

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年5月24日 (24.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/090944 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 8/588 (2006.01) *F17D 1/16* (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/111267
- (22) 国际申请日: 2017年11月16日 (16.11.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201611039541.0 2016年11月21日 (21.11.2016) CN
- (71) 申请人: 中国科学院化学研究所 (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。
- (72) 发明人: 阳明书 (YANG, Mingshu); 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。 丁艳芬 (DING, Yanfen); 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。 王峰 (WANG, Feng); 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。 陈娟 (CHEN, Juan); 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。 高冲 (GAO, Chong); 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。 张世民 (ZHANG, Shimin); 中国北京市海淀区中关村北一街2号, Beijing 100190 (CN)。
- (74) 代理人: 北京知元同创知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING ORIGINTELLIGENCE IP LAW FIRM); 中国北京市海淀区上地三街9号嘉华大厦E座1004室刘元霞, Beijing 100085 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: STABLE EMULSION OF NANOMETRE VISCOSITY-REDUCING POUR POINT DEPRESSANT, PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 纳米降粘降凝剂稳定乳液及其制备方法和用途

(57) Abstract: Provided are a stable emulsion of a nanometre viscosity-reducing pour point depressant, a preparation method therefor and the use thereof. The emulsion comprises the following components: (a) a nanometre viscosity-reducing pour point depressant composition or a nanometre viscosity-reducing pour point depressant masterbatch for a crude oil, wherein the nanometre viscosity-reducing pour point depressant composition comprises the following components: (i) an organic macromolecular pour point depressant and (ii) an inorganic nanometre pour point depressant, and the nanometre viscosity-reducing pour point depressant masterbatch for a crude oil is solid particles prepared by melt-blending the above-mentioned nanometre viscosity-reducing pour point depressant composition, optionally a coupling agent and macromolecular processing aids; (b) a water-immiscible organic solvent or a mixture thereof; and (c) a water-soluble organic solvent or a mixture thereof. The stable emulsion has a low condensation point and a high concentration, is used as a pour point depressant for a wax-containing crude oil, and significantly reduces the viscosity, condensation point and yield stress of the crude oil.

(57) 摘要: 一种纳米降粘降凝剂稳定乳液及其制备方法和用途, 所述乳液包括以下组分: (a) 一种纳米降粘降凝剂组合物或者一种原油用纳米降粘降凝剂母粒; 其中, 所述纳米降粘降凝剂组合物包括以下组分: (i) 有机高分子降凝剂, 和 (ii) 无机纳米降凝剂; 所述原油用纳米降粘降凝剂母粒为由上述的纳米降粘降凝剂组合物、任选地偶联剂和高分子加工助剂通过熔融共混制备的固体颗粒; (b) 与水不互溶的有机溶剂或其混合物; (c) 可溶于水的有机溶剂或其混合物。所述稳定乳液凝点低, 浓度高, 用作含蜡原油降凝剂, 明显降低原油粘度、凝点及屈服应力。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

纳米降粘降凝剂稳定乳液及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及有机化学、石油工业、采油及原油的管道输送技术领域，具体涉及一种原油用纳米降粘降凝剂稳定乳液及其制备方法和用途。

背景技术

原油是由石蜡、胶质、沥青质、芳香烃以及轻烃等组成的复杂混合体系，其中石蜡组分是影响含蜡原油流动性的主要因素。在较高温度下，石蜡溶解在液态原油中，具有较好的流动性；随着温度降低，蜡逐渐结晶析出，蜡晶间通过交联形成三维网络结构，原油胶凝而失去流动性，给石油的开采和输送带来很大困难。传统上对这类原油均采用逐站加热输送，但是这种方法设备投资较大，燃料和动力消耗较高，对环境污染大，而且管线有“凝管”的危险，难以达到高效安全输送的目的。

向原油中添加化学降凝剂是实现原油低温或常温输送的最简便和最有效的方法。良好的化学降凝剂不但可以降低原油的凝点，而且可以降低原油的粘度。其基本降凝机理是：改变石蜡在原油冷却过程中析出的蜡晶形态，抑制蜡晶在原油中形成三维网状结构，产生降凝降粘效果，改善原油的低温流动性，从而达到含蜡原油在低温或常温下输送的目的。降凝剂通过晶核作用、共晶作用和吸附作用实现降凝目的。

最早的有机降凝剂始于 1930 年的美国专利 US 1815022，该专利公开的氯化石蜡和萘缩合产物（商品名 Paraflo），至今仍应用在润滑油中；美国专利 US 3048479 首次公开了乙烯-醋酸乙烯酯共聚物用作原油降凝剂。后来的降凝剂大多在此基础上进行改进，如改变共聚物成分、引入第三共聚物单元、多组分复配等等。US 4160459 公开了一种乙烯-醋酸乙烯-丙烯酸酯三元共聚物原油降凝剂。CN201110004024.0 公开了一种原油降粘降凝剂组合物及其制备方法和应用，主要用乙烯-醋酸乙烯共聚物与有机改性粘土制备得到纳米降凝剂颗粒。CN200910243238.6 公开了一种原油降粘降凝剂组合物，它由粘土、有机降凝剂、分散介质组成，粘土和有机降凝剂的重量比为 1:0 到 1:5，分散介质占总重量比的 1% ~ 99%。

