

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202291785 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.09.08

(22) Дата подачи заявки
2021.01.15

(51) Int. Cl. C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 1/19 (2006.01)
C10L 1/196 (2006.01)
C10L 1/197 (2006.01)
C10L 1/198 (2006.01)
C10L 1/222 (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01)
C10L 1/236 (2006.01)
C10L 1/238 (2006.01)
C10L 1/2383 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБЫ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ В
НИЗКОСЕРНИСТЫХ ТОПЛИВНЫХ МАСЛАХ

(31) 20165086.8

(32) 2020.03.24

(33) EP

(86) PCT/EP2021/050783

(87) WO 2021/190793 2021.09.30

(71) Заявитель:

КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CN)

(72) Изобретатель:

Круль Маттиас, Мюллер Керстин,
Хаклэндер Симоне, Хуберт Оливер
(DE), Бурмистров Сергей, Абрамова
Людмила, Уткин Александр (RU)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к низкотемпературной присадке к топливному маслу, имеющему содержание серы менее 50 ч./млн, содержащей: i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (A) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином; ii) 5-100 мас.% маслорастворимого амина (B) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (A); и iii) 0,1-10 мас.ч. смолы (D), образованной по меньшей мере из одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона в расчете на количество амидо-аммонийной соли (A).

A1

202291785

202291785

A1

КОМПОЗИЦИИ И СПОСОБЫ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ В НИЗКОСЕРНИСТЫХ ТОПЛИВНЫХ МАСЛАХ

Минеральные масла и дистилляты минеральных масел, такие как газойль, дизельное топливо или топочное масло обычно содержат долю растворённых n-парафинов. При низких температурах твёрдые парафины выпадают в осадок при температуре помутнения («CP»). В ходе дальнейшего охлаждения пластинчатые кристаллы n-парафина образуют своего рода «карточный домик», из-за которого минеральное масло или дистиллят минерального масла перестают течь, хотя они все ещё преимущественно жидкие. В результате осаждения n-парафинов в интервале температур между температурой помутнения и температурой застывания («PP») текучесть, в частности, среднедистиллятных топлив значительно ухудшается; парафины забивают фильтры и вызывают неравномерность или полную остановку подачи топлива в топочные агрегаты. Аналогичные нарушения происходят и в случае светлого печного топлива.

В связи с уменьшением мировых запасов нефти и обсуждением последствий потребления ископаемого и минерального топлива, влияющих на окружающую среду, возрастает интерес к дополнительному использованию альтернативных источников энергии на основе возобновляемого сырья (биотоплива). В дополнение к традиционным эфирам жирных кислот в качестве биодизельного топлива первого поколения в последние несколько лет были разработаны различные методы производства синтетического топлива. Их можно использовать для производства парафиновых углеводородов, практически не содержащих ароматических соединений, особенно из отходов жиров и фракций остатков пищевой промышленности, рыболовства и скотобоен, а также из других фракций растительных масел, не предназначенных для пищевой промышленности. Такие синтетические топлива включают, например, гидроочищенные растительные масла (HVOs), которые могут быть получены путём гидродеоксигенации растительных масел необязательно с последующей изомеризацией сырых продуктов. Другим примером являются синтетические топлива, полученные с помощью синтеза Фишера-Тропша. Компоненты этого биотоплива второго поколения очень похожи на обычные компоненты средних дистиллятов на основе ископаемого сырья и поэтому могут заменить средние дистилляты на основе ископаемого сырья практически в любом соотношении компонентов смеси - независимо от качества конкретного топлива.

Как и в случае топливного масла ископаемого происхождения, при охлаждении такого синтетического топлива выпадают кристаллы парафина, которые также могут

забивать автомобильные фильтры и дозирующие устройства. Из-за высокой доли парафиновых компонентов вышеупомянутые синтетические топлива, а также их смеси со средними дистиллятами минерального или ископаемого происхождения, как правило, имеют худшие низкотемпературные характеристики, чем только средние дистилляты ископаемого происхождения. В контексте настоящего изобретения средние дистилляты минерального и ископаемого происхождения, биотопливо второго поколения и их смеси обобщённо называются топливным маслом.

Помимо традиционных методов устранения проблем с парафином (термических, механических или с помощью растворителей), которые связаны только с удалением уже образовавшихся осадков, был разработан ряд химических добавок (ингибиторов парафина), которые благодаря физическому взаимодействию с осаждающимися кристаллами парафина приводят к модификации их формы, размера и адгезионных свойств. Было установлено, что пригодными ингибиторами осаждения парафинов или присадками для улучшения текучести при низких температурах/присадками для улучшения текучести среднего дистиллята («MDFI») такого рода являются, в частности, полимеры, имеющие парафиноподобные структурные элементы, например, сополимеры этилена со сложными виниловыми эфирами и/или эфирами акриловой кислоты и, в частности, полимеры этилен-винилацетат («EVA») и их комбинации с гребневидными полимерами, имеющими длинные алкильные боковые цепи. Эти добавки действуют как дополнительные зародыши кристаллообразования и частично кристаллизуются вместе с парафинами. При этом образуются мелкие отдельные кристаллы, которые даже при дальнейшем понижении температуры проходят через фильтры в автомобилях и системах отопления или, по меньшей мере, образуют осадок на фильтре, проницаемый для жидкой части топливного масла, что обеспечивает бесперебойную работу. Топливное масло с добавлением присадок все ещё можно перекачивать и перерабатывать при температурах, которые часто более чем на 20°C ниже, чем в случае масел без присадок. Эффективность ингибиторов парафина обычно выражается в соответствии с европейским стандартом EN 116 косвенно посредством измерения точки закупорки холодного фильтра («CFPP») масел с присадками.

Одним из недостатков этих присадок, улучшающих хладотекучесть, является то, что модифицированные ими кристаллы парафина из-за их более высокой плотности по сравнению с жидкой частью топливного масла во всё большей степени оседают на дне сосуда в процессе хранения топлива. Это приводит к образованию однородной фазы с низким содержанием парафинов в верхней части сосуда и двухфазного слоя, богатого парафином, в нижней части. Поскольку как в автомобильных баках, так и в ёмкостях для

хранения или снабжения топливо обычно сливается немного выше дна сосуда, существует риск того, что высокая концентрация твёрдых парафинов приведёт к засорению фильтров и дозирующих устройств. Этот риск возрастает по мере того, как температура хранения становится ниже температуры осаждения парафинов, поскольку количество осаждённого парафина увеличивается с понижением температуры.

Дополнительное использование диспергаторов парафина или присадок, препятствующих осаждению парафина («WASAs»), может уменьшить указанные проблемы. Известны различные диспергаторы парафинов как мономерной, так и полимерной структуры. Примеры известных мономерных диспергаторов парафинов включают продукты реакции алкенилспиробислактонов с аминами, которые известны из EP-A-0413279.

Кроме того, в EP-A-0061894 описаны маслорастворимые соединения азота, например, продукты реакции фталевого ангидрида с аминами, которые используются в смеси с полимерами этилен-винилацетат.

Кроме того, в EP-A-0597278 описаны продукты реакции аминокислот с первичными или вторичными аминами.

В EP-A-0436151 описаны средние дистилляты минеральных масел с улучшенными низкотемпературными свойствами, которые включают продукт реакции сополимеров на основе малеинового ангидрида и α,β -ненасыщенных соединений с диалканаминами.

В EP-A-0283293 описаны сополимеры на основе алифатических олефинов и малеинового ангидрида, где сополимер должен иметь как сложноэфирные группы, так и амидные группы, каждая из которых содержит алкильную группу, имеющую по меньшей мере 10 атомов углерода. Кроме того, в нём раскрыты сополимеры, которые получены реакцией вторичного амина с полимером, содержащим группы ангидрида, с образованием амидных и аммонийных солей в равных долях из групп ангидрида.

В EP-A-0606055 описаны терполимеры на основе ангидридов α,β -ненасыщенных дикарбоновых кислот, α,β -ненасыщенных соединений и полиоксиалкиленовых эфиров низших ненасыщенных спиртов, а также их применение в качестве ингибиторов парафина для парафинистых нефтепродуктов. Кроме того, в EP-A-0688796 описаны сополимеры на основе α,β -ненасыщенных олефинов, содержащих по меньшей мере три атома углерода, и α,β -ненасыщенных ангидридов дикарбоновых кислот, в которых звенья ангидрида дикарбоновой кислоты превращены в имидные, амидные или аммонийные звенья с помощью полимераналогичных реакций с полиэфирами или алканаминами.

Документ WO 2008/113757 раскрывает смесь, содержащую

(а) 5 – 95 мас.% по меньшей мере одного органического соединения, способного

улучшить низкотемпературные характеристики текучести топлива, и

(b) 5 – 95 мас.% по меньшей мере одного амина общей формулы (I)



где R^1 представляет гидрокарбильный радикал с 6 - 40 атомами углерода, и может также содержать дополнительные первичные и/или вторичные и/или третичные аминогруппы, а R^2 обозначает гидрокарбильный радикал с 6 - 40 атомами углерода, причем R^1 и R^2 вместе могут также образовывать 5 - 7 членное кольцо, при этом сумма компонентов (a) и (b) составляет 100 мас.%.

В DE-2557793 описана среднестиллятная топливная композиция с улучшенными низкотемпературными свойствами текучести, содержащая

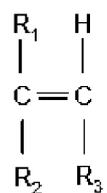
(1) около 0,005 - 0,10 мас.% (в расчете на общую массу топливной композиции) диалкилзамещённого вторичного амина, в котором каждая алкильная группа является линейной и имеет 8 - 30 атомов углерода,

(2) около 0,003 - 0,2 мас.% депрессантной присадки, понижающей температуру застывания, и

(3) около 0,025 - 0,50% аморфного петролатума, имеющего точку плавления в диапазоне около 25 - 60°C и среднечисленную молекулярную массу в диапазоне около 600 - 1100, который практически не содержит нормальных парафинов,

в котором депрессантная присадка состоит из

(A) маслорастворимый сополимер этилена, имеющий среднечисленную молекулярную массу в диапазоне около 1000 - 50000, который представляет сополимер 3 - 40 мольных частей этилена и 1 мольной части сомономера, а именно C_3 - C_{16} - α -моноолефина или ненасыщенного сложного эфира следующей формулы:



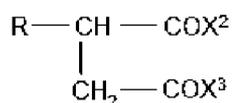
где

R_1 представляет водород или метильный радикал.

R_2 представляет $-OOCR_4$ или $-COOR_4$, в котором R_4 представляет водород или алкильную группу, содержащую 1 - 16 атомов углерода, и R_3 представляет водород или радикал $-OOR_4$; или

(B) хлорированный полиэтилен, имеющий среднечисленную молекулярную массу 1000 - 20000 и содержание хлора 4 – 35 мас.%; или

(C) гидрокарбил-замещённое производное янтарной кислоты формулы:



где R представляет алифатический гидрокарбильный радикал с прямой цепью, который имеет 0 или 1 олефиновую ненасыщенность и 14 - 40 атомов углерода и связан с сукцинильной группой у вторичного атома углерода, один из двух радикалов X² и X³ представляет -NY¹, в котором Y¹ обозначает алифатические гидрокарбильные группы, содержащие 14 - 40 атомов углерода, а другой из радикалов X² и X³ обозначает радикал формулы:



где

n равен 0 или 1, Y² и Y³ представляют водород или алифатические или оксиалифатические углеводороды, содержащие 1 - 30 атомов углерода, или вместе с азотом, с которым они связаны, представляют гетероциклическое кольцо, содержащее 5 - 7 членов, или

(D) гидрированный сополимер бутадиена и стирола.

В US-8287608 описана композиция, содержащая смесь по меньшей мере одного амина, имеющего по меньшей мере одну алициклическую группу, и по меньшей мере одной монокарбоновой кислоты или жирной кислоты, содержащей от восьми до 22 атомов углерода. Композиция связана с технической проблемой, состоящей в том, что коммерчески доступные жирные кислоты и смеси жирных кислот имеют тенденцию замерзать или образовывать кристаллы при обычных температурах в зимнюю погоду. Замерзание или образование кристаллов затрудняет обращение с присадками, особенно с их введением в топливо. Поэтому существует потребность в улучшении присадок к смазочным материалам, чтобы привести к снижению точки помутнения самих присадок к смазочным материалам без отрицательного воздействия на другие желаемые свойства.

Ввиду постоянно растущих требований к экологичности топлива и продуктов его сгорания, содержание серы в среднем дистилляте постепенно снижалось с 1990-х годов и в настоящее время в большинстве регионов ограничено максимальным значением 10 ч/млн. Однако процессы нефтепереработки, применяемые для десульфуризации топливного масла ископаемого происхождения, снижают не только уровень нежелательных соединений серы, но и содержание других компонентов, например, полициклических ароматических соединений и других полярных соединений, которые должны находиться на деталях двигателя, например, инжекторном насосе. Следовательно, необходимо добавлять так называемую смазывающую присадку к топливам с низким содержанием серы для обеспечения достаточной смазывающей способности. Обычно она

включает жирные кислоты, их сложные эфиры, например, неполные сложные эфиры полиолов, и/или их амиды, например, алканоламиды. Поскольку биотоплива второго поколения в результате синтеза практически не содержат полярных компонентов, способных смазывать, потребность в смазывающих присадках особенно высока в топливах, содержащих или состоящих из биотоплива второго поколения.

Однако часто бывает так, что добавление смазывающей присадки к топливному маслу приводит к ухудшению эффективности диспергаторов парафинов, содержащих в качестве активного ингредиента амидо-аммонийную соль поликарбоневой кислоты. Это проявляется, например, в том, что низкотемпературные свойства, обеспечиваемые такими диспергаторами парафинов, ухудшаются смазывающей присадкой или не достигаются низкотемпературные свойства, которые можно достичь с помощью диспергатора парафинов. Этот антагонизм наблюдается особенно тогда, когда необходимо обеспечить диспергирование парафинов в очень критических условиях, например, в случае хранения топливного масла при температуре не просто на 5 К, как обычно, а на 10 К и более, например, на 15 К, ниже точки помутнения топливного масла и/или в течение продолжительных периодов от нескольких дней до недель. Увеличение дозировки диспергатора парафина может, как правило, лишь частично преодолеть этот антагонистический эффект, если вообще удастся.

