

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202291789** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.09.14

(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/EP2021/050784**

(87) **WO 2021/190794 2021.09.30**

(71) Заявитель:

**КЛАРИАНТ ИНТЕРНЭШНЛ ЛТД
(CH)**

(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) Настоящее изобретение относится к топливному маслу, имеющему содержание серы менее 50 ч./млн, содержащему i. по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммониевую соль (A) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином и ii. 5-100 мас.% маслорастворимого амина (B) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (A), и iii. смазывающую присадку (C), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканоламидами, причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

A1

202291789

202291789

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 некоторую долю растворенных n-парафинов. При низкой температуре твердые парафины осаждаются при достижении температуры помутнения («CP»). При дальнейшем охлаждении кристаллы n-парафина, имеющие форму пластин, образуют «структуру карточного домика», что приводит к тому, что минеральное масла или дистиллят минерального масла утрачивает текучесть, даже если оно все еще остается преимущественно жидким. В результате осаждения n-парафинов в интервале от температуры помутнения до температуры застывания («PP»), текучесть, в частности, среднедистиллятного топлива значительно ухудшается; парафины забивают фильтры и приводят к неравномерной подаче или полной остановке подачи топлива в агрегаты сгорания. Подобные нарушения возникают в случае светлого топочного масла.

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). Помимо традиционных эфиров жирных кислот в качестве биодизельного топлива первого поколения, за последние несколько лет были разработаны различные методы производства синтетического топлива. Их можно использовать для получения практически не содержащих ароматических соединений парафиновых углеводородов, в особенности из утильного жира и фракций остатков пищевой промышленности, рыбной промышленности и скотобоен, а также из фракций других растительных масел, не предназначенных для пищевой промышленности. Такое синтетическое топливо включает в себя, например, гидроочищенные растительные масла (HVOs), которые можно получить гидродеоксигенацией растительных масел, необязательно с последующей изомеризацией сырых продуктов. Следующим примером является синтетическое топливо, получаемое методом Фишера-Тропша. Компоненты такого 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 упомянутые выше синтетические топлива, а также их смеси со средними дистиллятами минерального или ископаемого происхождения, как правило, имеют менее благоприятные низкотемпературные характеристики, чем средние дистилляты только ископаемого происхождения. В контексте настоящего изобретения средние дистилляты минерального или ископаемого происхождения, биотопливо второго поколения и их смеси совместно называют топливным маслом.

Помимо обычных способов устранения проблем, связанных с парафинами, (термически, механически или при помощи растворителей), которые относятся только к удалению уже образовавшегося осадка, был разработан ряд химических добавок (ингибиторов парафинов), которые, за счет физического взаимодействия с выпавшими кристаллами парафина, изменяют их форму, размер и адгезионные свойства. В частности, было найдено, что полезными ингибиторами парафина или присадками для улучшения низкотемпературных свойств/улучшителями текучести средних дистиллятов («MDFI») такого типа являются полимеры, имеющие парафиноподобные структурные элементы, например, сополимеры этилена с виниловыми эфирами и/или акриловыми эфирами и особенно этилен-винилацетатные полимеры («EVA») и их комбинации с гребнеобразными полимерами, содержащими длинные алкильные боковые цепи. Такие добавки служат дополнительными зародышами кристаллов 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 крайней мере, образуют на фильтре слой, проникаемый для жидкой части топливного масла, обеспечивая, таким образом, бесперебойную работу. Топливные масла с добавлением присадок все еще можно перекачивать и перерабатывать при температуре, которая часто более чем на 20°C ниже, чем в случае топлива без добавления присадок. Эффективность ингибиторов отложений парафинов обычно выражают, в соответствии с европейским стандартом EN 116, косвенным образом, определяя точку закупоривания холодного фильтра («CFPP») для топлива с присадками.

Один из недостатков данных присадок для улучшения текучести в условиях низких температур состоит в том, что модифицированные с их помощью кристаллы парафина из-за своей более высокой плотности по сравнению с жидкой частью топливного масла в еще большей степени оседают на дне резервуара в процессе хранения топлива. Это приводит к образованию гомогенной фазы с низким содержанием парафина в верхней части резервуара и двухфазного обогащенного парафином слоя в нижней его части. Поскольку

как в случае автомобильных топливных баков, так и резервуаров для хранения или расходных резервуаров топливо обычно отбирают немного выше основания резервуара, существует риск того, что высокая концентрация твердых парафинов приведет к засорению фильтров и дозирующих устройств. Этот риск возрастает по мере того как температура хранения становится ниже температуры осаждения парафинов, поскольку количество осажденного парафина увеличивается с понижением температуры.

Указанные проблемы можно уменьшить за счет дополнительного использования диспергаторов парафина или добавок, препятствующих осаждению парафина («WASA»). Известны различные диспергаторы парафинов как мономерной, так и полимерной структуры.

Примеры известных мономерных диспергаторов парафина включают продукты реакции алкенилспиробислактонов с аминами, описанные в EP-A-0413279.