在前述公开的降凝剂组合物中，存在以下几方面的问题：（1）有些降凝剂组合物是不同共聚物的混合物，它们在有机溶剂或混合溶剂中溶解度不同，会有不完全溶解现象，配制的

降凝剂组合物溶液存放一段时间后出现分相，稳定性差，因此，很难得到商业上要求的稳定溶液；（2）因溶解度的问题，常温使用的聚合物降凝剂溶液浓度低于 5wt%，若增加浓度，则导致降凝剂溶液粘度增大，给降凝剂的现场应用带来困难；（3）降凝剂溶液凝固点高，不宜在气温低的地区使用。

在工程上解决上述降凝剂存在的缺陷，一般可以在降凝剂溶液储罐中添加搅拌装置，解决降凝剂溶液分相问题，或给储罐加热，避免降凝剂溶液凝固；对于多组分降凝剂，采用多条注入管线注入降凝剂；在这些解决方法中，都必须增加设备和能耗，给生产的管理带来困难，导致成本增加。但对于原油海上平台来说，增加设备是非常困难的。

发明内容

为了克服现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种具有更好降凝降粘效果的纳米降粘降凝剂乳液，该乳液能够长期稳定储存、凝固点低且降凝剂浓度高，特别适合于低温环境下原油的使用，而且使用时无需额外增加设备，经济实用、便于推广。

本发明提供了一种纳米降粘降凝剂乳液，其包括以下组分：

（a）一种纳米降粘降凝剂组合物或者一种原油用纳米降粘降凝剂母粒；其中，所述纳米降粘降凝剂组合物包括以下组分：（i）有机高分子降凝剂，和（ii）无机纳米降凝剂；所述原油用纳米降粘降凝剂母粒为由上述的纳米降粘降凝剂组合物、任选地偶联剂以及任选地高分子加工助剂通过熔融共混制备的固体颗粒；

（b）与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

（c）可溶于水的有机溶剂或其混合物。

根据本发明，所述乳液中还包括（d）至少一种表面活性剂，所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂。

根据本发明，所述乳液中还包括（e）至少一种乳液稳定剂。

根据本发明，所述乳液中还包括（f）水和/或至少一种与组分（c）相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

根据本发明，所述纳米降粘降凝剂组合物中进一步包括组分（iii）接枝聚合物。

根据本发明，所述乳液中至少包括：

（a）5-70 重量份的上述的纳米降凝剂组合物，或者 5-70 重量份的上述的原油用纳米降粘降凝剂母粒；

（b）0-60 重量份且不为 0 的与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

(c) 0-50 重量份且不为 0 的可溶于水的有机溶剂或其混合物;

(d) 0-10 重量份且不为 0 的至少一种表面活性剂, 所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂;

(e) 0-2 重量份的至少一种乳液稳定剂; 和

(f) 0-100 重量份的水和/或至少一种与组分 (c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

本发明中, 所述乳液以稳定形式存在, 具体而言, 所述乳液在 0-60℃ 下贮存至少 7 天仍没有分相现象发生。

根据本发明, 所述 (i) 有机高分子降凝剂选自乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯-丙烯酸酯三元共聚物、乙烯-醋酸乙烯-聚醚基乙烯三元共聚物、马来酸酐-甲基丙烯酸酯-醋酸乙烯三元共聚物、马来酸酐-丙烯酸酯-醋酸乙烯三元共聚物、聚丙烯酸高碳醇酯、苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸酯三元共聚物中的一种或任意组合。

根据本发明, 所述 (ii) 无机纳米降凝剂选自未改性或经表面改性的下述物质中的一种或任意组合: 二氧化硅、二氧化钛、碳酸钙、滑石粉、蒙皂石族黏土等。

根据本发明, 所述 (iii) 接枝聚合物选自马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝聚苯乙烯、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物、依康酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、依康酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物等等中的一种或它们的任意组合。

根据本发明, 以有机高分子降凝剂和接枝聚合物的重量和计, 接枝聚合物占大于等于 0 至小于等于 60 重量%, 优选地, 1~55 重量%, 还优选地, 5~50 重量%, 更优选地, 10~35 重量%。

根据本发明, 形成所述母粒的纳米降粘降凝剂组合物中, 无机纳米降凝剂与有机高分子降凝剂的质量比例为 1:0.05 ~ 0.05:1, 优选地, 为 1:0.1 ~ 0.1:1。

根据本发明, 所述母粒中, 偶联剂占所述母粒总重量的 0 ~ 3 重量%, 高分子加工助剂占所述母粒总重量的 0 ~ 10 重量%。

根据本发明, 所述偶联剂是硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂或它们的组合。

本发明进一步提供了一种上述的纳米降粘降凝剂乳液的制备方法, 所述方法包括以下步骤:

步骤 1: 配制溶液 A 或溶液 B 的一种, 配制分散液 A;

其中, 配制溶液 A 包括: 用组分 (b) 和 (i) 有机高分子降凝剂混合, 配制成溶液 A; 所述组分 (b) 为与水不互溶的有机溶剂或其混合物;

配制分散液 A 包括: 用组分 (c) 和 (ii) 无机纳米降凝剂混合, 配制成分散液 A; 所述

组分 (c) 为可溶于水的有机溶剂或其混合物;