Таким образом, целью настоящего изобретения было создание диспергатора парафинов, улучшенного по сравнению с известным уровнем техники, эффективность которого не снижается при добавлении смазывающей присадки, выбранной из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов и/или амидов жирных кислот алканоламидов, в топливное масло, содержащее такой диспергатор парафинов.

Ещё одной целью изобретения было улучшение ответных характеристик диспергаторов парафинов в таких топливных маслах с низким содержанием серы, содержащих смазывающую присадку, выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов и/или амидов жирных кислот и алканоламидов. Под улучшением ответных характеристик здесь понимается то, что улучшение низкотемпературных свойств, достижимое при заданной дозировке диспергатора парафинов, сравнимо или даже улучшается в отсутствие или в присутствии смазывающей присадки в топливном масле. Под сопоставимой эффективностью понимается то, что низкотемпературные свойства в своей совокупности максимально насколько возможно приближаются к значениям без добавления смазывающей присадки.

Настоящее изобретение дополнительно предлагает топливное масло, которое благодаря добавлению парафинового диспергатора и смазывающей присадки, выбранной

из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов и/или амидов жирных кислот и алканоламидов, имеет такие же или по меньшей мере сравнимые низкотемпературные свойства, что и то же топливное масло после добавления только указанного диспергатора парафинов.

В настоящее время было неожиданно установлено, что эффективность парафинового диспергатора, содержащего не только маслорастворимую амидо-аммонийную соль поликарбоновой кислоты, но и маслорастворимый амин, не снижается при добавлении смазывающей присадки к топливному маслу, содержащему указанный диспергатор парафина и маслорастворимый амин. Равным образом ответные характеристики парафинового диспергатора, содержащего амидно-аммонийную соль поликарбоновой кислоты, которые были ухудшены присутствием смазывающей присадки в топливном масле, могут быть улучшены путём добавления маслорастворимого амина к указанному диспергатору парафина. Кроме того, антагонистический эффект смазывающей присадки на эффективность или ответные характеристики парафинового диспергатора, содержащего амидно-аммонийную соль поликарбоновой кислоты, может быть подавлен добавлением маслорастворимого амина к топливному маслу.

Таким образом, настоящее изобретение, во-первых, предлагает низкотемпературную присадку для топливных масел, имеющих содержание серы менее 50 ч/млн, содержащую

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (A) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (B) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (A), и

iii) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (A).

Во-вторых, изобретение предлагает применение низкотемпературной присадки согласно первому объекту изобретения для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (C).

Изобретение, в-третьих, предлагает применение маслорастворимого амина (B) в количестве 5 - 100 мас.% в расчете на количество амидо-аммонийной соли (A) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (A)

поликарбонической кислоты и моно- и/или диалкиламина,

ii) смазывающую присадку (С) и

iii) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

Изобретение, в-четвёртых, предлагает способ улучшения ответных характеристик топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, на добавление амидно-аммонийной соли (А) в качестве низкотемпературной присадки, при этом топливное масло содержит смазывающую присадку (С) и смолу (D), образованную из ароматических соединений, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, в котором к топливному маслу добавляют 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

Настоящее изобретение, в-пятых, предлагает топливное масло, имеющее содержание серы менее 50 ч/млн, содержащее

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбонической кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), и

iii) смазывающую присадку (С), и

iv) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

Комбинация (А), (В) и (D) также упоминается в дальнейшем как «присадка изобретения» или «низкотемпературная присадка изобретения». Маслорастворимая амидо-аммонийная соль (А) поликарбонической кислоты с моно- и/или диалкиламином также упоминается в контексте данного изобретения как амидо-аммонийная соль (А).

В соответствии с изобретением под улучшением ответных характеристик низкотемпературных присадок подразумевается, что по меньшей мере одно низкотемпературное свойство топливного масла, которое было обусловлено или может быть обусловлено амидо-аммонийной солью (А) и ухудшается при добавлении смазывающей присадки (С), улучшается или восстанавливается при добавлении маслорастворимого амина (В). В частности, добавление маслорастворимого амина (В) обеспечивает достижение низкотемпературных свойств, которые были бы обеспечены или могли бы быть обеспечены с помощью амидо-аммонийной соли (А) в отсутствие смазывающей присадки (С). Под низкотемпературными свойствами здесь понимаются

отдельно или в сочетании температура помутнения, температура закупоривания холодного фильтра (CFPP), диспергируемость парафинов и температура застывания (PP) топливного масла.

Ответные характеристики низкотемпературных присадок, содержащих амидо-аммонийные соли (A), особенно ухудшаются в случае топливного масла, содержащего более 10 ч/млн смазывающей присадки (C) и особенно более 50 ч/млн и особенно более 100 ч/млн смазывающей присадки (C).

Амидно-аммонийная соль (A)

Маслорастворимая амидо-аммонийная соль (A) представляет собой продукт реакции поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином. Предпочтительно поликарбоновая кислота выбрана из мономерных дикарбоновых кислот, мономерных поликарбоновых кислот и сополимеризованных дикарбоновых кислот. Предпочтительные поликарбоновые кислоты имеют 2 или более, например, 3, 4 или более карбоксильных групп; в случае сополимеризованных дикарбоновых кислот молекула полимера содержит число карбоксильных групп, соответствующее удвоенной степени полимеризации. Поликарбоновая кислота может также содержать гетероатомы, такие как атомы кислорода, серы и/или азота. Предпочтительные поликарбоновые кислоты, включающие карбоксильные группы, содержат 3 - 20 атомов углерода, предпочтительно 4 - 10 атомов углерода, например, 3 - 10 или 4 - 20 атомов углерода. Углеродный скелет, несущий карбоксильные группы, может быть алифатическим или ароматическим. Он может быть прерван гетероатомами, например, N, O и S.

Примерами мономерных дикарбоновых кислот являются малеиновая кислота, фумаровая кислота, кротоновая кислота, итаконовая кислота, янтарная кислота. C₁-C₄₀-алкенилянтарная кислота, адипиновая кислота, глутаровая кислота, пимелиновая кислота, себациновая кислота и малоновая кислота, а также фталевая кислота, изофталевая кислота и терефталевая кислота. Примерами мономерных поликарбоновых кислот являются тримеллитовая кислота, пиромеллитовая кислота, нитрилотриуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, метилглициндиуксусная кислота, глутаминовая-N,N-диуксусная кислота и их смеси. Особенно предпочтительными мономерными поликарбоновыми кислотами являются малеиновая кислота, фталевая кислота, нитрилотриуксусная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота.

Примерами сополимеризованных дикарбоновых кислот являются сополимеры этиленненасыщенных дикарбоновых кислот, например, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и/или итаконовой кислоты. Особое предпочтение отдается сополимерам малеинового ангидрида. Предпочтительными сомономерами являются те, которые

придают сополимеру растворимость в масле. Под «маслорастворимым» здесь подразумевается то, что сополимер после реакции с моно- и/или диалкиламином растворяется без остатка в топливном масле с присадками при нормах дозирования, имеющих практическое значение. Особенно подходящими сомономерами являются, например, олефины, алкиловые эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты, сложные алкилвиниловые эфиры и простые алкилвиниловые эфиры. Предпочтительными олефинами являются α -олефины и стирол. Особое предпочтение отдаётся сомономерам с алкильными радикалами, имеющими 2 - 40, предпочтительно 6 - 24, в частности, 8 - 20 и, особенно, имеющим 10 - 16 атомов углерода, например, сомономерам, имеющим 2 - 24, 2 - 20, 2 - 16, 6 - 40, 6 - 20, 6 - 16, 8 - 40, 8 - 24, 8 - 20, 10 - 40, 10 - 24 или имеющим 10 - 20 атомов углерода в алкильном радикале. Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвлёнными; они предпочтительно являются линейными. В случае олефинов число атомов углерода относится к алкильному радикалу, связанному с двойной связью. Предпочтительными α -олефинами являются додецен, тетрадецен, гексадецен, октадецен и их смеси. Сополимеры могут быть статистическими сополимерами, блок-сополимерами или чередующимися сополимерами. С учётом полимеризационных свойств малеинового ангидрида предпочтение отдаётся его чередующимся со- и терполимерам. Примерами подходящих со- и терполимеров являются поли(малеиновый ангидрид- α -со-олефин), поли(малеиновый ангидрид-со-стирол), поли(малеиновый ангидрид-со- α -алкилакрилат) и поли(малеиновый ангидрид-со-олефин-со- α -алкилакрилат). Среднемассовые молекулярные массы полимерных сополимеров предпочтительно составляют 400 - 20000, более предпочтительно 500 - 10000, например, 1000 - 5000 г/моль (по ГПХ в ТГФ относительно поли(стирольных) стандартов).

Амидно-аммонийные соли (А) могут быть получены действием поликарбоновой кислоты на моно- и/или диалкиламины. Часто оказывается полезным исходить из реакционноспособного производного поликарбоновой кислоты, например, из сложного эфира, ангидрида или галоидангидрида. Особое предпочтение отдаётся ангидридам кислот.

Моно- и/или диалканоламины, предпочтительные для получения амидо-аммонийных солей (А) из поликарбоновых кислот или их реакционноспособных производных, представляют соединения формулы $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, где R^1 , R^2 и R^3 могут быть одинаковыми или различными и по меньшей мере одна из этих групп представляет C_8 - C_{36} -алкил, C_6 - C_{36} -циклоалкил, C_8 - C_{36} -алкенил, в частности, C_{12} - C_{24} -алкил, C_{12} - C_{24} -алкенил или циклогексил, а другие группы представляют собой водород, C_1 - C_{36} -алкил, C_2 - C_{36} -алкенил, циклогексил, или группу формулы $(\text{A}-\text{O})_x\text{-E}$ или $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$, в которой А представляет

этильную или пропильную группу, x представляет число от 1 до 50, $E = H$, C_1 - C_{30} -алкил, C_5 - C_{12} -циклоалкил или C_6 - C_{30} -арил, и $n = 2, 3$ или 4 , а Y и Z независимо представляют собой H , C_1 - C_{30} -алкил или $-(A-O)_x$. В качестве моно- и/или диалкиламинов пригодны также полиамины формулы $-[N-(CH_2)_n]_m-NR^1R^2$, в которой n представляет число от 1 до 20, и m , R^1 и R^2 имеют значения, приведённые выше. Алкильные и алкиленильные радикалы могут быть линейными или разветвлёнными и содержать до двух двойных связей. Они предпочтительно являются линейными и в значительной степени насыщенными, что означает, что они имеют йодное число менее 75 г $I_2/100$ г, предпочтительно менее 60 г $I_2/100$ г и особенно 1 - 10 г $I_2/100$ г. Предпочтение отдаётся вторичным аминам, в которых две из групп R^1 , R^2 и R^3 представляют C_8 - C_{36} -алкил, C_6 - C_{36} -циклоалкил, C_8 - C_{36} -алкенил, особенно C_{12} - C_{24} -алкил, C_{12} - C_{24} -алкенил или циклогексил. Подходящими моноалкиламинами являются, например, октиламин, дециламин, додециламин, тетрадециламин, гексадециламин, октадециламин, эйкозиламин, бегениламин; предпочтительными диалкиламинами являются, например, дидециламин, дидодециламин, дитетрадециламин, дигексадециламин, диоктадециламин, диэйкозиламин, дибегениламин и их смеси. В частности, моно- и диалкиламины содержат фрагменты цепи на основе природного сырья, например, кокоамин, талловамин, гидрированный талловамин, дикокоамин, диталловамин и ди(гидрированный талловамин). Особенно предпочтительными производными амина являются соли аминов, имиды и/или амиды, например, амидо-аммонийные соли вторичных жирных аминов, особенно дикокоамина, диталловамина и дистеариламина.

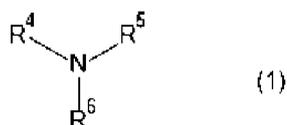
Было установлено, что особенно подходящими амидо-аммонийными солями (A) являются маслорастворимые полярные соединения азота, которые получены реакцией алифатических аминов, предпочтительно одноцепочечных алифатических аминов, с алифатическими или ароматическими моно-, ди-, три- или тетракарбоновыми кислотами или их ангидридами (см. US 4 211 534). В качестве маслорастворимых полярных соединений азота в равной степени пригодны амиды и аммонийные соли аминокислот, таких как нитрилтриуксусная кислота или этилендиаминтетрауксусная кислота со вторичными аминами (см. EP 0398101). Другими маслорастворимыми полярными соединениями азота являются сополимеры малеинового ангидрида с ненасыщенными соединениями, которые могут необязательно прореагировать с первичными моноалкиламинами и/или алифатическими спиртами (см. EP-A-0 154 177. EP-0 777 712), продуктами реакции алкенилспиробислактонов с аминами (см. EP-A-0 413 279 B1) и, согласно EP-A-0 606 055 A2, продуктами реакции терполимеров на основе α,β -ненасыщенных ангидридов дикарбоновых кислот, α,β -

ненасыщенных соединений и полиоксиалкиленовых эфиров низших ненасыщенных спиртов.

Для улучшения низкотемпературных свойств амидо-аммонийную соль (А) добавляют в подлежащее обработке топливное масло с низким содержанием серы предпочтительно в количествах 1 - 100 ч/млн, более предпочтительно в количествах 5 - 75 ч/млн и особенно в количествах 10 - 50 ч/млн, например, в количествах 1 - 75 ч/млн, в количествах 1 - 50 ч/млн, в количествах 5 - 100 ч/млн, в количествах 5 - 50 ч/млн, в количествах 10 - 100 ч/млн или в количествах 10 - 75 ч/млн (для всех мас./мас.).