Кроме того, в EP-A-0061894 раскрыты маслорастворимые соединения азота, например, продукты реакции фталевого ангидрида с аминами, используемые в смеси с сополимерами этилена-винилацетата.

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

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

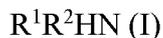
В EP-A-0283293 описаны сополимеры на основе алифатических олефинов и малеинового ангидрида, где сополимер должен содержать как сложноэфирные, так и амидные группы, каждая из которых содержит алкильную группу, имеющую по меньшей мере 10 атомов углерода. Кроме того, в данной заявке раскрыты сополимеры, полученные реакцией вторичного амина с полимером, содержащим ангидридные группы, с образованием амида и солей аммония в равном соотношении из ангидридных групп.

В EP-A-0606055 описаны терполимеры на основе ангидридов α,β -ненасыщенных дикарбоновых кислот, α,β -ненасыщенных соединений и полиоксиалкиленовых эфиров низших ненасыщенных спиртов, и их применение в качестве ингибиторов отложения 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 ангидридов α,β -ненасыщенных дикарбоновых кислот, где звенья ангидрида дикарбоновой кислоты превращены в имидные, амидные или аммониевые звенья путем полимераналогичной реакции с полиэфираминами или алканоламинами.

В WO 2008/113757 описана смесь, содержащая

(a) от 5% до 95 мас. % по меньшей мере одного органического соединения, способного улучшить характеристики низкотемпературной текучести топлива, и

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



в которой R^1 представляет гидрокарбильный радикал, который содержит от 6 до 40 атомов углерода, и может также содержать функциональные группы первичного и/или вторичного и/или третичного амина, а R^2 обозначает гидрокарбильный радикал, содержащий от 6 до 40 атомов углерода, где R^1 и R^2 вместе могут образовывать 5-7-членный цикл, где общая сумма компонентов (a) и (b) составляет 100 мас. %.

В DE-2557793 описана композиция среднестиллятного топлива, обладающего улучшенными свойствами низкотемпературной текучести, содержащая

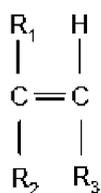
(1) примерно от 0,005% до 0,10 мас. % (из расчета на массу всей топливной композиции) диалкилзамещенного вторичного амина, в котором каждая алкильная группа является линейной и содержит от 8 до 30 атомов углерода,

(2) примерно от 0,003% до 0,20 мас. % депрессорной присадки, понижающей температуру застывания, и

(3) примерно от 0,025% до 0,50 мас. % аморфного петролатума, температура плавления которого составляет примерно от 25 до 60°C, а среднечисленная молекулярная масса составляет примерно от 600 до 1100, который практически не содержит нормальных парафинов,

в которой депрессорная присадка состоит из

(A) маслорастворимый сополимер этилена, среднечисленная молекулярная масса которого составляет примерно от 1000 до 50000, который представляет собой сополимер, содержащий от 3 до 40 молярных долей этилена и 1 молярную долю сомономера, а именно, C_3 - C_{16} - α -моноолефина или ненасыщенного сложного эфира, имеющего следующую формулу:



в которой

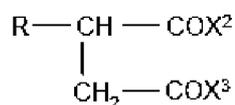
R_1 представляет водород или метильный радикал,

R_2 представляет $-OOCR_4$ или $-COOR_4$, где R_4 представляет водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 16 атомов углерода, R_3 представляет водород или радикал -

COOR₄; или

(B) хлорзамещенный полиэтилен, среднечисленная молекулярная масса которого составляет от 1000 до 20000, а содержание хлора составляет от 4% до 35 мас.%; или

(C) гидрокарбилзамещенное производное сукцинамовой кислоты, имеющее формулу:



в которой

R представляет линейный алифатический гидрокарбильный радикал, который содержит 0 или 1 ненасыщенность олефинового типа и от 14 до 40 атомов углерода, и связан с сукцинильной группой по вторичному атому углерода, один из двух X² и X³ радикалов представляет -NYY¹, где Y¹ обозначает алифатические гидрокарбильные группы, содержащие от 14 до 40 атомов углерода, а другой из радикалов X² и X³ обозначает радикал формулы:



в которой

n равен 0 или 1, Y² и Y³ представляют водород или алифатические или оксиалифатические углеводороды, содержащие от 1 до 30 атомов углерода, или, вместе с атомом азота, с которым они связаны, образуют 5-7-членный гетероцикл, или

(D) гидрированный сополимер бутадиена и стирола.

US-8287608 раскрывает композицию, содержащую смесь по меньшей мере одного амина, содержащего по меньшей мере одну алициклическую группу, и по меньшей мере одной монокарбоновой кислоты или жирной кислоты, содержащей от восьми до 22 атомов углерода. Композиция относится к технической проблеме, состоящей в том, что коммерчески доступные жирные кислоты и смеси жирных кислот склонны замерзать или образовывать кристаллы при температурах, обычных в зимних условиях. Замерзание или образование кристаллов затрудняет обращение с присадками, особенно их введение в топливо. Поэтому существует необходимость в совершенствовании смазывающих присадок, чтобы снизить температуру помутнения самих смазывающих присадок, не оказывая при этом отрицательное воздействия на другие желательные свойства.