配制溶液 B 包括: 用组分 (b) 和上述的原油用纳米降粘降凝剂母粒混合, 配制成溶液 B; 所述组分 (b) 为与水不互溶的有机溶剂或其混合物;

步骤 2: 混合溶液 A 和分散液 A, 或者混合溶液 B 和分散液 A, 或者混合溶液 B 和组分 (c), 所述组分 (c) 为可溶于水的有机溶剂或其混合物; 得到本发明的纳米降粘降凝剂乳液。

根据本发明, 所述方法进一步包括:

步骤 3: 将组分 (d) 分散在组分 (f) 中, 得到表面活性剂溶液; 所述组分 (d) 为至少一种表面活性剂, 所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂; 所述组分 (f) 为水和/或至少一种与组分 (c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂;

步骤 4: 将步骤 1 的溶液 A、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合, 或将步骤 1 的溶液 B、组分 (c) 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合, 或将步骤 1 的溶液 B、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合, 得到本发明的纳米降粘降凝剂乳液。

根据本发明, 所述步骤 4 进一步优选为: 将步骤 1 的溶液 A、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合, 或将步骤 1 的溶液 B、组分 (c) 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合, 或将步骤 1 的溶液 B、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合; 然后加入组分 (e), 任选地进一步加入组分 (f), 得到本发明的纳米降凝剂乳液; 其中, 组分 (e) 为乳液稳定剂, 组分 (f) 为水和/或至少一种与组分 (c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

根据本发明, 所述配制溶液 A 进一步优选为: 用所述组分 (b) 和 (i) 有机高分子降凝剂及 (iii) 接枝聚合物混合, 配制成溶液 A。

根据本发明, 配制溶液 A 中, 将 10-70 重量份的 (i) 有机高分子降凝剂溶解在 10-60 重量份的组分 (b) 中, 得到溶液 A。

根据本发明, 配制溶液 A 中, 将 10-70 重量份的 (i) 有机高分子降凝剂和 (iii) 接枝聚合物溶解在 10-60 重量份的组分 (b) 中, 得到溶液 A。优选地, 以有机高分子降凝剂和接枝聚合物的重量和计, 接枝聚合物占大于等于 0 至小于等于 60 重量%, 优选地, 1~55 重量%, 还优选地, 5~50 重量%, 更优选地, 10~35 重量%。

根据本发明, 配制分散液 A 中, 将 5-70 重量份的 (ii) 无机纳米降凝剂分散在 5-60 份的组分 (c) 中, 得到分散液 A。

根据本发明, 配制溶液 B 中, 将 5-70 重量份的原油用纳米降粘降凝剂母粒溶解在 5-60 重量份的组分 (b) 中, 得到溶液 B。

根据本发明，步骤3中，将0.1-10重量份的组分(d)分散在组分(f)中，得到表面活性剂溶液。

根据本发明，步骤4中，将步骤1的溶液A、步骤1的分散液A与步骤3的表面活性剂溶液混合，或将步骤1的溶液B、组分(c)与步骤3的表面活性剂溶液混合，或将步骤1的溶液B、步骤1的分散液A与步骤3的表面活性剂溶液混合；加入0-3重量份的组分(e)，进一步加入0-30重量份的组分(f)，得到本发明的纳米降凝剂乳液。

本发明进一步提供上述的纳米降粘降凝剂乳液的第二种制备方法，所述方法采用一锅法，包括以下步骤：将上述乳液中的组分(a)-(c)加入至反应釜中，加热搅拌得到本发明的纳米降粘降凝剂乳液。

根据本发明，所述方法优选包括以下步骤：将上述乳液中的组分(a)-(f)加入至反应釜中，加热搅拌得到本发明的纳米降粘降凝剂乳液。

根据本发明，上述一锅法中，1-50%（重量）的(i)有机高分子降凝剂和任选地(iii)接枝聚合物；1-50%（重量）的(ii)无机纳米降凝剂；1-80%（重量）的组分(b)；1-80%（重量）的组分(c)；0.1-10%（重量）的组分(d)；0.1-3%（重量）的组分(e)和余量的组分(f)，加入反应釜中，加热搅拌制备得到纳米降凝剂乳液；或

1-50%（重量）的原油用纳米降粘降凝剂母粒；1-80%（重量）的组分(b)；1-80%（重量）的组分(c)；0.1-10%（重量）的组分(d)；0.1-3%（重量）的组分(e)和余量的组分(f)，加入反应釜中，加热搅拌制备得到纳米降凝剂乳液。

本发明还提供一种加剂原油，所述加剂原油包含原油和上述的纳米降粘降凝剂乳液，其中，纳米降粘降凝剂乳液的添加量为10-50000ppm。

本发明还提供上述的纳米降粘降凝剂乳液的用途，其用于原油，特别是用作含蜡原油的降粘降凝剂和/或蜡晶抑制剂。

本发明的有益效果：

本发明提供了一种含有纳米降粘降凝剂组合物或原油用纳米降粘降凝剂母粒的纳米降粘降凝剂乳液，该乳液对原油的降凝降粘效果更优，且能够长期稳定储存、凝固点低、降凝剂浓度高，特别适合于低温环境下管输原油的使用，而且使用时无需额外增加设备，经济实用、便于推广。在优选方案中，所述组合物或母粒中，除了含有有机高分子降凝剂和无机纳米降凝剂外，还可以进一步加入接枝聚合物，得到一种纳米杂化共混物，基于该共混物的稳定乳液的凝点低，浓度高，用作含蜡原油降凝剂，明显降低原油粘度、凝点及屈服应力等。