Маслорастворимый амин (В)

В соответствии с изобретением предпочтительными маслорастворимыми аминами (В) являются такие амины, температура кипения которых превышает начальную точку кипения топливного масла с низким содержанием серы, подлежащего введению присадок. Под начальной температурой кипения понимают температуру кипения при стандартном давлении. Характеристики кипения средних дистиллятов могут быть определены, например, с помощью анализа кипения в соответствии с DIN EN ISO 3405. Особое предпочтение отдаётся аминам с температурой кипения по меньшей мере 110°C, особенно аминам с температурой кипения по меньшей мере 150°C, например, по меньшей мере 175°C. Это предотвращает улетучивание амина из обработанного топливного масла с низким содержанием серы во время его транспортировки и/или хранения. Предпочтительные маслорастворимые амины (В) имеют формулу (1)



в которой

R^4 представляет алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода, или группу формулы $-(CH_2)_p-[NR^7-(CH_2)_p]_m-NH_2$,

R^5 представляет водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, или группу формулы $-(CH_2)_p-[NR^7-(CH_2)_p]_m-NH_2$,

R^6 представляет водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

R^7 представляет Н или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

p равно 2 или 3 и

m равно 0 или целому числу от 1 до 10.

В первом предпочтительном осуществлении маслорастворимый амин (В) представляет жирный амин (В_i), содержащий по меньшей мере один алкильный радикал, имеющий по меньшей мере 8 атомов углерода, предпочтительно имеющий 12 - 22 и

особенно, имеющий 14 - 20 атомов углерода, например, 8-22 атомов углерода. 12-20 атомов углерода или 14-22 атомов углерода. Предпочтительные жирные амины (Bi) имеют формулу (1), в которой

R^4 представляет алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода,

R^5 представляет водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

и

R^6 представляет водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода.

Подходящие жирные амины (Bi) включают первичные, вторичные и/или третичные амины и их смеси.

Жирный амин (Bi) в первом предпочтительном осуществлении представляет первичный амин, в котором R^4 представляет алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода, а R^5 и R^6 представляют собой водород. В особенно предпочтительном осуществлении жирный амин (Bi) представляет смесь различных первичных аминов.

Жирный амин (Bi) во втором предпочтительном осуществлении представляет вторичный амин, в котором R^4 представляет алкильный радикал, имеющий 10 - 22 атомов углерода, R^5 представляет алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, а R^6 представляет собой водород. В особенно предпочтительных вторичных аминах R^5 представляет алкильный радикал, имеющий 10 - 22 атомов углерода. В особо предпочтительном осуществлении R^4 и R^5 представляют собой смесь цепей различной длины. В другом особенно предпочтительном осуществлении жирный амин (Bi) представляет смесь различных вторичных аминов формулы (1).

Жирный амин (Bi) в третьем предпочтительном осуществлении представляет собой третичный амин, в котором R^4 представляет алкильный радикал, имеющий 10 - 22 атомов углерода, а R^5 и R^6 независимо представляют собой алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода. В особенно предпочтительных третичных аминах формулы (1) R^4 и R^5 независимо представляют собой алкильный радикал, имеющий 10 - 22 атомов углерода, и R^6 представляет собой алкильный радикал, имеющий 1 - 6 атомов углерода. В особенно предпочтительном осуществлении R^4 , R^5 и R^6 независимо включают смесь цепей различной длины. В особенно предпочтительном осуществлении жирный амин (Bi) представляет смесь различных третичных аминов формулы (1).

Алкильные радикалы R^4 , R^5 и R^6 независимо могут быть линейными или разветвленными; если они имеют по меньшей мере 5 атомов углерода, они также могут быть циклическими или содержать циклические структурные элементы. Они предпочтительно являются линейными. Кроме того, алкильные радикалы R^4 , R^5 и R^6 независимо могут быть насыщенными или ненасыщенными. Более предпочтительно они

являются насыщенными или по существу насыщенными. Под «по существу насыщенными» понимается то, что содержащие их амины имеют йодное число Вийса не более 20 г I₂/100 г, более предпочтительно не более 10 г I₂/100 г и особенно не более 5 г I₂/100 г

Примерами предпочтительных алкильных радикалов R⁴, R⁵ и R⁶, содержащих 10 - 20 атомов углерода, являются децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил, олеил и эйкозил и их смеси. Если R⁴, R⁵ и R⁶ содержат смеси различных алкильных радикалов, отрезки отдельных цепей предпочтительно присутствуют в смесях в количестве 1 - 99 мас.% и более предпочтительно 5 - 95 мас.%. Особое предпочтение отдаётся смесям алкильных радикалов, которые получены из возобновляемых сырьевых материалов, например, кокоалкильным, талловым алкильным и бегенильным радикалам. Примерами предпочтительных алкильных радикалов R⁵ и R⁶, содержащих 1 - 9 атомов углерода, являются метильный, этиловый, пропиловый, бутиловый, пентильный, гексильный, гептильный, октильный и нонильный радикалы и их смеси. Особенно предпочтительным алкильным радикалом R⁵ и R⁶, имеющим 1-9 атомов углерода, является метильный радикал.

Примерами первичных жирных аминов (Vi), предпочтительных в соответствии с изобретением, являются дециламин, додециламин, тридециламин, тетрадециламин, гексадециламин, октадециламин и эйкозиламин и их смеси. Особое предпочтение отдаётся аминам, которые получены из фрагментов цепи возобновляемого сырья, например, кокоамин, талловамин, гидрированный талловамин и бегениламин.

Примерами вторичных жирных аминов (Vi), предпочтительных в соответствии с изобретением, являются ди(децил)амин, дидодециламин, дитридециламин, дитетрадециламин, дигексадециламин, диоктадециламин, диэйкозиламин, додецилтетрадециламин, додецилгексадециламин, додецилгексадециламин, тетрадецилгексадециламин, тетрадецилгексадециламин, гексадецилоктадециламин и их смеси. Особое предпочтение отдаётся аминам, которые получены из фрагментов цепи возобновляемого сырья, например, дикокоамину, диталловамину, ди(гидрированному талловамину) и бегениламину.

Примерами третичных жирных аминов (Vi), предпочтительных в соответствии с изобретением, являются N-метилдидециламин, N-метилдидодециламин, N-метилдитридециламин, N-метилдитетрадециламин, N-метилдигексадециламин, N-метилдиоктадециламин, N-метилдиэйкозиламин, N-метил-N-додецилтетрадециламин, N-метил-N-додецилгексадециламин, N-метил-N-тетрадецилгексадециламин, N-метил-N-гексадецилоктадециламин и их смеси. Особое предпочтение отдаётся жирным аминам

(Bi), которые получены из фрагментов цепи возобновляемого сырья, например, N-метилдикокофеттамин, N-метилдиталофеттамин, N-метилди(гидрированный талловамин) и N-метилдибегениламин.

В случае жирных аминов (Bi), в которых радикалы R^4 , R^5 и/или R^6 имеют разные определения, а также в случае смесей жирных аминов (Bi), средняя длина алкильной цепи (в мольных единицах) радикалов R^4 , R^5 и R^6 , если они не являются водородом, предпочтительно находятся в диапазоне 10 - 18 и особенно в диапазоне 12 - 17,5, например, в диапазоне 10 - 17,5 или от 12 - 18. Жирные амины, которые особенно предпочтительны в соответствии с изобретением, являются дикокоамином, ди(гидрированным таллов)амином, дистеариламином и их смесями.

Во втором предпочтительном осуществлении маслорастворимый амин (B) представляет полиамин (Bii), содержащий по меньшей мере одну группу формулы - $(CH_2)_p-[NR^7-(CH_2)_p]_m-NH_2$, в которой R^7 представляет собой H или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, p равно 2 или 3, а m равно 0 или целому числу от 1 до 10. Предпочтительно R^7 представляет собой H, следовательно, полиамины (Bii) имеют по меньшей мере два атома азота, связанные через алкиленовый радикал с двумя или тремя атомами углерода. Особенно предпочтительные полиамины содержат 2 - 10, например, два, три или четыре атома азота. Примерами предпочтительных полиаминов являются этилендиамин, пропилендиамин, диэтилентриамин, дипропилентриамин, триэтилтетраамин, тетраэтиленпентамин, лаурилпропилендиамин, таллоупропилендиамин, лаурилдипропилентриамин, таллоудипропилентриамин и олеилтрипропилентетраамин.

Маслорастворимая присадка (B) присутствует в присадке и в топливном масле с низким содержанием серы, в которое она добавлена в качестве присадки, в количестве 5 - 100 мас.% в расчете на количество амидо-аммонийной соли (A). Присадка предпочтительно содержит 10 - 100 мас.%, более предпочтительно 15 - 70 мас.% и особенно 20 - 50 мас.%, например, 5 - 100 мас.% 5 - 70 мас.%, 5 - 50 мас.%, 10 - 100 мас.%, 10 - 70 мас.%, 10 - 50 мас.%, 15 - 100 мас.%, 15 - 50 мас.%, 20 - 100 мас.% или 30 - 70 мас.% маслорастворимого амина (B) в на количество амидо-аммонийной соли (A).

При применении маслорастворимого амина (B) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла с низким содержанием серы по третьему объекту изобретения, а также для улучшения ответных характеристик топливного масла с низким содержанием серы, содержащего смазывающую присадку (C), на добавление амидо-аммонийной соли (A), 5 - 100 мас.%, предпочтительно 10 - 75 мас.%, более предпочтительно 15 - 70 мас.% и особенно 20 - 65 мас.%, например, 5 - 75 мас.%, 5 - 70

мас.%, 5 - 65 мас.%, 10 - 100 мас.%, 10 - 70 мас.%, 10 - 65 мас.%, 15 - 100 мас.%, 15 - 75 мас.%, 15 - 65 мас.%, 20 - 100 мас.%, 20 - 75 мас.% или 30 - 70 мас.%, маслорастворимого амина (В) в расчёте на количество присутствующей в топливном масле или подлежащей добавлению к нему амидно-аммонийной соли (А), добавляют к топливному маслу с низким содержанием серы.

В этом третьем объекте изобретения маслорастворимый амин (В) добавляют к топливному маслу с низким содержанием серы, содержащему амидно-аммонийную соль (А) и смазывающую присадку (С). Это приводит к улучшению низкотемпературных свойств, например, к дальнейшему снижению значения CFPP и/или улучшению диспергирования парафина.

В качестве альтернативы, маслорастворимый амин (В) согласно четвёртому объекту изобретения также может быть добавлен к топливному маслу с низким содержанием серы до добавления в него амидно-аммонийной соли (А) и смазывающей присадки (С), так чтобы предотвратить возникновение антагонистического эффекта при последующем добавлении амидо-аммонийной соли (А) и смазывающей присадки (С).

Смазывающая присадка (С)

Смазывающие присадки являются присадками к маслам, которые улучшают смазывающие свойства топливных масел с низким содержанием серы. В используемой дозировке они предпочтительно вызывают снижение значения фрикционного износа (R; в мкм) при испытании HFRR (тест смазывающих свойств с помощью высокочастотной возвратно-поступательной установки) в топливном масле по сравнению с тем же топливным маслом без добавления смазывающей присадки, на по меньшей мере 10%, более предпочтительно на по меньшей мере 20% и особенно предпочтительно на по меньшей мере 25%. Величина фрикционного износа может быть определена, например, с помощью теста HFRR в соответствии с DIN ISO 12156-1. Стандартные смазывающие присадки представляют собой маслорастворимые амфифильные соединения, образующие плёнку на подлежащих смазыванию деталях двигателя.

Смазочные присадки (С), которые имеют критическое значение в отношении ухудшения низкотемпературных свойств, обеспечиваемых амидо-аммонийными солями, представляют собой амфифилы, имеющие алкильный или алкенильный радикал, имеющий 10 - 28 атомов углерода, и предпочтительно 12 - 22 атомов углерода, с которыми связана полярная концевая группа. Смазочные присадки (С), которые особенно критичны в отношении ухудшения низкотемпературных свойств, обеспечиваемых амидно-аммонийными солями, представляют собой жирные кислоты, олигомеры ненасыщенных жирных кислот, алк(ен)илянтарные кислоты, неполные сложные эфиры

или полиолы с жирными кислотами, олигомеры ненасыщенных жирных кислот и/или алк(ен)илиантарных кислот и амиды жирных кислот алканоламинов. Наиболее выраженный эффект наблюдается с жирными кислотами. Под жирными кислотами понимают алифатические монокарбоновые кислоты, имеющие 8 - 32 атомов углерода.

Примерами смазывающих присадок (С), антагонистический эффект которых преодолевается в соответствии с изобретением, являются насыщенные и особенно ненасыщенные жирные кислоты, имеющие 10 - 28 атомов углерода и предпочтительно 12 - 22 атомов углерода, например, 10 - 22 атомов углерода или 12 - 28 атомов углерода, в алкильном или алкенильном радикале. Антагонистический эффект, вызываемый алк(ен)илиантарными кислотами, имеющими алк(ен)ильные радикалы в пределах указанного диапазона длины цепи, также преодолевается. Алк(ен)ильный радикал жирных кислот и/или алк(ен)илиантарных кислот может быть линейным, разветвлённым или циклическим. Кроме того, преодолевается антагонистический эффект, вызываемый упомянутыми неполными эфирами жирных кислот с полигидроксисоединениями, например, с этиленгликолем или глицерином. Кроме того, преодолевается антагонистический эффект, вызываемый амидами вышеуказанных жирных кислот с первичными или вторичными алканоламинами, каждый из которых имеет 2 - 4 атомов углерода на алкильную группу, например, с этаноламином, пропаноламином, N-метилэтанол амином, диэтанол амином. Термин алк(ен)ил охватывает алкильные и алкенильные радикалы, где алкенильные радикалы могут быть моно- или полиненасыщенными.