Поскольку требования к экологичности топлива и продуктов его сгорания постоянно возрастают, содержание серы в среднем дистилляте постепенно снижали с 1990-х годов, и в настоящее время в большинстве регионов оно ограничено максимальным значением 10 ч/млн. Однако процессы нефтепереработки, используемые

для десульфуризации топливных масел ископаемого происхождения, снижают не только концентрацию нежелательных соединений серы, но и содержание других компонентов, например, полициклических ароматических соединений и других полярных соединений, которые необходимы для определенным образом расположенных частей двигателя, например, для инжекционного насоса. Следовательно, к топливу с низким содержанием серы необходимо добавлять так называемую смазывающую присадку для обеспечения достаточной смазывающей способности. Обычно она содержит 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 оказывать смазывающее действие, потребность в смазывающих присадках особенно высока в случае топлива, содержащего или состоящего из биотоплива второго поколения.

Однако часто бывает так, что добавление смазывающей присадки к топливному маслу приводит к снижению эффективности диспергаторов парафина, содержащих в качестве активного ингредиента амидо-аммониевую соль поликарбоновой кислоты. Это проявляется, например, в том, что низкотемпературные свойства, устанавливающиеся при использовании таких диспергаторов парафинов, ухудшаются при добавлении смазывающей присадки, или не достигаются низкотемпературные свойства, которые можно получить с помощью диспергатора парафинов. В особенности этот антагонизм наблюдается в тех случаях, когда необходимо обеспечить дисперсию парафинов в очень критических условиях, например, при хранения топливного масла при температуре не просто на 5 К, как обычно, а на 10 К и больше, например, на 15 К ниже температуры помутнения топливного масла и/или в течение продолжительных периодов времени от нескольких дней до недель. За счет увеличения дозировки диспергатора парафина можно, как правило, лишь частично преодолеть этот антагонистический эффект, если это вообще получится.

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в предоставлении диспергатора парафина, улучшенного по сравнению с предшествующим уровнем техники, эффективность которого не снижается при введении смазывающей присадки, выбранной из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами, и/или амидов жирных кислот с алканоламидами, в топливное масло, содержащее диспергатор парафина.

Следующая цель изобретения состоит в улучшении характеристик отклика диспергаторов парафинов в таком топливном масле с низким содержанием серы, содержащем смазывающую присадку, выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот полиолов и/или амидов жирных кислот и алканоламидов. Под

улучшением характеристик отклика в настоящем описании подразумевают, что улучшение свойств при низких температурах, достигаемое при данной дозировке диспергатора парафинов, является сопоставимым или даже превосходящим в отсутствие или в присутствии смазывающей добавки в топливном масле. Под сопоставимой эффективностью имеют в виду, что свойства при низких температурах в своей совокупности максимально приближаются к значениям, полученным без добавления смазывающей присадки.

Кроме того, в настоящем изобретении предоставлено топливное масло, которое, благодаря добавлению диспергатора парафинов и смазывающей присадки, выбранной из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот полиолов и/или амидов жирных кислот и алканоламидов, имеет такие же или по меньшей мере сопоставимые свойства при низких температурах по сравнению с таким же топливным маслом после добавления только лишь диспергатора парафинов.

В настоящее время было неожиданно обнаружено, что эффективность диспергатора парафинов, содержащего не только маслорастворимую амидо-аммониевую соль поликарбоновой кислоты, но и маслорастворимый амин, не снижается при добавлении смазывающей присадки к топливному маслу, содержащему диспергатор парафинов и маслорастворимый амин. Равным образом характеристики отклика диспергатора парафинов, содержащего амидо-аммониевую соль поликарбоновой кислоты, которые были ухудшены за счет присутствия смазывающей присадки в топливном масле, могут быть улучшены путем добавления маслорастворимого амина к диспергатору парафинов. Кроме того, антагонистический эффект, оказываемый смазывающей присадкой на эффективность или характеристики отклика диспергатора парафинов, содержащего амидо-аммониевую соль поликарбоновой кислоты, можно подавить добавлением к топливному маслу маслорастворимого амина.

В настоящем изобретении, во-первых, предоставлено топливное масло, имеющее содержание серы менее 50 ч/млн, содержащее

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (B) из расчета на амидо-аммониевую соль (A), и

iii. смазывающую присадку (C), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов, и амидов жирных кислот и алканоламидов, причем

топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива, или их смеси.