具体实施方式

如前所述，本发明公开了一种纳米降粘降凝剂乳液，在本发明的一个优选实施方式中，所述乳液中使用的原油用纳米降粘降凝剂母粒可以是 CN201110004024.0 中公开的母粒，所述原油纳米降粘降凝剂母粒是由上述的纳米降凝剂组合物、偶联剂和高分子加工助剂通过熔融共混制备的固体颗粒，具体制备方案见 CN201110004024.0。所述偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂或它们的组合，所述高分子加工助剂包括抗氧剂和/或润滑剂等等。

进一步优选地，所述组合物或母粒中，除了含有有机高分子降凝剂和无机纳米降凝剂外，还含有接枝聚合物，得到一种纳米杂化共混物。在一个优选的实施方式中，所述接枝聚合物选自马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝聚苯乙烯、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物、依康酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、依康酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物等等中的一种或它们的任意组合。研究发现，接枝聚合物作为有机高分子降凝剂和无机纳米降凝剂之间的桥梁，增加有机高分子降凝剂与无机纳米降凝剂中的纳米粒子的相互作用，使无机纳米降凝剂对原油的降凝降粘效果更佳，而且接枝聚合物在原油中既与饱和烷烃具有较好的相容性，又与原油胶质、沥青质的相容性好，也起到降粘降凝作用。本发明人通过一系列试验，发现由于接枝聚合物、无机纳米降凝剂和有机高分子降凝剂的协同作用，极大地增强了降粘降凝能力，对原油有显著的降粘降凝效果，还惊喜地发现，由于接枝聚合物与原油各组分的相容性好，与无机纳米降凝剂也能很好地结合，因此，无机纳米降凝剂能更紧密地吸附在原油中的蜡晶表面，从而使低温原油的内部结构更加稳定，能更好地发挥其在原油低温贮存方面的重要作用，试验结果表明，加剂原油低温储存 3~6 个月后，凝点、粘度回升幅度低，触变时间长，发生胶凝时模量低。进一步研究发现，当所述接枝聚合物按以下量引入时，即以有机高分子降凝剂和接枝聚合物的重量和计，接枝聚合物占大于等于 0 至小于等于 60 重量%，优选地，1~55 重量%，还优选地，5~50 重量%，更优选地，10~35 重量%，可以最大限度地实现上述协同作用，达到上述效果。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述无机纳米降凝剂选自未改性或经表面改性的下述物质中的一种或任意组合：二氧化硅、二氧化钛、碳酸钙、滑石粉、蒙皂石族黏土等。其中，所述的蒙皂石族黏土选自蒙脱石、锂蒙脱石、绿脱石和皂石所组成的组中的至少一种；所述蒙皂石族黏土可进一步经过有机阳离子化合物改性和/或偶联剂处理。所述的有机阳离子化合物选自带有长碳链的有机铵盐和/或有机磷盐；所述的有机铵盐选自十二烷基三甲基铵、十四烷基三甲基铵、十六烷基三甲基铵、十八烷基三甲基铵、氯化椰油基三甲基铵、氯化牛油基三甲基铵、十六烷基二甲基苄基铵、十八烷基三甲基苄基铵、二十烷基三甲基铵、二十

二烷基三甲基铵、双羧乙基十六烷基甲基铵、双羧乙基十八烷基甲基铵、双十二烷基二甲基铵、双十六烷基二甲基铵、双氢化椰油基二甲基铵、双十八烷基二甲基铵、双氢化牛油基二甲基铵、十八烷基十六烷基二甲基铵的氯化物、溴化物、硫酸盐、硝酸盐或醋酸盐中的一种或任意多种的组合；所述的有机磷盐选自十六烷基三甲基磷和/或十八烷基三甲基磷的氯化物、溴化物、硫酸盐、硝酸盐或醋酸盐中的一种或它们的任意组合。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述乳液包括如下组分：

(a) 5-70 重量份的上述的纳米降凝剂组合物，或者 5-70 重量份的上述的原油用纳米降凝剂母粒；

(b) 0-60 重量份且不为 0 的与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

(c) 0-50 重量份且不为 0 的可溶于水的有机溶剂或其混合物；

(d) 0-10 重量份且不为 0 的至少一种表面活性剂，所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂；

(e) 0-2 重量份的至少一种乳液稳定剂；和

(f) 0-100 重量份的水和/或至少一种与组分 (c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

其中，与水不互溶的有机溶剂或其混合物中的有机溶剂选自甲苯、二甲苯、溶剂油、柴油等。

其中，可溶于水的有机溶剂或有机溶剂的混合物中的有机溶剂选自酮类、醇类、二醇类、聚二醇醚类、三醇类；具体如甲乙酮、甲醇、戊醇、乙二醇、丙二醇、丙三醇、异丙醇等。

其中，所述表面活性剂选自季铵盐类表面活性剂、硫酸酯盐类表面活性剂、磺酸盐类表面活性剂、失水山梨醇脂肪酸酯类（司盘）表面活性剂、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类（吐温）表面活性剂、羧酸盐类表面活性剂等等。