Примерами смазывающих присадок в рамках настоящего изобретения являются лауриновая кислота, миристиновая кислота, пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, арахиновая кислота, пальмитолеиновая кислота, малеиновая кислота, элаидиновая кислота, эруковая кислота, линоленовая кислота, додеценилантарная кислота, тетрадеценилантарная кислота, гексадеценилантарная кислота, октадеценилантарная кислота и их смеси. В предпочтительном осуществлении смазывающая присадка представляет собой смесь жирных кислот, полученную из природного сырья, например, жирную кислоту кокосового масла, жирную кислоту пальмового масла, жирную кислоту соевого масла, жирную кислоту рапсового масла, жирную кислоту таллового жира или жирную кислоту таллового масла.

В качестве варианта можно использовать указанные жирные кислоты в смеси с по меньшей мере одним полициклическим углеводородным соединением. Предпочтительными полициклическими углеводородными соединениями являются природные смоляные кислоты, экстрагированные из смол деревьев, особенно смол

деревьев хвойных пород. Смоляные кислоты предпочтительно выбраны из группы, состоящей из абиетиновой кислоты, дигидроабиетиновой кислоты, тетрагидроабиетиновой кислоты, дегидроабиетиновой кислоты, неоабиетиновой кислоты, пимаровой кислоты, левопимаровой кислоты, палюстровой кислоты и их производных.

Описанные выше насыщенные и особенно ненасыщенные жирные кислоты, имеющие 10 - 28 атомов углерода, а также алк(ен)илянтарные кислоты, имеющие C₁₀-C₂₈-алк(ен)ильные радикалы, и их предпочтительные варианты также являются предпочтительными в качестве исходного материала для получения неполных эфиров полиолов и алканоламидов.

Предпочтительные полиолы имеют 2 - 10 атомов углерода и 2 - 6 ОН-групп, но не более одной ОН-группы на атом углерода. Примерами предпочтительных полиолов являются этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, глицерин, пентаэритрит и сорбит. Под неполными сложными эфирами подразумевается, что по меньшей мере одна ОН-группа полиола не этерифицирована. Примерами неполных сложных эфиров жирных кислот с полигидроксисоединениями являются моностеарат этиленгликоля, моноталлоат этиленгликоля, моноолеат глицерина и моноталлоат глицерина.

Предпочтительными алканоламинами являются первичные и вторичные амины, содержащие соответственно, один и два гидроксиалкильных радикала. Предпочтительные гидроксиалкильные радикалы имеют от двух до 4 атомов углерода и особенно 2 - 3 атомов углерода. Примерами предпочтительных алканоламинов являются этаноламин, пропаноламин, диэтанолламин и дипропаноламин. Примерами жирных амидов жирных кислот с гидроксиаминами являются моноэтанолламид стеариновой кислоты, моноэтанолламид жирной кислоты таллового масла, монопропаноламин жирной кислоты таллового масла, диэтанолламид стеариновой кислоты, диэтанолламид жирной кислоты таллового масла и дипропаноламин жирной кислоты таллового масла.

Предпочтительные топливные масла с низким содержанием серы содержат 20 - 2000 ч/млн, особенно предпочтительно 50 - 1000 ч/млн и особенно 100 - 500 ч/млн, например, 10 - 2000 ч/млн, 10 - 1000 ч/млн, 10 - 500 ч/млн, 20 - 1000 ч/млн, 20 - 500 ч/млн, 50 - 2000 ч/млн, 50 - 500 ч/млн, 100 - 2000 ч/млн или 100 - 1000 ч/млн (для всех мас./мас.) смазывающей присадки (С).

Смолы (D)

Низкотемпературная присадка по изобретению содержит по меньшей мере одну смолу (D), образованную из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и по меньшей мере одного альдегида и/или кетона. Алкильный радикал может быть связан с ароматической системой непосредственно или

через сложноэфирную или эфирную группу. Предпочтительные алкильные радикалы могут быть насыщенными или ненасыщенными. Они предпочтительно имеют 1 - 20, особенно 4 - 16 и особенно 6 - 12 атомов углерода, например, 1 - 16, 1 - 12, 4 - 20, 4 - 12, 6 - 20 или 6 - 16 атомов углерода. Примерами предпочтительных алкильных радикалов являются н-, изо- и трет-бутил, н- и изопентил, н- и изогексил, н- и изооктил, н- и изононил, н- и изодецил, н- и изододецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил, трипропенил, тетрапропенил, трибутенил, тетрабутенил, поли(пропенил) и поли(изобутенил) радикал.

Предпочтительными смолами являются, во-первых, алкилфенолоальдегидные смолы, которые получены из алкилфенолов, имеющих один или два алкильных радикала в орто- и/или пара-положении к ОН-группе. Особенно предпочтительными исходными материалами являются алкилфенолы, содержащие по меньшей мере два атома водорода, способные к конденсации с альдегидами, в ароматической системе, и особенно моноалкилированные фенолы. Более предпочтительно алкильный радикал находится в пара-положении к ОН-группе фенола. В предпочтительном осуществлении алкилфенольные смолы (D) получены с использованием смесей алкилфенолов с различными алкильными радикалами. Алкильные радикалы могут, например, иметь разную длину цепи и/или разную структуру разветвления (изомеры). Например, было обнаружено, что полезными смолами являются смолы на основе бутилфенола, с одной стороны, и октил-, нонил- и/или додецилфенола в мольном соотношении 1:10 - 10:1, с другой стороны.

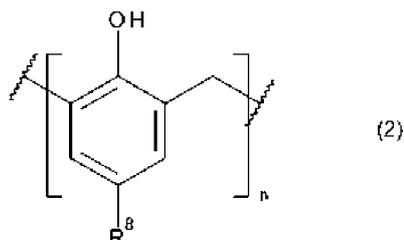
Другие предпочтительные алкилфенольные смолы содержат структурные звенья аналогов фенола, таких как салициловая кислота, гидроксibenзойная кислота и их производные, такие как сложные эфиры, амиды и соли. Особенно предпочтительные сложные эфиры, амиды и соли получены из спиртов или аминов, содержащих алкильный радикал с указанным выше числом атомов углерода.

Подходящими альдегидами для конденсации ароматических соединений, содержащих алкильный радикал, являются альдегиды, имеющие 1 - 12 атомов углерода, предпочтительно альдегиды, имеющие 1 - 4 атомов углерода, например, формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, бутиральдегид, 2-этилгексаналь, бензальдегид, глиоксалева кислота и их реакционноспособные эквиваленты, такие как параформальдегид и триоксан. Особое предпочтение отдаётся формальдегиду в форме параформальдегида и особенно формалину.

Молекулярная масса смолы (D), измеренная с помощью гель-проникающей хроматографии относительно поли(стирольных) стандартов в ТГФ, предпочтительно

составляет 500 - 25000 г/моль, более предпочтительно 800 - 10000 г/моль и особенно 1000 - 5000 г/моль, например, 1500 - 3000 г/моль. Необходимым условием здесь является то, что смола (D) должна быть маслорастворимой, по меньшей мере в соответствующих применениях концентрациях 0,001 - 1 мас. %.

В предпочтительном осуществлении смола (D) на основе ароматического соединения, содержащего по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегида и/или кетона представляет собой олигомер или полимер, имеющий повторяющееся структурное звено формулы (2)



в котором

R^8 представляет собой C_1 - C_{24} -алкил, $O-R^9$, $O-C(O)-R^9$ или $-C(O)-O-R^9$,

R^9 представляет собой C_1 - C_{22} -алкил или C_2 - C_{22} -алкенил и n представляет число от 2 до 100.

Предпочтительно R^8 представляет собой C_1 - C_{20} -алкил и особенно C_4 - C_{16} -, например, C_6 - C_{12} -алкил. Более предпочтительно R^9 представляет собой C_1 - C_{20} -алкил или C_2 - C_{20} -алкенил и особенно C_4 - C_{16} -алкил или -алкенил, например, C_6 - C_{12} -алкил или -алкенил. Предпочтительно n представляет число от 2 до 50 и особенно число от 3 до 25, например, число от 5 до 15.

Смолы (D), образованные из ароматических соединений, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, получают известными способами, например, конденсацией соответствующих алкилфенолов с формальдегидом, т.е. с 0,5 - 1,5 моль, предпочтительно 0,8 - 1,2 моль, формальдегида на моль алкилфенола. Конденсацию можно проводить без растворителя, но предпочтительно проводить её в присутствии инертного органического растворителя с нулевой или частичной смешиваемостью с водой, например, минерального масла, спирта, простого эфира и т.п. Особое предпочтение отдаётся растворителям, которые могут образовывать азеотропы с водой. Используемые растворители такого типа представляют собой, в частности, ароматические соединения, такие как толуол, ксилол, диэтилбензол, и коммерческие смеси растворителей с более высокой температурой кипения, такие как Shellsol® AB и Solvent Naphtha. В качестве растворителей пригодны также жирные кислоты и их производные, например, сложные эфиры с низшими спиртами, имеющими 1 - 5 атомов

углерода, например, этанолом и особенно метанолом. Конденсацию предпочтительно проводят при температуре 70 - 200°C, например, при температуре 90 - 160°C. Обычно её катализируют 0,05 - 5 мас.% оснований или предпочтительно 0,05 - 5 мас.% кислоты. Катализаторы, обычно используемые в качестве кислотных катализаторов, а также карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота и щавелевая кислота, представляют собой, в частности, сильные минеральные кислоты, такие как соляная кислота, фосфорная кислота и серная кислота, и сульфокислоты. Особенно подходящими катализаторами являются сульфокислоты, содержащие по меньшей мере одну сульфогруппу и по меньшей мере один насыщенный или ненасыщенный линейный, разветвлённый и/или циклический углеводородный радикал, имеющий 1 - 40 атомов углерода, и предпочтительно имеющий 3 - 24 атомов углерода. Особенно предпочтительны ароматические сульфокислоты, особенно алкилароматические моносульфокислоты, имеющие один или более C₁-C₂₈-алкильных радикалов, и особенно те, которые имеют C₃-C₂₂-алкильные радикалы, например, имеющие C₁-C₂₂-алкильные радикалы. Подходящими примерами являются метансульфокислота, бутансульфокислота, бензолсульфокислота, п-толуолсульфокислота, ксилолсульфокислота. 2-мезитиленсульфокислота. 4-этилбензолсульфокислота, изопропилбензолсульфокислота, 4-бутилбензолсульфокислота, 4-октилбензолсульфокислота, додецилбензолсульфокислота, дидодецилбензолсульфокислота, нафталинсульфокислота. Подходят также смеси этих сульфокислот. Как правило, они остаются в продукте как таковые или в нейтрализованной форме после завершения реакции. Нейтрализация предпочтительно осуществляется с использованием аминов и/или ароматических оснований, поскольку они могут оставаться в продукте; соли, которые содержат ионы металлов и, следовательно, образуют золу, обычно отделяют.

Доля смолы (D) в присадке по изобретению и/или в топливном масле с присадками составляет 0,1 - 10 мас. частей в расчёте на количество амидо-аммонийной соли (A). Предпочтительно оно составляет 0,2 - 5 мас. частей, например, 0,1 - 5 или 0,2 - 10 мас. частей в расчёте на количество амидо-аммонийной соли (A). В топливном масле с добавками содержание смолы (D) предпочтительно составляет 1 - 50 мас.% и более предпочтительно 2 - 30 мас.%, например, 2 - 50 мас.% или 1 - 30 мас.% в расчёте в каждом случае на содержание смазывающей присадки (C) в топливном масле.

Топливное масло с низким содержанием серы

Под топливным маслом с низким содержанием серы в контексте изобретения понимают топливное масло с содержанием серы не более 50 ч/млн, предпочтительно не более 20 ч/млн, и особенно с содержанием серы не более 10 ч/млн (мас./мас.), Содержание

серы в топливном масле может быть определено, например, согласно EN ISO 20846 или EN ISO 20884.

Предпочтительными топливными маслами являются средние дистилляты. Средний дистиллят относится более конкретно к тем минеральным маслам, которые получены путём перегонки сырой нефти и кипят в диапазоне около 150 - 450°C и особенно в диапазоне около 170 - 390°C, например, керосин, топливо для реактивных двигателей, дизельное топливо и топочное масло. Как правило, средние дистилляты содержат 5 - 50 мас.%, например, 10 - 35 мас.%, n-парафинов, из которых парафины с более длинной цепью могут кристаллизоваться в процессе охлаждения и ухудшать текучесть среднего дистиллята. Низкотемпературные присадки изобретения особенно предпочтительны в средних дистиллятах, имеющих содержание ароматических соединений менее 40 мас.%, например, менее 30 мас.% Композиции по изобретению также особенно предпочтительны в средних дистиллятах, имеющих низкую конечную точку кипения, т.е. в тех средних дистиллятах, 90% объёма которых имеют температуру перегонки ниже 350°C, особенно ниже 340°C и в особых случаях ниже 335°C, и дополнительно в тех средних дистиллятах, которые имеют интервалы кипения 20 - 90% перегоняемого объёма ниже 140°C и, в частности, ниже 125°C и особенно между 80 и 120°C, например, между 80 и 140°C или между 80 и 125°C. Под ароматическими соединениями понимают сумму моно-, ди- и полициклических ароматических соединений, которую можно измерить с помощью HPLC (высокоэффективная жидкостная хроматография) согласно DIN EN 12916 (издание 2001 г.).

Предпочтительные топливные масла могут также содержать или состоять из одного или более синтетических топлив. В предпочтительном осуществлении топливные масла содержат в общей сложности 1 - 50 об.%, более предпочтительно 2 - 30 об.%, и особенно 3 - 20 об.% одного или более синтетических топлив. Примерами предпочтительных синтетических топлив являются гидроочищенные растительные масла (HVO). Они могут быть получены, например, каталитическим гидродеоксигенированием растительных масел и жиров, а также животных жиров. Необязательно можно подвергать гидрированные растительные масла изомеризации для корректировки низкотемпературных свойств. Ещё одним примером являются синтетические топлива, полученные с помощью синтеза Фишера-Тропша.