Во-вторых, в изобретении предоставлено применение низкотемпературной присадки, содержащей

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на амидо-аммониевую соль (А),

для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов, и амидов жирных кислот и алканоламидов, причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

В-третьих, в изобретении предоставлено применение маслорастворимого амина (В), взятого в количестве 5-100 мас. % из расчета на амидо-аммониевую соль (А), для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего

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

iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов, и амидов жирных кислот и алканоламидов,

причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

В-четвертых, в изобретении предоставлен способ улучшения характеристик отклика топливного масла, содержащего смазывающую присадку (С) и имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, на добавление амидо-аммониевой соли (А), отличающийся тем, что к топливному маслу добавляют от 5 до 100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на амидо-аммониевую соль (А), причем смазывающая присадка (С) выбрана из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот и полиолов, и амидов жирных кислот и алканоламидов, и причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

В-пятых, в изобретении предоставлен способ улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот полиолов и амидов жирных кислот алканоламидов, за счет добавления в топливное масло низкотемпературной присадки, содержащей

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на амидо-аммониевую соль (А), и

причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

Комбинацию (А) и (В) далее также называют «присадка изобретения». Маслорастворимую амидо-аммониевую соль (А) поликарбоновой кислоты с моно и/или диалкиламином также называют в контексте настоящего изобретения амидо-аммониевой солью (А).

В соответствии с изобретением под улучшением характеристик отклика низкотемпературных присадок подразумевается, что по меньшей мере одно низкотемпературное свойство топливного масла, которое было придано или может быть придано за счет присутствия амидо-аммониевой соли (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 приданы или могут быть приданы за счет присутствия амидо-аммониевой соли (А) в отсутствие смазывающей присадки (С). Под низкотемпературными свойствами в настоящем описании подразумевают, отдельно или в сочетании, температуру помутнения, точку закупоривания холодного фильтра (CFPP), диспергируемость парафинов и температуру застывания (PP) топливных масел.

Характеристики отклика низкотемпературных присадок, содержащих амидо-аммониевые соли (А), особенно ухудшаются в топливных маслах, содержащих более 10 ч/млн смазывающей присадки (С), особенно более 50 ч/млн и особенно более 100 ч/млн смазывающей присадки (С).

Амидо-аммониевая соль (А)

Маслорастворимая амидо-аммониевая соль (А) 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 содержат 2 или более, например, 3, 4 или более карбоксильных групп; в случае сополимеризованных дикарбоновых кислот молекула полимера содержит количество карбоксильных групп, соответствующее удвоенной степени полимеризации. Поликарбоновая кислота может также включать гетероатомы, такие как кислород, сера

и/или азот. Предпочтительные поликарбоновые кислоты, содержащие карбоксильные группы, содержат от 3 до 20 атомов углерода, а предпочтительно от 4 до 10 атомов углерода, например, от 3 до 10 или от 4 до 20 атомов углерода. Углеродный скелет, содержащий карбоксильные группы, может быть алифатическим или ароматическим. Он может прерываться гетероатомами, например, N, O и S.

Примеры мономерных дикарбоновых кислот включают малеиновую кислоту, фумаровую кислоту, кротоновую кислоту, итаконовую кислоту, янтарную кислоту, C₁-C₄₀-алкенилянтарную кислоту, адипиновую кислоту, глутаровую кислоту, пимелиновую кислоту, себациновую кислоту и малоновую кислоту, а также фталевую кислоту, изофталевую кислоту и терефталевую кислоту. Примеры мономерных поликарбоновых кислот включают тримеллитовую кислоту, пиромелитовую кислоту, нитрилотриуксусную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту, метилглициндиуксусную кислоту, глутаминовую кислоту-N,N-диуксусную кислоту, и их смеси. Особенно предпочтительными мономерными поликарбоновыми кислотами являются малеиновая кислота, фталевая кислота, нитрилотриуксусная кислота и этилендиаминтетрауксусная кислота.

Примеры сополимеризованных дикарбоновых кислот включают сополимеры ненасыщенных по этиленовому типу дикарбоновых кислот, например, малеиновой кислоты или фумаровой кислоты и/или итаконовой кислоты. Особенное предпочтение отдается сополимерам малеинового ангидрида. Предпочтительными являются сомономеры, придающие сополимеру свойство маслорастворимости. Под термином «маслорастворимый» подразумевают, что сополимер после взаимодействия с моно- и/или диалкиламином без остатка растворяется в топливном масле, в которое будет внесена присадка в дозах, имеющих практическое значение. Особенно подходящие сомономеры представляют собой, например, олефины, алкиловые эфиры акриловой кислоты и метакриловой кислоты, алкилвиниловые сложные эфиры и алкилвиниловые простые эфиры. Предпочтительными олефинами являются α -олефины и стирол. Особое предпочтение отдается сомономерам, включающим алкильные радикалы, содержащие от 2 до 40, предпочтительно содержащие от 6 до 24, в частности, содержащие от 8 до 20, и в особенности содержащие от 10 до 16 атомов углерода, например, сомономерам, содержащим от 2 до 24, содержащим от 2 до 20, содержащим от 2 до 16, содержащим от 6 до 40, содержащим от 6 до 20, содержащим от 6 до 16, содержащим от 8 до 40, содержащим от 8 до 24, содержащим от 8 до 20, содержащим от 10 до 40, содержащим от 10 до 24 или содержащим от 10 до 20 атомов углерода в алкильном радикале. Алкильные радикалы могут быть линейными или разветвленными, предпочтительно, они являются