其中，所述乳液稳定剂选自甲基纤维素、卵磷脂、胆甾甾等等。本发明中之所以加乳液稳定剂，是为了保持乳液稳定，阻止其发生分相。

其中，所述与组分 (C) 不同的与水互溶的有机溶剂选自四氢呋喃、酰胺类、二胺类等。

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外，应理解，在阅读了本发明所记载的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本发明所限定的范围。

实施例 1

1. 将 50g 乙烯醋酸乙烯共聚物 (EVA)、30g 马来酸酐接枝-乙烯醋酸乙烯共聚物 (MAH-g-EVA) 加入到反应釜中, 加入 160g 甲苯溶剂, 在 75℃加热搅拌处理 2-3 小时, 得到溶液 A;
2. 将 40g 十六烷基三甲基溴化铵改性的蒙脱石加入到反应釜中, 加入乙二醇和丙二醇的混合溶剂 100g, 在 75℃加热搅拌处理 2 小时, 得到分散液 A;
3. 将 8g 非离子表面活性剂 (司盘 60) 溶解在 12g 水中, 在 60℃机械搅拌 30min, 得到表面活性剂溶液;
4. 将上述的溶液 A、分散液 A 和表面活性剂溶液混合, 在 75℃机械搅拌处理 30min, 得到混合溶液;
5. 将步骤 4 的混合溶液冷却至室温, 得到降凝剂浓度为 30wt% 的纳米降粘降凝剂乳液。该乳液分别在 28℃和 50℃存放一周后, 均没有发生分相。

实施例 2

将 50g 乙烯醋酸乙烯共聚物 (EVA)、30g 马来酸酐接枝-乙烯醋酸乙烯共聚物 (MAH-g-EVA)、40g 二十二烷基三甲基溴化铵改性的蒙脱石加入到反应釜中, 然后加入二甲苯 136g、丙三醇 80g、甲乙酮 80g 和水 40g, 再加入表面活性剂十二烷基硫酸钠 12g 和非离子表面活性剂 12g (司盘 60), 升温至 75℃, 机械搅拌 6 小时, 得到降凝剂浓度为 25wt% 的纳米降粘降凝剂乳液。

该乳液分别在 28℃和 50℃存放一周后, 均没有发生分相。

实施例 3

纳米降凝剂颗粒制备

常温下先将 1000g 十八烷基三甲基氯化铵改性蒙脱石、1000g EVA、20g 硅烷偶联剂 γ -胺丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、5g 抗氧化剂 1098 先在高速混合机中预混合, 然后在 160~190℃下通过单螺杆挤出机熔融共混挤出造粒, 得到原油用纳米降粘降凝剂颗粒。

将 25g 上述的纳米降粘降凝剂颗粒, 45g 甲苯/二甲苯混合溶剂, 20g 戊醇/乙二醇, 5g 水, 5g 非离子表面活性剂 (司盘 85) 放入反应器中, 在 75℃、机械搅拌处理 4-6 小时, 得到降凝剂浓度为 25wt% 的纳米降凝剂乳液。

该乳液分别在 28℃和 50℃存放一周后, 均没有发生分相。

实施例 4

将 16gEVA、20g 双二十二烷基二甲基氯化铵改性蒙脱石、6g 表面活性剂吐温 20、1g 羧甲基纤维素、2g 十二烷基磺酸钠、50g 甲苯/二甲苯混合溶剂、85g 乙二醇/甲醇混合溶剂加入

到反应容器中，在 75℃、机械搅拌处理 4-6 小时，得到降凝剂浓度为 20wt% 的纳米降粘降凝剂乳液。

对比例 1

将 5g 实施例 3 中制备的纳米降粘降凝剂颗粒、95g 二甲苯加入到反应容器中，在 75℃、机械搅拌处理 4-6 小时，得到降凝剂浓度为 5wt% 的纳米降凝剂溶液。

对比例 2

将 2gEVA、1g 马来酸酐接枝 EVA、2g 十八烷基三甲基溴化铵改性蒙脱石、95g 甲苯加入到反应容器中，在 75℃、机械搅拌处理 4-6 小时，得到降凝剂浓度为 5wt% 的纳米降凝剂溶液。

表 1 纳米降凝剂乳液和纳米降凝剂溶液性质

实施例或对比例	纳米降凝剂浓度, wt%	凝固点, ℃	0-60℃静置7天后
对比例1	5	10	分相, 有沉淀
对比例2	5	11	分相, 有沉淀
实施例1	30	2	不分相, 稳定乳液
实施例2	25	3	不分相, 稳定乳液
实施例3	25	1	不分相, 稳定乳液
实施例4	20	-3	不分相, 稳定乳液

从表 1 可见，本发明的纳米降粘降凝剂乳液相比于现有的降凝剂溶液，降凝剂的浓度显著提高，凝固点降低，且能长期稳定存在。

实施例 5

将实施例 1-4 和对比例 1-2 中得到的纳米降粘降凝剂乳液或溶液，按 100ppm 纳米降凝剂比例分别加入到南海原油中，性能的测定结果列于表 2 中。

表 2 纳米降凝剂乳液对原油流动性的影响

纳米降粘降凝剂乳液或溶液	南海原油凝点 (℃)	添加乳液或溶液后凝点 (℃)	添加乳液或溶液后粘度降幅 (%)	添加乳液或溶液后在 15℃的屈服降低 (%)
实施例1	32	15.5	93.1	88.3
实施例2	32	15	95.2	86.2
实施例3	32	16.5	92.3	87.5
实施例4	32	16	91.5	85.5
对比例1	32	18.5	85.4	83.5
对比例2	32	18	86.1	84.7