Согласно изобретению топливные масла с низким содержанием серы, имеющие улучшенные свойства текучести при низких температурах, предпочтительно содержат 1 - 100 ч/млн, более предпочтительно 5 - 75 ч/млн и особенно предпочтительно 10 - 50 ч/млн, например, 1 - 75 ч/млн, 1 - 50 ч/млн, 5 - 100 ч/млн, 5 - 50 ч/млн, 10 - 100 ч/млн или 10 - 75

ч/млн (для всех мас./мас.) амидо-аммонийной соли (А) и 5-100 мас.%, предпочтительно 10 - 70 мас.% и особенно 15 - 65 мас.%, например, 5 - 70 мас.%, 5 - 65 мас.%, 10 - 100 мас.%, 10 - 65 мас.%, 15 - 100 мас.% или 15 - 70 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли.

Предпочтительно к топливному маслу с низким содержанием серы для улучшения низкотемпературных свойств и, в частности, значения CFPP и/или его диспергируемости парафинов, добавляют 1 - 100 ч/млн, более предпочтительно 5 - 75 ч/млн и особенно предпочтительно 10 - 50 ч/млн, например, 1 - 75 ч/млн, 1 - 50 ч/млн, 5 - 100 ч/млн, 5 - 50 ч/млн, 10 - 100 ч/млн или 10 - 75 ч/млн (для всех мас./мас.) амидо-аммонийной соли (А) и 5-100 мас.%, предпочтительно 10 - 70 мас.% и особенно предпочтительно 15 - 65 мас.%, например, 5 - 70 мас.%, 5 - 65 мас.%, 10 - 100 мас.%, 10 - 65 мас.%, 15 - 100 мас.% или 15 - 70 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

Дополнительные компоненты (Е)-(G)

В предпочтительном осуществлении амидно-аммонийная соль (А) добавляется к топливному маслу с низким содержанием серы в сочетании с одной или более другими известными присадками, улучшающими текучесть при низких температурах. Амидо-аммонийная соль (А), присадка по изобретению, образованная из (А), (В) и (D), а также дополнительные присадки, улучшающие текучесть при низких температурах, могут быть добавлены к топливному маслу по отдельности или как составная часть композиции присадки. Предпочтительные композиции присадок и/или соответственно обработанные ими топливные масла также содержат одну или более дополнительных известных присадок, улучшающих текучесть при низких температурах. Предпочтительными дополнительными присадками для улучшения текучести при низких температурах являются

Е) маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения

Ф) гребнеобразные полимеры

Г) сополимеры этилена

В другом предпочтительном осуществлении низкотемпературные присадки по изобретению и/или обработанные ими топливные масла содержат маслорастворимое полиоксиалкиленовое соединение (Е) в качестве дополнительной присадки, улучшающей текучесть при низких температурах. Примерами предпочтительных маслорастворимых полиоксиалкиленовых соединений (Е) являются сложные эфиры, простые эфиры и простые эфиры/сложные эфиры полиолов, содержащие по меньшей мере один алкильный радикал, имеющий 12 - 30 атомов углерода. В предпочтительном осуществлении

маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения (Е) имеют по меньшей мере 2, например, 3, 4 или 5 алифатических углеводородных радикалов. Эти радикалы предпочтительно независимо имеют 16 - 26 атомов углерода, например, 17 - 24 атомов углерода. Эти радикалы маслорастворимых полиоксиалкиленовых соединений (Е) предпочтительно являются линейными. Кроме того, предпочтительно, чтобы они были в значительной степени насыщенными и, в частности, представляли собой алкильные радикалы. Сложные эфиры являются особенно предпочтительными.

Полиолы, особенно подходящие для получения предпочтительных полиоксиалкиленовых соединений (Е), представляют собой полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, полибутиленгликоли и их сополимеры, имеющие среднюю молекулярную массу 100 - 5000 г/моль и предпочтительно 200 - 2000 г/моль. В предпочтительном осуществлении маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения (Е) получены из полиолов, содержащих 3 или более ОН-групп, более предпочтительно из полиолов, содержащих 3 - 50 ОН-групп, и особенно из полиолов, содержащих 4 - 10 ОН-групп, например, из полиолов, содержащих 3 - 10 ОН-групп или 4 - 50 ОН-групп. Примерами предпочтительных полиолов являются неопентилгликоль, глицерин, триметилолэтан, триметилолпропан, сорбитан, пентаэритрит и олигомеры, содержащие 2 - 10 мономерных звеньев, которые можно получить путём конденсации, например, глицерина. В качестве полиолов пригодны также высшие полиолы, например, сорбит, сахароза, глюкоза, фруктоза и их олигомеры, например, циклодекстрин, при условии, что их эстерифицированные или этерифицированные алкоксилаты растворимы в масле, по меньшей мере в количествах, соответствующих применению. Предпочтительны полиоксиалкиленовые соединения, которые имеют разветвлённое полиоксиалкиленовое ядро, к которому присоединено множество алкильных радикалов, придающих растворимость в масле.

Полиолы обычно были прореагированы с 3 - 70 моль алкиленоксида, предпочтительно с 4 - 50 и особенно предпочтительно с 5 - 20 моль алкиленоксида, например, с 3 - 50, с 3 - 20, с 4 - 70, с 4 - 30 моль, с 5 - 70 или 5 - 20 моль алкиленоксида на гидроксильную группу полиола. Предпочтительными алкиленоксидами являются этиленоксид, пропиленоксид и/или бутиленоксид. Алкоксилирование осуществляется известными способами.

Жирные кислоты, предпочтительные для эстерификации алкоксилированных полиолов, имеют 12 - 30 и особенно 16 - 26 атомов углерода, например, 12 - 26 или 16 - 30 атомов углерода. Подходящими жирными кислотами являются, например, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота,

пальмитиновая кислота, маргариновая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, арахидиновая кислота и бегеновая кислота, олеиновая кислота и эруковая кислота, пальмитолеиновая кислота, миристолеиновая кислота, рицинолевая кислота и смеси жирных кислот, полученные из натуральных жиров и масел. Предпочтительные смеси жирных кислот содержат более 50 мол.% жирных кислот, имеющих по меньшей мере 20 атомов углерода. Предпочтительно менее 50 мол.% жирных кислот, используемых для эстерификации, содержат двойные связи, особенно предпочтительно менее 10 мол.%; особенно предпочтительно они по существу являются насыщенными. Эстерификация может также проводиться с реакционноспособными производными жирных кислот, такими как сложные эфиры с низшими спиртами (например, метиловые или этиловые эфиры) или ангидриды.

В контексте настоящего изобретения под по существу насыщенный понимается йодное число (по Вийсу согласно EN 14111) используемой жирной кислоты или используемого жирного спирта до 5 г I₂ на 100 г жирной кислоты или жирного спирта.

Для эстерификации используют полиол и жирную кислоту, исходя из содержания гидроксильных групп, с одной стороны, и карбоксильных групп, с другой, в соотношении 1,5:1 - 1:1,5, предпочтительно в соотношении 1,1:1 - 1:1,1 и особенно предпочтительно в эквимольных количествах. Кислотное число образующихся сложных эфиров обычно ниже 15 мг КОН/г, предпочтительно ниже 10 мг КОН/г, особенно предпочтительно ниже 5 мг КОН/г. ОН-число сложных эфиров предпочтительно ниже 20 мг КОН/г и особенно предпочтительно ниже 10 мг/КОН/г.

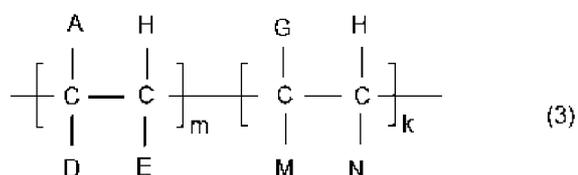
В другом предпочтительном осуществлении после алкоксилирования полиола концевые гидроксильные группы превращают в концевые карбоксильные группы, например, путём окисления или реакции с дикарбоновыми кислотами. Реакция с жирными спиртами, имеющими 8 - 50, особенно 12 - 30 и особенно 16 - 26 атомов углерода, также даёт полиоксиалкиленовые сложные эфиры изобретения. Предпочтительные жирные спирты или смеси жирных кислот содержат более 50 мол.% жирных спиртов, содержащих по меньшей мере 20 атомов углерода. Предпочтительно менее 50 мол.% жирных спиртов, используемых для эстерификации, содержат двойные связи, особенно предпочтительно менее 10 мол.%; еще более предпочтительно они по существу являются насыщенными. Также подходящими в соответствии с изобретением являются сложные эфиры алкоксилированных жирных спиртов с жирными кислотами, которые содержат указанные выше доли поли(алкиленоксидов), и жирный спирт и жирная кислота которых имеют указанные выше длины алкильных цепей и уровни насыщения.

В другом предпочтительном осуществлении описанные выше алкоксилированные

полиолы превращены в полиоксиалкиленовые соединения (E) путём этерификации жирными спиртами, имеющими 8 - 50, в частности, 12 - 30 и особенно 16 - 26 атомов углерода, например, имеющие 8 - 30, имеющие 8 - 26, имеющие 12 - 50, имеющие 12 - 26, имеющие 16 - 50 или имеющие 16 - 30 атомов углерода. Жирные спирты, предпочтительные для этой цели, являются линейными и по существу насыщенными. Этерификацию предпочтительно осуществляют полностью или по меньшей мере в очень существенной степени полностью. Этерификацию проводят известными методами.

Особенно предпочтительные полиоксиалкиленовые соединения (E) получены из полиолов, содержащих 3, 4 и 5 ОН-групп, которые содержат около 5 - 10 мол.%, структурных единиц, производных этиленоксида, на гидроксильную группу полиола и которые были по существу полностью эстерифицированы с по существу насыщенными C₁₇-C₂₄ жирными кислотами. Другими особенно предпочтительными полиоксиалкиленовыми соединениями (E) являются полиэтиленгликоли, которые были эстерифицированы по существу насыщенными C₁₇-C₂₄ жирными кислотами и имеют молекулярную массу около 350 - 1000 г/моль. Примерами особенно подходящих полиоксиалкиленовых соединений (E) являются полиэтиленгликоли, которые были эстерифицированы стеариновой кислотой и особенно бегеновой кислотой и имеют молекулярную массу 350 - 800 г/моль, такие как дистеарат неопентилгликоля 14-этиленоксида (неопентилгликоль, алкоксилированный 14 моль этиленоксида, а затем эстерифицированный 2 молями стеариновой кислоты), неопентилгликоль 14-этиленоксиддибегенат, глицерин 20-этиленоксид тристеарат, глицерин 20-этиленоксид дибегенат, глицерин 20-этиленоксидтрибегенат, триметилпропан 22-этиленоксидтрибегенат, сорбитан-25-этиленоксидтристеарат, сорбитан-25-этиленоксидтетрастеарат, сорбитан-25-этиленоксидтрибегенат, сорбитан-25-этиленоксидтетрабегенат, пентаэритрит-30-этиленоксидтрибегенат, пентаэритрит-30-этиленоксид-тетрастеарат, пентаэритрит-30-этиленоксид-тетрабегенат и пентаэритрит-20-этиленоксид-10-пропиленоксид-тетрабегенат.

В другом предпочтительном осуществлении низкотемпературные присадки по изобретению и/или обработанные ими топливные масла содержат гребнеобразный полимер (F) в качестве дополнительной присадки, улучшающей текучесть при низких температурах. Предпочтительные гребнеобразные полимеры (F) могут быть описаны, например, формулой (3)



В этой формуле:

А представляет R^{10} , $COOR^{10}$, $OCOR^{10}$, $R^{11}-COOR^{10}$, OR^{10} ;

Д представляет H, CH_3 , А или R^{11} ;

Е представляет H, А;

Г представляет H, R^{11} , $R^{11}-COOR^{10}$, арильный радикал или гетероциклический радикал;

М представляет H, $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, OR^{11} , $COOH$;

Н представляет H, R^{11} , $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, арильный радикал;

R^{10} углеводородная цепь, имеющая 8 - 20, предпочтительно 10 - 18 атомов углерода;

R^{11} углеводородная цепь, имеющая 1 - 10 атомов углерода;

m представляет число между 0,4 и 1,0; и

k представляет число между 0 и 0,6.

Предпочтительными гребнеобразными полимерами (F) являются, например, сополимеры этиленненасыщенных сложных эфиров дикарбоновых кислот, например, малеиновых или фумаровых сложных эфиров, с другими этиленненасыщенными мономерами, такими как олефины или сложные виниловые эфиры, например, винилацетат. Особенно подходящими олефинами здесь являются α -олефины, имеющие 10 - 20 и особенно 12 - 18 атомов углерода, например, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и их смеси. Также подходящими в качестве сомономеров являются олефины с более длинной цепью на основе олигомеризованных олефинов C_2-C_6 , например, поли(изобутилен), имеющий высокую долю общих двойных связей. Как правило, эти сополимеры эстерифицированы до степени по меньшей мере 50 мол.%, исходя из содержания в них карбоксильных групп, со спиртами, имеющими 10 - 20 и особенно 12 - 18 атомов углерода. Подходящие спирты включают n-декан-1-ол, n-додекан-1-ол, n-тетрадекан-1-ол, n-гексадекан-1-ол, n-октадекан-1-ол и их смеси. Особенно подходящими являются смеси n-тетрадекан-1-ола и n-гексадекан-1-ола.

В качестве гребнеобразных полимеров (F) также пригодны поли(алкилакрилаты), поли(алкилметакрилаты) и поли(алкилвиниловые эфиры), которые получены из жирных спиртов, содержащих 10 - 20 и особенно 12 - 18 атомов углерода, и поли(виниловые эфиры) которые получены из жирных кислот, имеющих 10 - 20 и особенно 12 - 18 атомов углерода. Предпочтительные гребнеобразные полимеры (F) имеют среднемассовую молекулярную массу 10000 - 200000 г/моль.