линейными. В случае олефинов число атомов углерода считают, исходя из алкильного радикала, связанного с двойной связью. Предпочтительные α -олефины представляют собой додецен, тетрадецен, гексадецен, октадецен и их смеси. Сополимеры могут быть статистическими сополимерами, блок-сополимерами или еще какими-либо альтернирующими полимерами. С учетом полимеризационных свойств малеинового ангидрида предпочтение отдается его альтернирующим со- и терполимерам. Примеры подходящих со- и терполимеров включают 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). Среднемассовая молекулярная масса полимерных сополимеров предпочтительно составляет от 400 до 20000, более предпочтительно от 500 до 10000, например, от 1000 до 5000 г/моль (по данным ГПХ в ТГФ относительно полистирольных стандартов).

Амидо-аммониевые соли (А) могут быть получены действием моно- и/или диалкиламина на поликарбоновую кислоту. Неоднократно отмечалось, что целесообразно исходить из реакционноспособного производного поликарбоновой кислоты, например, из сложного эфира, ангидрида или галогенангидрида. При этом особое предпочтение отдается ангидридам кислот.

Моно- и/или диалкиламины, предпочтительные для получения амидо-аммониевых солей (А) из поликарбоновых кислот или их реакционноспособных производных, представляют соединения формулы $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, в которой 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, особенно C_{12} - C_{24} -алкил, C_{12} - C_{24} -алкенил или циклогексил, а остальные группы представляют или водород, C_1 - C_{36} -алкил, C_2 - C_{36} -алкенил, циклогексил, или группу формулы $(\text{A-O})_x\text{-E}$ или

$-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$, в которых А представляет этильную или пропильную группу, x представляет число от 1 до 50, $\text{E} = \text{H}$, C_1 - C_{30} -алкил, C_5 - C_{12} -циклоалкил или C_6 - C_{30} -арил, а $n = 2, 3$ или 4 , а Y и Z независимо представляют H , C_1 - C_{30} -алкил или $-(\text{A-O})_x$. В качестве моно- и/или диалкиламинов применимы также полиамины формулы $-\text{N}-(\text{CH}_2)_n\text{]}_m\text{-NR}^1\text{R}^2$, в которой m представляет число от 1 до 20, а n , R^1 и R^2 определены выше. Алкильные и алкиленовые радикалы могут быть линейными или разветвленными и содержат до двух двойных связей. Предпочтительно они являются линейными и в значительной степени насыщенными, что означает, что их йодное число составляет менее 75 г $\text{I}_2/100$ г, предпочтительно менее 60 г $\text{I}_2/100$ г, и особенно от 1 до 10 г $\text{I}_2/100$ г. Предпочтение отдается вторичными аминам, в которых две группы из числа R^1 , R^2 и R^3 представляют 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. Подходящие моноалкиламины представляют, 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 цепей на основе природного сырья, например кокоамин, талловамин, гидрированный талловамин, дикокоамин, диталловамин и ди(гидрированный талловамин). Особенно предпочтительными производными аминов являются соли аминов, имиды и/или амиды, например, амидо-аммониевые соли вторичных жирных аминов, в частности, дикокоамина, диталловамина и дистеариламина.

Найдено, что особенно предпочтительные амидо-аммониевые соли (А) представляют собой 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 равной степени в качестве маслорастворимых полярных соединений азота подходят амиды и аммонийные соли аминокислот, таких как нитрилтриуксусная кислота или этилендиаминтетрауксусная кислота, со вторичными аминами (см. EP 0 398 101). Другие маслорастворимые полярные соединения азота представляют сополимеры малеинового ангидрида с α,β -ненасыщенными соединениями, которые могут быть необязательно введены во взаимодействие с первичными моноалкиламинами и/или алифатическими спиртами (см. EP-A-0 154 177, EP-0 777 712), продукты реакции алкенилспиробислактонов с аминами (см. EP-A-0 413 279 B1) и, в соответствии с EP-A-0 606 055 A2, продукты реакции терполимеров на основе ангидридов α,β -ненасыщенных дикарбоновых кислот, α,β -ненасыщенных соединений и полиоксиалкиленовых эфиров с низшими ненасыщенными спиртами.

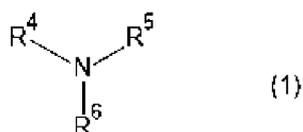
Для улучшения низкотемпературных свойств амидо-аммониевую соль (А) добавляют к топливному маслу с низким содержанием серы, подлежащему обработке, предпочтительно, в количестве от 1 до 100 ч/млн, более предпочтительно в количестве от 5 до 75 ч/млн, и особенно в количестве от 10 до 50 ч/млн, например, в количестве от 1 до 75 ч/млн, в количестве от 1 до 50 ч/млн, в количестве от 5 до 100 ч/млн, в количестве от 5 до 50 ч/млн, в количестве от 10 до 100 ч/млн, или в количестве от 10 до 75 ч/млн (в мас./мас. в каждом случае).