从表 2 可见，本发明的纳米降粘降凝剂乳液加入原油后，相比于现有技术，具有更优的后凝点、粘度降幅和屈服性能。

以上，对本发明的实施方式进行了说明。但是，本发明不限定于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

1. 一种纳米降粘降凝剂乳液，其特征在于，所述乳液包括以下组分：

(a) 一种纳米降粘降凝剂组合物或者一种原油用纳米降粘降凝剂母粒；其中，所述纳米降粘降凝剂组合物包括以下组分：(i) 有机高分子降凝剂，和(ii) 无机纳米降凝剂；所述原油用纳米降粘降凝剂母粒为由上述的纳米降粘降凝剂组合物、任选地偶联剂以及任选地高分子加工助剂通过熔融共混制备的固体颗粒；

(b) 与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

(c) 可溶于水的有机溶剂或其混合物。

2. 根据权利要求1所述的纳米降粘降凝剂乳液，其特征在于，所述乳液中还包括(d) 至少一种表面活性剂，所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂。

优选地，所述乳液中还包括(e) 至少一种乳液稳定剂。

优选地，所述乳液中还包括(f) 水和/或至少一种与组分(c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

优选地，所述纳米降粘降凝剂组合物中进一步包括组分(iii) 接枝聚合物。

3. 根据权利要求1或2所述的纳米降粘降凝剂乳液，其特征在于，所述乳液中至少包括：

(a) 5-70 重量份的上述的纳米降凝剂组合物，或者 5-70 重量份的上述的原油用纳米降粘降凝剂母粒；

(b) 0-60 重量份且不为 0 的与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

(c) 0-50 重量份且不为 0 的可溶于水的有机溶剂或其混合物；

(d) 0-10 重量份且不为 0 的至少一种表面活性剂，所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂；

(e) 0-2 重量份的至少一种乳液稳定剂；和

(f) 0-100 重量份的水和/或至少一种与组分(c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的纳米降粘降凝剂乳液，其特征在于，所述(i) 有机高分子降凝剂选自乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯-丙烯酸酯三元共聚物、乙烯-醋酸乙烯-聚醚基乙烯三元共聚物、马来酸酐-甲基丙烯酸酯-醋酸乙烯三元共聚物、马来酸酐-丙烯酸酯-醋酸乙烯三元共聚物、聚丙烯酸高碳醇酯、苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸酯三元共聚物中的一种或任意组合。

优选地，所述(ii)无机纳米降凝剂选自未改性或经表面改性的下述物质中的一种或任意组合：二氧化硅、二氧化钛、碳酸钙、滑石粉、蒙皂石族黏土等。

优选地，所述(iii)接枝聚合物选自马来酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、马来酸酐接枝聚苯乙烯、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物、依康酸酐接枝乙烯-醋酸乙烯共聚物、依康酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物等等中的一种或它们的任意组合。

优选地，以有机高分子降凝剂和接枝聚合物的重量和计，接枝聚合物占大于等于0至小于等于60重量%，优选地，1~55重量%，还优选地，5~50重量%，更优选地，10~35重量%。

优选地，所述母粒的纳米降粘降凝剂组合物中，无机纳米降凝剂与有机高分子降凝剂的质量比例为1:0.05 ~ 0.05:1，优选地，为1:0.1 ~ 0.1:1。

5. 权利要求1-4任一项所述纳米降粘降凝剂乳液的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

步骤1：配制溶液A或溶液B的一种，配制分散液A；

其中，配制溶液A包括：用组分(b)和(i)有机高分子降凝剂混合，配制成溶液A；所述组分(b)为与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

配制分散液A包括：用组分(c)和(ii)无机纳米降凝剂混合，配成分散液A；所述组分(c)为可溶于水的有机溶剂或其混合物；

配制溶液B包括：用组分(b)和上述的原油用纳米降粘降凝剂母粒混合，配制成溶液B；所述组分(b)为与水不互溶的有机溶剂或其混合物；

步骤2：混合溶液A和分散液A，或者混合溶液B和分散液A，或者混合溶液B和组分(c)，所述组分(c)为可溶于水的有机溶剂或其混合物；得到所述的纳米降粘降凝剂乳液。

6. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述方法进一步包括：

步骤3：将组分(d)分散在组分(f)中，得到表面活性剂溶液；所述组分(d)为至少一种表面活性剂，所述表面活性剂包括阳离子表面活性剂和/或阴离子表面活性剂和/或非离子表面活性剂和/或两亲离子表面活性剂；所述组分(f)为水和/或至少一种与组分(c)相同或不同的与水互溶的有机溶剂；

步骤4：将步骤1的溶液A、步骤1的分散液A与步骤3的表面活性剂溶液混合，或将步骤1的溶液B、组分(c)与步骤3的表面活性剂溶液混合，或将步骤1的溶液B、步骤1的分散液A与步骤3的表面活性剂溶液混合，得到所述的纳米降粘降凝剂乳液。