В другом предпочтительном осуществлении низкотемпературные присадки по изобретению и/или обработанные ими топливные масла содержат сополимер этилена (G)

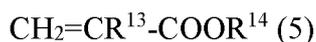
в качестве дополнительной присадки, улучшающей текучесть при низкой температуре. Предпочтительные сополимеры этилена (G) представляют собой сополимеры этилена и олефиново-ненасыщенных соединений. Подходящими сополимерами этилена (G) являются, в частности, такие, которые, помимо этилена, содержат 8 - 21 мол.%, и особенно 10 - 18 мол.%, одного или более олефиново-ненасыщенных соединений в качестве сомономеров. Предпочтительными олефиново-ненасыщенными соединениями являются виниловые эфиры, акриловые эфиры, метакриловые эфиры, алкилвиниловые эфиры и/или алкены. Сложные виниловые эфиры, предпочтительные в качестве сомомера, имеют формулу (4)



в которой R^{12} представляет C_1 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил и особенно C_6 - C_{12} -алкил, например, C_1 - C_{16} -алкил или C_1 - C_{12} -алкил. В другом осуществлении указанные алкильные группы могут быть замещены одной или более гидроксильными группами. В другом предпочтительном осуществлении R^{12} представляет линейный или разветвлённый алкильный радикал и более предпочтительно неоалкильный радикал, имеющий 7 - 11 атомов углерода, особенно имеющий 8, 9 или 10 атомов углерода. Особенно предпочтительные сложные виниловые эфиры получены из вторичных и особенно третичных карбоновых кислот, разветвление которых находится в альфа-положении к карбонильной группе. Подходящие сложные виниловые эфиры включают винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилизобутират, винилгексаноат, винилгептаноат, винилоктаноат, винилпивалат, винил-2-этилгексаноат, виниллаурат, винилстеарат и сложные эфиры версатиковой кислоты, такие как винилнеонаноат, винилнеодеканоат, винил неоундеканоат.

В другом предпочтительном осуществлении сополимеры этилена (G) содержат винилацетат и по меньшей мере один дополнительный виниловый эфир формулы 4, в которой R^{12} представляет C_4 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, особенно C_6 - C_{12} -алкил.

Сложные эфиры акриловой кислоты, предпочтительные в качестве сомомера, представляют собой сложные эфиры формулы (5)



в которой R^{13} представляет водород или метил, а R^{14} представляет C_1 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил и особенно C_6 - C_{12} -алкил, например, C_1 - C_{16} -алкил или C_1 - C_{12} -алкил. Подходящие акриловые эфиры включают, например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, н- и изобутил(мет)акрилат, гексил(мет)акрилат, октил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, децил(мет)акрилат, додецил(мет)акрилат,

тетрадецил(мет)акрилат, гексадецил(мет)акрилат, октадецил(мет)акрилат и смеси этих сомономеров.

Алкилвиниловые эфиры, предпочтительные в качестве сомономера, представляют собой соединения формулы (6)



в которой R^{15} представляет C_1 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил и особенно C_6 - C_{12} -алкил, например, C_1 - C_{16} -алкил или C_1 - C_{12} -алкил. Подходящие алкилвиниловые эфиры включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир. В другом осуществлении указанные алкильные группы могут быть замещены одной или более гидроксильными группами.

Алкены, предпочтительные в качестве сомономера, представляют собой мононенасыщенные углеводороды, имеющие 3 - 30 атомов углерода, в частности, имеющие 4 - 16 атомов углерода и особенно имеющие 5 - 12 атомов углерода, например, имеющие 3 - 16 или 3 - 12 атомов углерода. Предпочтительные алкены включают пропен, бутен, изобутилен, пентен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен и норборнен и его производные, такие как метилнорборнен и винилнорборнен.

Особенно предпочтительными сополимерами этилена (G) являются терполимеры, которые помимо этилена содержат 3,5 - 20 мол.%, особенно 8 - 15 мол.%, винилацетата и 0,1 - 12 мол.%, особенно 0,2 - 5 мол.% по меньшей мере одного относительно длинноцепочечного и предпочтительно разветвлённого винилового эфира, например, винил-2-этилгексаноата, винилнеонаноата или винилнеодеканоата, где общее содержание сомономера в терполимерах предпочтительно составляет 8 - 21 мол.%, особенно 12 - 18 мол.%, например, 8 - 18 мол.% или 12 - 21 мол.%. Кроме того, особенно предпочтительные сополимеры содержат, помимо этилена и 8 - 18 мол.% винилового эфира карбоновых кислот C_2 - C_{12} , также 0,5 - 10 мол.% олефинов, таких как пропен, бутен, изобутилен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен и/или норборнен.

Предпочтительно сополимеры этилена (G) имеют вязкость расплава при 140°C 20 - 10000 мПа·с, особенно 30 - 5000 Па·с, особенно 50 - 2000 мПа·с. Среднемассовая молекулярная масса, определённая с помощью гель-проникающей хроматографии в ТГФ относительно поли(стирольных) стандартов, предпочтительно составляет 3500 - 30000 г/моль и более предпочтительно 5000 - 15000 г/моль. Степени разветвления, определяемые с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии, предпочтительно составляют 1 - 9 $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ групп, особенно 2 - 6 групп $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$, которые не происходят из сомономеров.

В предпочтительном осуществлении используют смеси двух или более

вышеупомянутых сополимеров этилена (G). Сополимеры этилена (G), составляющие основу таких смесей, отличаются по меньшей мере одной характеристикой; например, они могут содержать разные сомомеры или иметь разное содержание сомомеров, молекулярные массы и/или уровни разветвления.

Соотношение в смеси между присадкой по изобретению и дополнительными компонентами (E), (F) и/или (G) может варьироваться в зависимости от применения. В предпочтительных присадках соотношение в смеси между присадкой по изобретению, с одной стороны, и дополнительными компонентами (E), (F) и/или (G), в пересчёте на активные ингредиенты, предпочтительно в каждом случае находится между 1:20 и 20:1, более предпочтительно между 1:10 - 10:1 и особенно между 1:5 - 5:1 (мас./мас.), например, между 1:20 и 10:1, между 1:20 и 5:1, между 1:10 и 20:1, между 1:10 и 5:1, между 1:5 и 20:1 или между 1:5 и 10:1.

Низкотемпературные присадки изобретения для облегчения обращения предпочтительно используют в виде концентратов, содержащих, наряду с низкотемпературной присадкой, 10 - 95 мас.%, предпочтительно 20 - 80 мас.% и особенно 25 - 60 мас.% масс, растворителя, например, 10 - 80 мас.% 10 - 60 мас.% 20 - 95 мас.% 20 - 60 мас.% 25 - 95 мас.% или 25% - 80 мас.%, растворителя. Предпочтительными растворителями являются высококипящие алифатические, ароматические углеводороды, спирты, сложные эфиры, простые эфиры и их смеси.

Низкотемпературные присадки по изобретению могут быть использованы отдельно или вместе с другими присадками, например, с другими присадками, улучшающими хладотекучесть, с депарафинизирующими присадками, моющими присадками, с антиоксидантами, присадками, улучшающими цетановое число, противозамутняющими присадками, деэмульгаторами, пеногасителями, красителями, ингибиторами коррозии, смазывающими присадками, ингибиторами образования шлама, отдушками и/или присадками для снижения температуры помутнения.

Присадка по изобретению улучшает низкотемпературные свойства топливных масел с низким содержанием серы, таких как керосин, топливо для реактивных двигателей, дизельное топливо, судовое дизельное топливо и топочное масло, которые содержат смазывающую присадку (C). Улучшение проявляется, например, в снижении температуры помутнения, температуры застывания, значения CFPP и/или улучшении диспергируемости парафина. Она особенно эффективна в топливном масле с низким содержанием ароматических соединений и особенно в топливном масле с содержанием ароматических соединений менее 40 мас.%, например, менее 30 мас.%. Присадка по изобретению также особенно эффективна в топливном масле, имеющем низкую конечную

точку кипения, и особенно в топливном масле, имеющем температуру 90% перегонки ниже 350°C, особенно ниже 340°C и особенно ниже 335°C. Присадка по изобретению также особенно эффективна в топливном масле, имеющем интервалы 20 - 90% объема перегонки при температуре менее 140°C и, в частности, менее 125°C и особенно 100 - 120°C, например, 100 - 140°C или 100 - 125°C. Присадка по изобретению особенно эффективна в топливных маслах, имеющих одновременно низкое содержание ароматических соединений и низкую конечную точку кипения.

Преимущества различных аспектов настоящего изобретения в отношении диспергируемости парафинов особенно заметны, когда охлаждение топливного масла происходит быстро, например, при скорости охлаждения $-0,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ или быстрее, например, $-1,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ или $-3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Преимущества различных аспектов настоящего изобретения также особенно заметно проявляются при длительном хранении более 16 часов, например, 24 часа, 60 часов или более. Преимущества также особенно заметны при хранении топливного масла с присадками при температуре на 5°C или более, например, 8°C или более и особенно на 10°C или более ниже точки помутнения топливного масла. Присадки по изобретению особенно эффективны в случае длительного хранения при очень низкой температуре.

Примеры

Все цифры в процентах, а также в ч/млн является массовыми, если не указано иное.

Для оценки улучшения низкотемпературных свойств топливных масел присадками по изобретению использованы топливные масла, охарактеризованные в таблице 1.

Измерения точки помутнения проводили в соответствии с ISO 3015, а значения CFPP (испытание на закупорку фильтра на холоде) в соответствии с EN 116. Молекулярные массы определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в ТГФ по сравнению с полистирольными стандартами. Количества маслорастворимого амина В (ч/млн), использованные в экспериментах в таблицах 3 - 8, дополнительно указаны в мас.% относительно количества (содержание активного ингредиента) амидо-аммонийной соли (А), добавленной в топливное масло.

Диспергируемость парафинов определяли в ходе седиментационных испытаний, которые проводили следующим образом:

350 мл топливного масла нагревали до 60°C в градуированном мерном цилиндре и добавляли количества присадок, охарактеризованных в таблицах 2А - 2D, которые указаны в таблицах 4, 7 и 8. Дозы, представленные в таблицах, указывают массы активных ингредиентов, добавленных в каждом случае относительно количества топливного масла (ч/млн по массе). Обработанное таким образом топливное масло

охлаждали до комнатной температуры. Для определения CFPP и температуры помутнения (до) отбирали 50 мл пробы. Оставшиеся 300 мл в градуированном мерном цилиндре охлаждали до соответствующей температуры хранения со скоростью охлаждения - $1,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в холодильнике. По истечении времени хранения, указанного в таблицах 4 и 7, образец оценивали визуально. При этом определяли и оценивали объём осевшей парафиновой фазы и появление над ней фазы топливного масла. Количественное определение приведено в процентах от объёма осадка. Небольшое количество осадка и фаза топливного масла, имеющая максимальную однородность мутности, показывают хорошую диспергируемость парафинов.

Кроме того, непосредственно после хранения в холодильнике выделяли верхние и нижние 20% по объёму образца и определяли температуру помутнения и CFPP двух фаз. Испытание на седиментацию считается пройденным, если выполнялись следующие пять критериев:

Критерий 1: Визуальная оценка дисперсности (vis) должна иметь равномерную мутность образца или объём осадка $< 1\%$ (d). В случае наличия большего количества осадка (s) испытание считается не пройденным.

Критерий 2: CP (точка помутнения) нижней фазы может быть не более чем на 2 К выше CP масла до хранения (ΔCP_u).

Критерий 3: CP верхней фазы может быть не более чем на 2 К ниже CP масла до хранения (ΔCP_o).

Критерий 4: CFPP нижней фазы может быть не более чем на 2 К выше CFPP масла до хранения (ΔCFPP_u).

Критерий 5: CFPP верхней фазы может быть не более чем на 2 К ниже CFPP масла до хранения (ΔCFPP_o).

Только небольшое отклонение температуры помутнения и точки закупоривания фильтра на холоде нижней и верхней фаз от контрольного значения для масла свидетельствует о хорошей диспергируемости парафинов.

Таблица 1. Характеристика используемых тестируемых масел:

	Тестируемое масло 1	Тестируемое масло 2	Тестируемое масло 3	Тестируемое масло 4	Тестируемое масло 5	Тестируемое масло 6	Тестируемое масло 7
Перегонка							
ТНК [°C]	196,7	176,8	176,2	187,3	201,4	173,2	183,4
20% [°C]	240,8	219,6	223,1	246,7	249,7	223,2	239,2
90% [°C]	327,2	318,9	331,0	332,8	333,8	332,9	328,1
(90-20)% [°C]	86,4	99,3	107,9	86,1	84,1	109,7	88,9
ТКК [°C]	355,1	340,1	358,1	360,6	354,9	357,4	358,7
Точка помутнения [°C]	-11,2	-16,0	-7,1	-7,1	-8	-7,8	-7,0
CFPP [°C]	-11	-18	-10	-8	-8	-8	-8
Температура текучести [°C]	-21	-24	-15	-15	-12	-18	-15
Плотность при 15°C [г/см ³]	0,8398	0,8412	0,8304	0838	0,8563	0,8328	0837
Содержание серы [ч/млн]	9	7	9	8	7	9	9
Содержание ароматики [мас. %]	32,75	29,9	24,7	28,67	23,94	19,09	29,5
Из которых моно [мас. %]	26,4	24,3	22,5	23,8	20,76	17,89	22,9
ди [мас. %]	5,87	4,32	2,0	4,53	3,01	1,2	6,4
поли [мас. %]	0,48	0,38	0,2	0,34	0,17	0	0,2
Содержание н-парафинов [мас. %]	23,2	24,3	26,5	23,7	26,3	22,5	23,5

2А: Характеристики используемой амидо-аммонийной соли (А)

A1	Продукт реакции сополимера C ₁₄ /C ₁₆ - α -олефина и малеинового ангидрида с 2 эквивалентами гидрированного диталловамина
A2	Продукт реакции этилендиаминтетрауксусной кислоты с 4 эквивалентами диталловамина для получения амидно-аммониевой соли
A3	Продукт реакции фталевого ангидрида и 2 эквивалентов ди(гидрированного таллов)амина

Таблица 2В. Характеристики использованных маслорастворимых аминов (В)

B1	Ди(талловамин)	B6	Талловпропилендиамин
B2	Ди(стеариламин)	B7	Диметилгексадециламин
B3	Талловамин	B8	Диметилкокоамин
B4	Диметиллауриламин	B9	Триэтилентетрамин
B5	Диметилтетрадециламин		