Маслорастворимый амин (В)

Согласно изобретению, предпочтительные маслорастворимые амины (В)

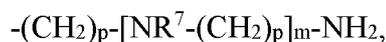
представляют амины, температура кипения которых превышает начальную температуру кипения топливного масла с низким содержанием серы, которое подлежит введению присадки. Под начальной температурой кипения имеют в виду температуру кипения при нормальном давлении. Характеристики кипения средних дистиллятов могут быть определены, например, с помощью анализа кипения в соответствии со стандартом DIN EN ISO 3405. Особое предпочтение отдается аминам с температурой кипения, составляющей по меньшей мере 110°C, в частности, аминам с температурой кипения, составляющей по меньшей мере 150°C, например, по меньшей мере 175°C. Это предотвращает потерю амина из обработанного топливного масла с низким содержанием серы в процессе его транспортировки и/или хранения.

Предпочтительные маслорастворимые амины (B) имеют формулу (1)



в которой

R^4 представляет алкильный радикал, содержащий от 8 до 22 атомов углерода, или группу формулы



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

R^6 представляет водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода,

R^7 представляет H или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода,

p равен 2 или 3, а

m равен 0 или целому числу от 1 до 10.

В первом предпочтительном варианте осуществления маслорастворимый амин (B) представляет собой жирный амин (Bi), содержащий по меньшей мере один алкильный радикал, содержащий по меньшей мере 8 атомов углерода, предпочтительно содержащий от 12 до 22 и, в частности, содержащий от 14 до 20 атомов углерода, например, содержащий от 8 до 22 атомов углерода, содержащий от 12 до 20 атомов углерода от 14 до 22 атомов углерода. Предпочтительные жирные амины (Bi) имеют формулу (1), в которой

R^4 представляет алкильный радикал, содержащий от 8 до 22 атомов углерода,

R^5 представляет водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода, и

R^6 представляет водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода.

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

В первом предпочтительном варианте осуществления жирный амин (Bi) представляет первичный амин, в котором R^4 представляет алкильный радикал, содержащий от 8 до 22 атомов углерода, а R^5 и R^6 представляют водород. В особенно предпочтительном варианте осуществления жирный амин (Bi) представляет смесь разных первичных аминов.

Во втором предпочтительном варианте осуществления жирный амин (Bi) представляет вторичный амин, в котором R^4 представляет алкильный радикал, содержащий от 10 до 22 атомов углерода, R^5 представляет алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода, а R^6 представляет водород. В особенно предпочтительных вторичных аминах R^5 представляет алкильный радикал, содержащий от 10 до 22 атомов углерода. В особенно предпочтительном варианте осуществления R^4 и R^5 представляют смесь цепей различной длины. В еще более предпочтительном варианте осуществления жирный амин (Bi) представляет смесь разных вторичных аминов формулы (1).

В третьем предпочтительном варианте осуществления жирный амин (Bi) представляет третичный амин, в котором R^4 представляет алкильный радикал, содержащий от 10 до 22 атомов углерода, а R^5 и R^6 независимо представляют алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода. В особенно предпочтительных третичных аминах формулы (1) R^4 и R^5 независимо представляют алкильный радикал, содержащий от 10 до 22 атомов углерода, а R^6 представляет алкильный радикал, содержащий от 1 до 6 атомов углерода. В особенно предпочтительном варианте осуществления R^4 , R^5 и R^6 независимо представляют смесь цепей различной длины. В еще более предпочтительном варианте осуществления жирный амин (Bi) представляет смесь разных третичных аминов формулы (1).

Алкильные радикалы R^4 , R^5 и R^6 независимо могут быть линейными или разветвленными; если они содержат по меньшей мере 5 атомов углерода, они также могут быть циклическими или содержать циклические структурные элементы. Предпочтительно они 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 термином «по существу насыщенными» имеется в виду, что содержащие их амины имеют йодное число по Вейсу

не больше 20 г I₂/100 г, более предпочтительно не больше 10 г I₂/100 г и особенно не больше 5 г I₂/100 г.

Примеры предпочтительных алкильных радикалов R⁴, R⁵ и R⁶, содержащих от 10 до 20 атомов углерода, включают децильный, ундецильный, додецильный, тридецильный, тетрадецильный, гексадецильный, октадецильный, олеильный и эйкозильный радикалы и их смеси. В случае, когда R⁴, R⁵ и R⁶ содержат смеси различных алкильных радикалов, каждая из цепей индивидуальной длины предпочтительно присутствует в смесях в количестве от 1 до 99 мас. %, а более предпочтительно от 5 до 95 мас. %. Особое предпочтение отдается смесям алкильных радикалов, полученных из возобновляемого сырья, например, кокоалкильному, таллоалкильному и бегенильному радикалам. Примерами предпочтительных алкильных радикалов R⁵ и R⁶, содержащих от 1 до 9 атомов углерода, являются метильный, этильный, пропильный, бутильный, пентильный, гексильный, гептильный, октильный и нонильный радикалы и их смеси. Особенно предпочтительный алкильный радикал R⁵ и R⁶, содержащий 1-9 атомов углерода, представляет метильный радикал.