优选地，所述步骤4进一步优选为：将步骤1的溶液A、步骤1的分散液A与步骤3的表面活性剂溶液混合，或将步骤1的溶液B、组分(c)与步骤3的表面活性剂溶液混合，或

将步骤 1 的溶液 B、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合；然后加入组分 (e)，任选地进一步加入组分 (f)，得到所述的纳米降凝剂乳液；其中，组分 (e) 为乳液稳定剂，组分 (f) 为水和/或至少一种与组分 (c) 相同或不同的与水互溶的有机溶剂。

优选地，所述配制溶液 A 为：用所述组分 (b) 和 (i) 有机高分子降凝剂及 (iii) 接枝聚合物混合，配制成溶液 A。

优选地，配制溶液 A 中，将 10-70 重量份的 (i) 有机高分子降凝剂溶解在 10-60 重量份的组分 (b) 中，得到溶液 A。

优选地，配制溶液 A 中，将 10-70 重量份的 (i) 有机高分子降凝剂和 (iii) 接枝聚合物溶解在 10-60 重量份的组分 (b) 中，得到溶液 A。优选地，以有机高分子降凝剂和接枝聚合物的重量和计，接枝聚合物占大于等于 0 至小于等于 60 重量%，优选地，1~55 重量%，还优选地，5~50 重量%，更优选地，10~35 重量%。

优选地，配制分散液 A 中，将 5-70 重量份的 (ii) 无机纳米降凝剂分散在 5-60 份的组分 (c) 中，得到分散液 A。

优选地，配制溶液 B 中，将 5-70 重量份的原油用纳米降粘降凝剂母粒溶解在 5-60 重量份的组分 (b) 中，得到溶液 B。

优选地，步骤 3 中，将 0.1-10 重量份的组分 (d) 分散在组分 (f) 中，得到表面活性剂溶液。

优选地，步骤 4 中，将步骤 1 的溶液 A、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合，或将步骤 1 的溶液 B、组分 (c) 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合，或将步骤 1 的溶液 B、步骤 1 的分散液 A 与步骤 3 的表面活性剂溶液混合；加入 0-3 重量份的组分 (e)，进一步加入 0-30 重量份的组分 (f)，得到所述的纳米降凝剂乳液。

7. 权利要求 1-4 任一项所述纳米降粘降凝剂乳液的制备方法，其特征在于，所述方法采用一锅法，包括以下步骤：将上述乳液中的组分 (a) - (c) 加入至反应釜中，加热搅拌得到所述的纳米降粘降凝剂乳液。

优选地，所述方法包括以下步骤：将上述乳液中的组分 (a) - (f) 加入至反应釜中，加热搅拌得到所述的纳米降粘降凝剂乳液。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，上述一锅法中，1-50% (重量) 的 (i) 有机高分子降凝剂和任选地 (iii) 接枝聚合物；1-50% (重量) 的 (ii) 无机纳米降凝剂；1-80% (重量) 的组分 (b)；1-80% (重量) 的组分 (c)；0.1-10% (重量) 的组分 (d)；0.1-3% (重量) 的组分 (e) 和余量的组分 (f)，加入反应釜中，加热搅拌制备得到纳米降凝剂乳液；

或

1-50% (重量) 的原油用纳米降粘降凝剂母粒; 1-80% (重量) 的组分 (b); 1-80% (重量) 的组分 (c); 0.1-10% (重量) 的组分 (d); 0.1-3% (重量) 的组分 (e) 和余量的组分 (f), 加入反应釜中, 加热搅拌制备得到纳米降凝剂乳液。

9. 一种加剂原油, 其特征在于, 所述加剂原油包含原油和权利要求 1-4 任一项所述的纳米降粘降凝剂乳液, 其中, 纳米降粘降凝剂乳液的添加量为 10-50000ppm。

10. 权利要求 1-4 任一项所述纳米降粘降凝剂乳液的用途, 其特征在于, 所述乳液用于原油, 特别是用作含蜡原油的降粘降凝剂和/或蜡晶抑制剂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/111267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 8/588 (2006.01) i; C09K 8/524 (2006.01) i; F17D 1/16 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 8/-; F17D 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 原油, 石油, 降凝, 降粘, 流变助剂, 纳米, 乳液, 高分子, 聚合物, 无机, 溶剂, 接枝聚合物, oil, petroleum, pour point depressant?, thin+, flow improver?, nano+, emulsion, polymer?, inorganic, solvent, graft polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102127409 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 20 July 2011 (20.07.2011), description, paragraphs 0023-0053	1
Y	CN 102127409 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 20 July 2011 (20.07.2011), description, paragraphs 0023-0053	2-10
Y	CN 101107308 A (NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA), 16 January 2008 (16.01.2008), description, page 4, line 18 to page 5, line 22	2-10
A	WO 2012170835 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC. et al.), 13 December 2012 (13.12.2012), description, paragraphs 0027-0053	1-10
A	WO 2013076424 A1 (UNIVERSITE DU SUD TOULON-VAR), 30 May 2013 (30.05.2013), description, page 4, line 9 to page 5, line 22	1-10
A	CN 105482798 A (KARAMAY XINKEAO PETROLEUM TECHNOLOGICAL CO., LTD.), 13 April 2016 (13.04.2016), description, paragraphs 0009-0016	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">17 January 2018</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">14 February 2018</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">WANG, Fuqiang</p> <p>Telephone No. (86-10) 010-61648236</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/111267