Таблица 2С. Характеристики использованных смазывающих присадок (С)

C1	Жирная кислота таллового масла
C2	Бис(эфир этиленгликоля) C ₁₈ -алкенилянтарной кислоты
C3	Диэтаноламид олеиновой кислоты
C4	Олеиновая кислота

Таблица 2D: Характеристика дополнительных присадок (D) – (G), улучшающих текучесть на холоде

D1	Нонилфенолформальдегидная смола, Mw = 4500 г/моль, 60% в более высококипящем ароматическом растворителе
D2	Додecilбензоатформальдегидная смола, Mw = 2100 г/моль, 50% в более высококипящем ароматическом растворителе
E1	Бегеновый сложный эфир алкоксилированного глицерина, Mr = 3100 г/моль; 50% в более высококипящем ароматическом растворителе
E2	ПЭГ 400-дибегенат, 50% в более высококипящем ароматическом растворителе
F1	Сополимер дитетрадецилфумарата, 50% в более высококипящем ароматическом растворителе
F2	Поли(C12/14-алкилакрилат), Mw = 85000 г/моль, 50% в более высококипящем ароматическом растворителе
G1	Сополимер этилена и 13,5 мол.% винилацетата, имеющий вязкость расплава V ₁₄₀ , измеренную при 140°C, 125 мПа·с, 65% в керосине. Плотность (40°C) = 0,85 г/см ³
G2	Терполимер этилена, 13 мол.% винилацетата и 2 мол.% винилнеодеканоата, имеющий вязкость расплава V ₁₄₀ , измеренную при 140°C, 95 мПа·с, 65% в керосине. Плотность (40°C) = 0,86 г/см ³
G3	Смесь равных частей G1 и G2
G4	Терполимер этилена, 13 мол.% винилацетата и 5 мол.% пропилена, имеющий вязкость расплава V ₁₄₀ , измеренную при 140°C, 110 мПа·с, 65% в керосине. Плотность (40°C) = 0,87 г/см ³

Как амидо-аммонийные соли (А), так и маслорастворимые амины (В) использовали в виде 60% концентратов в смеси высококипящих ароматических растворителей с целью облегчения обращения. Смазывающие присадки (С) использовали без предварительного разбавления. Дозировки, указанные в таблицах 3 - 9, приведены относительно количества активного ингредиента, добавленного в каждом случае.

Таблица 3. Подавление антагонизма, вызванного смазочными присадками, в отношении значения CFPP аминами в тестируемом масле 1

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестируемое масло содержит 260 ч/млн по объёму смеси из 1 мас. части D1 и 6 мас. частей G4 (CFI 1; плотность при 40°C = 0,91 г/см³),

Пример	A1	B1		C1	CFPP
	[ч/млн]	[ч/млн]	[мас.%]	[ч/млн]	[°C]
1 (сравн.)	24	-	-	-	-29
2 (сравн.)	24	4	17	-	-29
3 (сравн.)	24	10	42	-	-29
4 (сравн.)	24	20	83	-	-29
5 (сравн.)	24	-	-	200	-24
6	24	4	17	200	-26
7	24	10	42	200	-28
8	24	20	83	200	-29
9 (сравн.)	24	-	-	350	-22
10	24	4	17	350	-24
11	24	10	42	350	-26
12	24	20	83	350	-29

Таблица 4. Подавление антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении диспергирования парафинов аминами в тестируемом масле 2

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестируемое масло содержит 210 ч/млн по объёму смеси 3,5 мас. частей D1, 1 мас. часть E2 и 17 мас. частей G3 (CFI 1; плотность при 40°C = 0,90 г/см³). Температура хранения -22°C, время хранения 16 часов.

Пример	А [ч/млн]	В [мас.%; ч/млн]	С1 [ч/млн]	Осадок		Точка помутнения [°C]			ΔCP_o [°C]	ΔCP_u [°C]	CFPP [°C]			$\Delta CFPP_o$ [°C]	$\Delta CFPP_u$ [°C]	Оценка
				vis	об.%	До	Верх.	Нижн.			До	Верх.	Нижн.			
0(C)	A1 [54]	-	-	d	0	-16,7	-16,9	-16,4	0,2	0,3	-38	-37	-37	1,0	1,0	+
1(C)	A1 [54]	-	350	s	8	-16,5	-18,5	-12,5	2,0	4,0	-33	-34	-25	1,0	8,0	-
2	A1 [54]	B1 [31; 17]	350	d	0	-16,7	-16,4	-16,7	0,3	0,0	-37	-35	-35	2,0	2,0	+
3	A1 [54]	B2 [31; 17]	350	d	< 1	-16,4	-17,0	-15,3	0,6	1,1	-36	-38	-37	2,0	1,0	+
4	A1 [54]	B4 [31; 17]	350	d	0	-16,3	-16,8	-15,6	0,5	0,7	-35	-35	-34	0,0	1,0	+
5	A1 [54]	B9 [31; 17]	350	d	2	-16,2	-17,7	-14,5	1,5	1,7	-33	-35	-31	2,0	2,0	+
6	A1 [72]	-	-	d	0	-16,7	-16,9	-16,4	0,2	0,3	-36	-36	-35	0,0	1,0	-
7	A1 [72]	-	350	d	0	-16,5	-18,9	-14,1	2,4	2,1	-34	-34	-21	0,0	13,0	-
8	A2 [72]	-	350	d	0	-16,6	-18,6	-15,3	2,0	1,3	-34	-36	-28	2,0	6,0	-
9	A3 [72]	-	350	d	2	-16,2	-16,4	-14,1	0,2	2,1	-33	-33	-28	0,0	5,0	-
10	A2 [72]	B1 [21; 15]	350	d	0	-16,5	-16,6	-16,3	0,1	0,3	-35	-35	-34	0,0	1,0	+
11	A3 [72]	B1 [21; 15]	350	d	<1	-16,3	-16,4	-15,6	0,1	0,7	-35	-34	-33	1,0	2,0	+

Таблица 5. Подавление антагонизма, вызванного смазочными присадками, в отношении значения CFPP аминами в тестируемом масле 3

В качестве присадки для улучшения текучести тестируемое масло содержит 260 ч/млн по объёму смеси 3,5 мас. частей D1, 1 мас. части E1 и 15 мас. частей G2 (CFI 3; плотность при 40°C = 0,91 г/см³).

Пример	A	B		C	CFPP
	[ч/млн]	[ч/млн]	[мас.%]	[ч/млн]	[°C]
1 (сравн.)	A1 [24]	-		-	-27
2 (сравн.)	A1 [24]	B2 [7,5]	B2 [31]	-	-27
3 (сравн.)	A1 [24]	B4 [7,5]	B4 [31]	-	-26
4 (сравн.)	A1 [24]	B5 [7,5]	B5 [31]	-	-27
5 (сравн.)	A1 [24]	B6 [7,5]	B6 [31]	-	-28
6 (сравн.)	A1 [24]	B7 [7,5]	B7 [31]	-	-27
7 (сравн.)	A1 [24]	B8 [7,5]	B8 [31]	-	-27
8 (сравн.)	A1 [24]	-	-	C1 [200]	-13
9	A1 [24]	B2 [7,5]	B2 [31]	C1 [200]	-27
10	A1 [24]	B4 [7,5]	B4 [31]	C1 [200]	-26
11	A1 [24]	B5 [7,5]	B5 [31]	C1 [200]	-27
12	A1 [24]	B6 [7,5]	B6 [31]	C1 [200]	-27
13	A1 [24]	B7 [7,5]	B7 [31]	C1 [200]	-26
14	A1 [24]	B8 [7,5]	B8 [31]	C1 [200]	-26
15 (сравн.)	A1 [24]	-	-	C1 [350]	-15
16	A1 [24]	B1 [7,5]	B1 [31]	C1 [350]	-27
17	A1 [24]	B5 [7,5]	B4 [31]	C1 [350]	-27
18	A1 [24]	B6 [7,5]	B5 [31]	C1 [350]	-27
19	A1 [24]	B4 [7,5]	B6 [31]	C1 [350]	-26
20	A1 [24]	B7 [7,5]	B7 [31]	C1 [350]	-27
21	A1 [24]	B8 [7,5]	B8 [31]	C1 [350]	-26

Таблица 6. Подавление антагонизма, вызванного смазочными присадками, в отношении значения CFPP аминами в тестируемом масле 4.

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести в испытуемое масло добавлена смесь 3,5 мас. частей D1, 1 мас. части E1 и 17 мас. частей G4 (CFI 4; плотность при 40°C = 0,91 г/см³).

Пример	A	B		C	CFI 4	CFPP
	[ч/млн]	[ч/млн]	[мас.%]	[ч/млн]	[ч/млн об.]	[°C]
1 (сравн.)	A1 [30]	-	-	-	250	-27
2 (сравн.)	A1 [36]	-	-	-	300	-27
3 (сравн.)	A1 [30]	B2 [9]	B2 [31]	-	250	-27
4 (сравн.)	A1 [30]	B8 [9]	B8 [31]	-	250	-27
5 (сравн.)	A1 [30]	-	-	C1 [200]	250	-23
6 (сравн.)	A1 [36]	-	-	C1 [200]	300	-23
7	A1 [30]	B2 [9]	B2 [31]	C1 [200]	250	-27
8	A1 [30]	B8 [9]	B8 [31]	C1 [200]	250	-26
9 (сравн.)	A1 [30]			C1 [350]	250	-22
10 (сравн.)	A1 [36]			C1 [350]	300	-22
11	A1 [30]	B2 [9]	B2 [31]	C1 [350]	250	-27
12	A1 [30]	B8 [9]	B8 [31]	C1 [350]	250	-28

Таблица 7. Подавление антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении диспергирования парафинов аминами в тестируемом масле 5

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестируемое масло содержит 280 ч/млн по объёму смеси 4,0 мас. частей G1, 1 мас. части D1, 0,5 мас. частей F1 и 1 мас. части E1 (CFI 5; плотность при 40°C = 0,90 г/см³). Температура хранения -18°C, время хранения 24 часа.

Пример	А [ч/млн]	В [мас.%; ч/млн]	С [ч/млн]	Осадок		Точка помутнения [°C]			ΔCP_o [°C]	ΔCP_u [°C]	CFPP [°C]			$\Delta CFPP_o$ [°C]	$\Delta CFPP_u$ [°C]	Оценка
				vis	об. %	До	Верх.	Нижн.			До	Верх.	Нижн.			
(С)	A1 [36]	-	-	d	0	-7,9	-8,1	-7,6	0,2	0,3	-25	-26	-25	1,0	0,0	+
1(С)	A1 [36]	-	C1 [350]	s	4	-7,7	-9,3	-5,5	1,6	2,2	-22	-22	-18	0,0	4,0	-
2(С)	A1 [36]	-	C2 [350]	s	9	-7,9	-9,5	-5,3	1,6	2,6	-23	-22	-18	1,0	5,0	-
3(С)	A1 [36]	-	C3 [350]	s	7	-7,8	-9,6	-5,5	1,8	2,3	-22	-21	-18	1,0	4,0	-
4	A1 [36]	B1 [31; 9]	C1 [350]	d	0	-7,9	-7,9	-7,6	0,0	0,3	-26	-25	-25	1,0	1,0	+
5	A1 [36]	B1 [31; 9]	C2 [350]	d	> 1	-7,8	-7,9	-7,5	0,1	0,3	-25	-25	-24	0,0	1,0	+
6	A1 [36]	B1 [31; 9]	C3 [350]	d	0	-7,7	-7,9	-7,6	0,2	0,1	-25	-26	-24	1,0	1,0	+
7	A2 [36]	B8 [31; 9]	C1 [350]	d	< 1	-7,8	-8,1	-7,5	0,3	0,3	-26	-25	-25	1,0	1,0	+
8	A2 [36]	B8 [31; 9]	C2 [350]	d	0	-7,7	-8,2	-7,3	0,5	0,4	-25	-26	24	1,0	1,0	+
9	A2 [36]	B8 [31; 9]	C3 [350]	d	2	-7,8	-8,2	-7,5	0,4	0,3	-26	-24	-24	2,0	2,0	+

Таблица 8. Подавление антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении диспергирования парафинов аминами в тестируемом масле 6

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестируемое масло содержит 320 ч/млн смеси 3,5 мас. частей G3, 1 мас. части D2, 1 мас. части F2 и 1 мас. части E1 (CFI 6; плотность при 40°C = 0,90 г/см³). Температура хранения -18°C, время хранения 24 часа.

Пример	А [ч/млн]	В [мас.%; ч/млн]	С [ч/млн]	Осадок		Точка помутнения [°C]			ΔCP_o [°C]	ΔCP_u [°C]	CFPP [°C]			$\Delta CFPP_o$ [°C]	$\Delta CFPP_u$ [°C]	Оценка	
				vis	об.%	До	Верх.	Нижн.			До	Верх.	Нижн.				
(С)	A1 [48]	-	-	d	0	-8,0	-7,6	-8,2	0,4	0,2	-25	-26	-25	1	0	+	
1(С)	A1 [48]	-	C1 [300]	s	8	-7,7	-5,1	-5,3	2,6	2,4	-21	-23	-18	4	3	-	
2(С)	A1 [48]	-	C2 [300]	s	9	-7,6	-5,2	-3,5	2,4	4,1	-20	-22	-17	2	3	-	
3(С)	A1 [48]	-	C3 [300]	s	7	-7,5	-4,4	-1,8	3,1	5,8	-22	-18	-16	4	6	-	
4(С)	A1 [48]	-	C4 [300]	s	10	-7,9	-5,2	-4,8	2,7	3,1	-23	-20	-21	3	1	-	
5	A1 [48]	B1 [50; 24]	C1 [300]	d	0	-7,9	-8,0	-7,9	0,1	0,0	-25	-24	-26	1	1	+	
6	A1 [48]	B1 [50; 24]	C2 [300]	d	> 1	-8,0	-8,3	-7,4	0,7	0,6	-26	-26	-25	0	1	+	
7	A1 [48]	B1 [50; 24]	C3 [300]	d	0	-7,8	-8,1	-8,0	0,3	0,2	-27	-26	-27	1	0	+	
8	A1 [48]	B1 [50; 24]	C4 [300]	d	1	-7,9	-8,1	-7,5	0,2	0,4	-26	-25	-26	1	0	+	
9	A1 [48]	B3 [50; 24]	C4 [300]	d	1	-8,0	-8,5	-7,3	0,5	0,7	-25	-25	-24	0	1	+	

Таблица 9. Подавление антагонизма, вызванного смазочными присадками, в отношении значения CFPP аминами и смолами в тестируемом масле 7

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестируемое масло содержит смесь 1,5 части масс. E1 и 17 части масс. G4 (CFI 7; плотность при 40°C = 0,90 г/см³).