Примеры первичных жирных аминов (Bi), которые предпочтительны в соответствии с изобретением, представляют дециламин, додециламин, тридециламин, тетрадециламин, гексадециламин, октадециламин и эйкозиламин, и их смеси. Особое предпочтение отдается аминам, полученным из фрагментов цепей возобновляемого сырья, например, кокоамину, таллоамину, гидрированному таллоамину и бегениламину.

Примеры вторичных жирных аминов (Bi), которые предпочтительны в соответствии с изобретением, представляют ди(децил)амин, дидодециламин, дитридециламин, дитетрадециламин, дигексадециламин, диоктадециламин, диэйкозиламин, додецилтетрадециламин, додецилгексадециламин, тетрадецилгексадециламин, гексадецилоктадециламин и их смеси. Особое предпочтение отдается аминам, полученным из фрагментов цепей возобновляемого сырья, например дикокоамину, диталлоамину, ди(гидрированному таллоамину) и дибегениламину.

Примеры третичных жирных аминов (Bi), которые предпочтительны в соответствии с изобретением, представляют 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 отдается жирным аминам (Bi), полученным из фрагментов цепей возобновляемого сырья, например N-метилдикокофеттамину, N-метилдиталлфеттамину,

N-метилди(гидрированному талловамину) и N-метилдибегениламину.

В случае жирных аминов (Bi), в которых радикалы R⁴, R⁵ и/или R⁶ имеют разные определения, а также в случае смесей жирных аминов (Bi), средняя длина алкильной цепи (в молярном выражении) радикалов R⁴, R⁵ и R⁶, если они не являются водородом, предпочтительно составляет от 10 до 18, и особенно от 12 до 17,5, например, от 10 до 17,5 или от 12 до 18. Жирные амины, которые особенно предпочтительны в соответствии с изобретением, представляют дикокамин, ди(гидрированный таллов)амин, дистеариламин и их смеси.

Во втором предпочтительном варианте осуществления маслорастворимый амин (B) представляет собой полиамин (Bii), содержащий по меньшей мере одну группу формулы - (CH₂)_p-[NR⁷-(CH₂)_p]_m-NH₂, в которой R⁷ представляет H или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода, p равен 2 или 3, а m равен 0 или целому числу от 1 до 10. Предпочтительно, R⁷ представляет H. Как следствие, полиамины (Bii) включают по меньшей мере два атома азота, связанных через алкиленовый радикал, содержащий два или три атома углерода. Особенно предпочтительные полиамины содержат от 2 до 10, например, два, три или четыре атома азота. Примерами предпочтительных полиаминов являются этилендиамин, пропилендиамин, диэтилентриамин, дипропилентриамин, триэтилететраамин, тетраэтиленпентамин, лаурилпропилендиамин, талловпропилендиамин, лаурилдипропилентриамин, талловдипропилентриамин и олеилтрипропилентетраамин.

Маслорастворимый амин (B) присутствует в присадке и в топливном масле с низким содержанием серы, в которое она внесена, в количестве 5-100 мас. % из расчета на количество амидо-аммониевой соли (A). Присадка предпочтительно содержит от 10 до 100 мас. %, более предпочтительно от 15 до 70 мас. % и, в частности, от 20 до 50 мас. %, например, от 5 до 100 мас. %, от 5 до 70 мас. %, от 5 до 50 мас. %, от 10 до 100 мас. %, от 10 до 70 мас. %, от 10 до 50 мас. %, от 15 до 100 мас. %, от 15 до 50 мас. %, от 20 до 100 мас. % или от 30 до 70 мас. % маслорастворимого амина (B) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (A).

При использовании маслорастворимого амина (B) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла с низким содержанием серы согласно третьему объекту изобретения, а также для улучшения характеристик отклика топливного масла с низким содержанием серы, содержащего смазывающую присадку (C), на добавление амидо-аммониевой соли (A), к топливному маслу с низким содержанием серы добавляют 5-100 мас. %, предпочтительно от 10 до 75 мас. %, более предпочтительно от 15 до 70 мас. % и особенно от 20 до 65 мас. %, например, от 5 до 75 мас. %, от 5 до 70 мас.

%, от 5 до 65 мас. %, от 10 до 100 мас. %, от 10 до 70 мас. %, от 10 до 65 мас. %, от 15 до 100 мас. %, от 15 до 75 мас. %, от 15 до 65 мас. %, от 20 до 100 мас. %, от 20 до 75 мас. % или от 30 до 70 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А), присутствующей в топливном масле или подлежащей добавлению к нему.

В третьем объекте изобретении маслорастворимый амин (В) добавляют к топливному маслу с низким содержанием серы, содержащему амидо-аммониевую соль (А) и смазывающую присадку (С). Это улучшает низкотемпературные свойства, например, дополнительно снижает значение CFPP и/или улучшает диспергирование парафинов.