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103509541 A (CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION et al.), 15 January 2014 (15.01.2014), description, paragraphs 0003-0013	1-10
A	CN 102108292 A (PETROCHINA COMPANY LIMITED), 29 June 2011 (29.06.2011), description, paragraphs 0010-0030	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/111267

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102127409 A	20 July 2011	CN 102127409 B	23 January 2013
CN 101107308 A	16 January 2008	None	
WO 2012170835 A1	13 December 2012	EP 2718389 A1	16 April 2014
		US 2014110117 A1	24 April 2014
		CA 2838828 A1	13 December 2012
WO 2013076424 A1	30 May 2013	FR 2982872 A1	24 May 2013
		FR 2982871 A1	24 May 2013
CN 105482798 A	13 April 2016	None	
CN 103509541 A	15 January 2014	None	
CN 102108292 A	29 June 2011	WO 2011079508 A1	07 July 2011
		CN 102108292 B	27 March 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/111267

<p>A. 主题的分类</p> <p>C09K 8/588(2006.01)i; C09K 8/524(2006.01)i; F17D 1/16(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C09K8/-; F17D1/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI:原油, 石油, 降凝, 降粘, 流变助剂, 纳米, 乳液, 高分子, 聚合物, 无机, 溶剂, 接枝聚合物, oil, petroleum, pour point depressant?, thin+, flow improver?, nano+, emulsion, polymer?, inorganic, solvent, graft polymer</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 102127409 A (中国科学院化学研究所) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 说明书第0023-0053段</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102127409 A (中国科学院化学研究所) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 说明书第0023-0053段</td> <td>2-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101107308 A (加拿大国家研究委员会) 2008年 1月 16日 (2008 - 01 - 16) 说明书第4页第18行-第5页第22行</td> <td>2-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012170835 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC. 等) 2012年 12月 13日 (2012 - 12 - 13) 说明书第0027-0053段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013076424 A1 (UNIVERSITE DU SUD TOULON-VAR) 2013年 5月 30日 (2013 - 05 - 30) 说明书第4页第9行-第5页第22行</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105482798 A (克拉玛依新科澳石油天然气技术股份有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第0009-0016段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 102127409 A (中国科学院化学研究所) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 说明书第0023-0053段	1	Y	CN 102127409 A (中国科学院化学研究所) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 说明书第0023-0053段	2-10	Y	CN 101107308 A (加拿大国家研究委员会) 2008年 1月 16日 (2008 - 01 - 16) 说明书第4页第18行-第5页第22行	2-10	A	WO 2012170835 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC. 等) 2012年 12月 13日 (2012 - 12 - 13) 说明书第0027-0053段	1-10	A	WO 2013076424 A1 (UNIVERSITE DU SUD TOULON-VAR) 2013年 5月 30日 (2013 - 05 - 30) 说明书第4页第9行-第5页第22行	1-10	A	CN 105482798 A (克拉玛依新科澳石油天然气技术股份有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第0009-0016段	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 102127409 A (中国科学院化学研究所) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 说明书第0023-0053段	1																					
Y	CN 102127409 A (中国科学院化学研究所) 2011年 7月 20日 (2011 - 07 - 20) 说明书第0023-0053段	2-10																					
Y	CN 101107308 A (加拿大国家研究委员会) 2008年 1月 16日 (2008 - 01 - 16) 说明书第4页第18行-第5页第22行	2-10																					
A	WO 2012170835 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC. 等) 2012年 12月 13日 (2012 - 12 - 13) 说明书第0027-0053段	1-10																					
A	WO 2013076424 A1 (UNIVERSITE DU SUD TOULON-VAR) 2013年 5月 30日 (2013 - 05 - 30) 说明书第4页第9行-第5页第22行	1-10																					
A	CN 105482798 A (克拉玛依新科澳石油天然气技术股份有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13) 说明书第0009-0016段	1-10																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																							
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2018年 1月 17日	2018年 2月 14日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员																						
中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	王富强																						
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)010-61648236																						

C. 相关文件		
类型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103509541 A (中国石油化工股份有限公司等) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第0003-0013段	1-10
A	CN 102108292 A (中国石油天然气股份有限公司) 2011年 6月 29日 (2011 - 06 - 29) 说明书第0010-0030段	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/111267

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102127409	A	2011年 7月 20日	CN	102127409	B	2013年 1月 23日
CN	101107308	A	2008年 1月 16日	无			
WO	2012170835	A1	2012年 12月 13日	EP	2718389	A1	2014年 4月 16日
				US	2014110117	A1	2014年 4月 24日
				CA	2838828	A1	2012年 12月 13日
WO	2013076424	A1	2013年 5月 30日	FR	2982872	A1	2013年 5月 24日
				FR	2982871	A1	2013年 5月 24日
CN	105482798	A	2016年 4月 13日	无			
CN	103509541	A	2014年 1月 15日	无			
CN	102108292	A	2011年 6月 29日	WO	2011079508	A1	2011年 7月 7日
				CN	102108292	B	2013年 3月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)