	A [ч/млн]	B [мас.%; ч/млн]	C [ч/млн]	D [ч/млн]	CFI 7 [ч/млн об.]	CFPP [°C]
1 (C)	A1 [48]	-	-	-	230	-20
2 (C)	A1 [48]	-	-	D1 [50]	230	-23
3 (C)	A1 [48]	-	C1 [300]	-	230	-15
4	A1 [48]	-	C1 [300]	D1 [50]	230	-18
5	A1 [48]	B1 [50; 24]	C1 [300]	-	230	-19
6	A1 [48]	B1 [50; 24]	C1 [300]	D1 [50]	230	-24
7(C)	A2 [48]	-	-	-	230	-19
8(C)	A2 [48]	-	-	D2 [50]	230	-22
9 (C)	A2 [48]	-	C2 [300]	-	230	-15
10	A2 [48]	-	C2 [300]	D2 [50]	230	-17
11	A2 [48]	B1 [50; 24]	C2 [300]	-	230	-19
12	A2 [48]	B1 [50; 24]	C2 [300]	D2 [50]	230	-22

Эксперименты в таблице 9 показывают, что антагонистическому эффекту, вызываемому смазывающей присадкой (C), на улучшение низкотемпературных свойств, обеспечиваемое амидно-аммонийной солью (A) в сочетании с дополнительными присадками, улучшающими текучесть, можно противодействовать путём добавления как амина (B), так и добавления смолы (D). Только путём добавления амина (B) и смолы (D) можно преодолеть антагонистический эффект.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Низкотемпературная присадка для топливных масел, имеющих содержание серы менее 50 ч/млн, содержащая

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

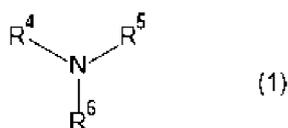
ii) 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), и

iii) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

2. Низкотемпературная присадка по п. 1, в которой поликарбоновая кислота выбрана из мономерных дикарбоновых кислот, мономерных поликарбоновых кислот и сополимеризованных дикарбоновых кислот.

3. Низкотемпературная присадка по п. 1 или 2, причем указанная низкотемпературная присадка содержит 1 - 95 мас.% амидо-аммонийной соли (А).

4. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-3, в которой маслорастворимый амин (В) имеет формулу (1)



в которой

R^4 представляет собой алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода, или группу формулы $-(CH_2)_n-[NR^7-(CH_2)_n]_m-NH_2$,

R^5 представляет собой водород, алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, или группу формулы $-(CH_2)_n-[NR^7-(CH_2)_n]_m-NH_2$,

R^6 представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

R^7 представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

n равно 2 или 3 и

m равно 0 – 10.

5. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-4, причем указанная низкотемпературная присадка содержит 15 – 70 мас.% и предпочтительно 20 - 50 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

6. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-5, в которой

маслорастворимый амин (В) представляет собой первичный, вторичный или третичный жирный амин.

7. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 4-6, в которой в формуле (1) R^4 представляет собой алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода,

R^5 представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, и

R^6 представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода.

8. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-7, в которой маслорастворимый амин (В) имеет по меньшей мере один алкильный радикал, имеющий 10 - 22 атомов углерода.

9. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-5 или 8, в которой маслорастворимый амин (В) представляет собой полиамин.

10. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1 - 9, в которой компонент iii) представляет собой алкилфенольную смолу или гидроксibenзоатную смолу.

11. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-10, причем указанная низкотемпературная присадка дополнительно содержит полиоксиалкиленовое соединение (Е).

12. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-11, причем указанная низкотемпературная присадка дополнительно содержит гребнеобразный полимер (F).

13. Низкотемпературная присадка по любому из пп. 1-12, причем указанная низкотемпературная присадка дополнительно содержит сополимер этилена (G).

14. Концентрат присадок, содержащий низкотемпературную присадку по любому из пп. 1-13 и 10 - 95 мас.% растворителя в расчете на общую массу концентрата присадок.

15. Применение низкотемпературной присадки по любому из пп. 1-13 или концентрата присадок по п. 14 для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С) и смолу (D), образованную из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона.

16. Применение по п. 15, в котором смазывающая присадка (С) содержит жирную кислоту, олигомер ненасыщенной жирной кислоты, алк(ен)илянтарную кислоту, неполный сложный эфир полиола с жирной кислотой, неполный сложный эфир полиола с олигомером ненасыщенной жирной кислоты, неполный сложный эфир полиола с алк(ен)илянтарной кислотой, амид жирной кислоты алканоламина или смесь двух или более из этих соединений.

17. Применение маслорастворимого амина (В) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла с низким содержанием серы, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) смазывающую присадку (С) и

iii) смолу (D), образованную из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона,

причем количество маслорастворимого амина (В) составляет 5 - 100 мас.% в расчете на количество амидно-аммонийной соли (А).

18. Применение по п. 17, в котором смазывающая присадка (С) выбрана из жирных кислот, олигомеров ненасыщенных жирных кислот, алк(ен)илянтарных кислот, неполных сложных эфиров полиолов с жирными кислотами, с олигомерами ненасыщенных жирных кислот и/или с алк(ен)илянтарными кислотами, амидов жирных кислот алканоламинов и их смесей.

19. Применение по п. 17, в котором смазывающая присадка (С) представляет собой жирную кислоту.

20. Применение по любому из пп. 17-19, в котором добавляется 15 – 70 мас.% и предпочтительно 20 - 50 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

21. Способ улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С) и смолу (D), образованную из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, путём добавления низкотемпературной присадки по любому из пп. 1-13 к топливному маслу.

22. Способ по п. 21, в котором топливное масло содержит 50 - 1000 ч/млн смазывающей присадки (С), выбранной из жирных кислот, олигомеров ненасыщенных жирных кислот, алк(ен)илянтарных кислот, неполных сложных эфиров полиолов с жирными кислотами, с олигомерами ненасыщенных жирных кислот, с алк(ен)илянтарными кислотами, амидов жирных кислот алканоламинов и их смесей.

23. Способ по п. 21 или 22, в котором смазывающая присадка (С) представляет собой жирную кислоту.

24. Топливное масло, имеющее содержание серы менее 50 ч/млн, содержащее смазывающую присадку (С) и низкотемпературную присадку по любому из пп. 1-12.

25. Топливное масло по п. 24, в котором содержание серы составляет менее 20

ч/млн и особенно предпочтительно менее 10 ч/млн.

26. Топливное масло по п. 24 или 25, причём указанное топливное масло содержит 50 - 1500 ч/млн (мас./мас.), предпочтительно 100 - 1000 ч/млн (мас./мас.) и особенно предпочтительно 200 - 800 ч/млн (мас./мас.) низкотемпературной присадки (А).

27. Топливное масло по любому из пп. 24-26, причём указанное топливное масло имеет минеральное происхождение.

28. Топливное масло по любому из пп. 24-27, причём указанное топливное масло включает синтетическое топливо или состоит из него.

29. Топливное масло по любому из пп. 24-28, причём указанное топливное масло представляет собой средний дистиллят.

30. Топливное масло по любому из пп. 24-29, причём указанное топливное масло представляет собой дизельное топливо или топочное масло.

**ИЗМЕНЁННАЯ ПО СТ. 34 РСТ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ К РАССМОТРЕНИЮ**

1. Применение низкотемпературной присадки, содержащей

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), и

iii) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А),

для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), причём смазывающая присадка (С) содержит

жирную кислоту,

олигомер ненасыщенной жирной кислоты,

алк(ен)илянтарную кислоту,

неполный сложный эфир полиола с жирной кислотой,

неполный сложный эфир полиола с олигомером ненасыщенной жирной кислоты,

неполный сложный эфир полиола с алк(эн)илянтарной кислотой,

амид жирных кислот алканоламина или

смесь двух или более из этих соединений.

2. Применение маслорастворимого амина (В) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла с низким содержанием серы, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) смазывающую присадку (С), и

iii) смолу (D), образованную из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона,

в котором количество маслорастворимого амина (В) составляет 5 - 100 мас.% в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), при этом смазывающая присадка (С) выбрана из жирных кислот, олигомеров ненасыщенных жирных кислот, алк(ен)илянтарных кислот, неполных сложных эфиров полиолов с жирными кислотами, с олигомерами ненасыщенных жирных кислот и/или с алк(ен)илянтарными кислотами, амидов жирных кислот алканоламинов и их смесей.

3. Применение по п. 2, в котором смазывающая присадка (С) представляет собой жирную кислоту.

4. Применение по п. 2 или 3, в котором добавляют 15 – 70 мас.%, предпочтительно 20 - 50 мас.%, маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

5. Способ улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С) и смолу (D), образованную из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, путём добавления низкотемпературной присадки к топливному маслу, в котором низкотемпературная присадка содержит

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), и

iii) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А),

причём топливное масло содержит 50 - 1000 ч/млн смазывающей присадки (С), выбранной из жирных кислот, олигомеров ненасыщенных жирных кислот, алк(ен)илсянтарных кислот, неплоных сложных эфиров полиолов с жирными кислотами, с олигомерами ненасыщенных жирных кислот, с алк(ен)илянтарными кислотами, аминов жирных кислот алканоламинов и их смесей.

6. Способ по п. 5, в котором смазывающая присадка (С) представляет собой жирную кислоту.

7. Топливное масло, имеющее содержание серы менее 50 ч/млн, содержащее смазывающую присадку (С) и низкотемпературную присадку, в котором низкотемпературная присадка содержит

i) по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммонийную соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,

ii) 5 - 100 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), и

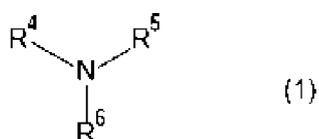
iii) 0,1 - 10 мас. частей смолы (D), образованной из по меньшей мере одного ароматического соединения, содержащего алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А), при этом смазывающая присадка (С) выбрана из жирных кислот, олигомеров ненасыщенных жирных кислот,

алк(ен)илсаянтарных кислот, неполных сложных эфиров полиолов с жирными кислотами, с олигомерами ненасыщенных жирных кислот и/или с алк(ен)илсаянтарными кислотами, амидов жирных кислот алканоламинов и их смесей.

8. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-7, в которых поликарбоновая кислота выбрана из мономерных дикарбоновых кислот, мономерных поликарбоновых кислот и сополимеризованных дикарбоновых кислот.

9. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-8, в которых низкотемпературная присадка содержит 1 - 95 мас.% амидо-аммонийной соли (А).

10. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-9, в которых маслорастворимый амин (В) имеет формулу (1)



в которой

R^4 представляет собой алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода, или группу

формулы $-(CH_2)_n-[NR^7-(CH_2)_n]_m-NH_2$,

R^5 представляет собой водород, алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, или группу формулы $-(CH_2)_n-[NR^7-(CH_2)_n]_m-NH_2$,

R^6 представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

R^7 представляет водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода,

N равно 2 или 3 и

M равно 0 - 10.

11. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-10, в которых низкотемпературная присадка содержит 15 - 70 мас.% и предпочтительно 20 - 50 мас.% маслорастворимого амина (В) в расчете на количество амидо-аммонийной соли (А).

12. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-11, в которых маслорастворимый амин (В) представляет собой первичный, вторичный или третичный жирный амин.

13. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 11-12, в которых в формуле (1)

R^4 представляет собой алкильный радикал, имеющий 8 - 22 атомов углерода,

R^5 представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода, и

R⁶ представляет собой водород или алкильный радикал, имеющий 1 - 22 атомов углерода.

14. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-13, в которых маслорастворимый амин (B) имеет по меньшей мере один алкильный радикал, имеющий 10 - 22 атомов углерода.

15. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-14, в которых маслорастворимый амин (B) представляет собой полиамин.

16. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-15, в которых компонент iii) представляет собой алкилфенольную смолу или гидроксibenзоатную смолу.

17. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-16, в которых низкотемпературная присадка дополнительно содержит полиоксиалкиленовое соединение (E).

18. Применение, способ или топливное масло по любому из пп. 1-17, в которых низкотемпературная присадка дополнительно содержит гребнеобразный полимер (F).

19. Применение, способ или топливное масло по любому пп. 1-18, в которых низкотемпературная присадка дополнительно содержит сополимер этилена (G).

20. Топливное масло по п. 7, в котором содержание серы составляет менее 20 ч/млн и особенно предпочтительно менее 10 ч/млн.

21. Топливное масло по п. 7 или 20, причём указанное топливное масло содержит 50 - 1500 ч/млн (мас./мас.), предпочтительно 100 - 1000 ч/млн (мас./мас.) и особенно 200 - 800 ч/млн (мас./мас.) низкотемпературной присадки (A).

22. Топливное масло по любому из пп. 7 или 20-21, причём указанное топливное масло имеет минеральное происхождение.

23. Топливное масло по любому из пп. 7 или 20-22, причём указанное топливное масло содержит синтетическое топливо или состоит из него.

24. Топливное масло по любому из пп. 7 или 20-23, причём указанное топливное масло представляет собой средний дистиллят.

25. Топливное масло по любому из пп. 7 или 20-24, причём указанное топливное масло представляет собой дизельное топливо или топочное масло.