Альтернативным образом, маслорастворимый амин (В) согласно четвертому объекту изобретения также может быть добавлен к топливному маслу с низким содержанием серы до добавления к нему амидо-аммониевой соли (А) и смазывающей присадки (С), чтобы предотвратить возникновение антагонистического эффекта при последующем добавлении амидо-аммониевой соли (А) и смазывающей присадки (С).

Смазывающая присадка (С)

Смазывающие присадки представляют собой присадки к маслам, которые улучшают смазывающие свойства топливных масел с низким содержанием серы. В используемой дозе они предпочтительно снижают величину фрикционного износа (R; в мкм) при испытании с использованием теста HFRR (тест смазывающих свойств с помощью высокочастотной возвратно-поступательной установки) в топливном масле по сравнению с тем же топливом без добавления смазывающей присадки по меньшей мере на 10%, более предпочтительно по меньшей мере на 20% и особенно по меньшей мере на 25%. Величину фрикционного износа можно определить, например, при помощи теста HFRR в соответствии со стандартом DIN ISO 12156-1. Стандартные смазывающие присадки представляют собой маслорастворимые амфифильные соединения, образующие пленку на подлежащих смазыванию частях двигателя.

Смазывающие присадки (С), имеющие критическое значение в отношении ухудшения низкотемпературных свойств, устанавливаемых амидо-аммониевыми солями (А), в частности, представляют амфифилы, имеющие алкильный или алкенильный радикал, содержащий от 10 до 28 атомов углерода, а предпочтительно от 12 до 22 атомов углерода, с которым связана полярная концевая группа, и которые представляют жирные кислоты, неполные сложные эфиры жирных кислот и полиолов, и амиды жирных кислот с алканамидами. Наиболее выраженный эффект наблюдается в случае жирных кислот.

Примеры смазывающих присадок (С), антагонистическое влияние которых

преодолено в соответствии с изобретением, представляют насыщенные и особенно ненасыщенные жирные кислоты, содержащие от 10 до 20 атомов углерода, и предпочтительно содержащие от 12 до 22 атомов углерода, например, содержащие от 10 до 22 атомов углерода или содержащие от 12 до 18 атомов углерода в алкильном или алкенильном радикале. Кроме того, также преодолен антагонистический эффект, вызванный алк(ен)илянтарными кислотами, содержащими алк(ен)ильные радикалы в упомянутом диапазоне длины цепи. Алк(ен)ильный радикал жирных кислот и/или алк(ен)илянтарных кислот может быть линейным, разветвленным или циклическим. Кроме того, преодолевается антагонистический эффект, вызванный неполными сложными эфирами упомянутых жирных кислот с полигидроксильными соединениями, например, с этиленгликолем или глицерином. Кроме того, преодолевается антагонистический эффект, вызванный амидами упомянутых выше жирных кислот с первичными или вторичными алканоламинами, каждый из которых содержит от 2 до 4 атомов углерода на алкильную группу, например, с этаноламином, пропаноламином, N-метилэтаноламином, диэтаноламином. Термин алк(ен)ил включает в себя алкильный и алкенильные радикалы, где алкенильные радикалы могут быть моно- или полиненасыщенными.

Примеры смазывающих присадок в рамках настоящего изобретения представляют лауриновую кислоту, миристиновую кислоту, пальмитиновую кислоту, стеариновую кислоту, арахиновую кислоту, пальмитолеиновую кислоту, малеиновую кислоту, элаидиновую кислоту, эруковую кислоту, линоленовую кислоту, додеценилянтарную кислоту, тетрадеценилянтарную кислоту, гексадеценилянтарную кислоту, октадеценилянтарную кислоту и их смеси. В предпочтительном варианте осуществления смазывающая присадка представляет смесь жирных кислот, полученных из природного сырья, например, жирных кислот кокосового масла, жирных кислот пальмового масла, жирных кислот соевого масла, жирных кислот рапсового масла, талловых жирных кислот или жирных кислот таллового масла.

Необязательно можно использовать указанные жирные кислоты в смеси с по меньшей мере одним полициклическим углеводородным соединением. Предпочтительные полициклические углеводородные соединения представляют смоляные кислоты, экстрагированные из древесных смол, в частности, смолы хвойных деревьев. Смоляные кислоты предпочтительно выбраны из группы, включающей абиетиновую кислоту, дигидроабиетиновую кислоту, тетрагидроабиетиновую кислоту, дегидроабиетиновую кислоту, неоабиетиновую кислоту, пимаровую кислоту, левопимаровую кислоту, палюстровую кислоту и их производные.

Описанные выше насыщенные и особенно ненасыщенные жирные кислоты,

содержащие от 10 до 20 атомов углерода, а также алк(ен)илянтарные кислоты, содержащие C₁₀-C₂₈-алк(ен)ильные радикалы и предпочтительные варианты их осуществления, также являются предпочтительными исходными веществами для получения неполных сложных эфиров полиолов и алканоламидов.

Предпочтительные полиолы содержат от 2 до 10 атомов углерода и от 2 до 6 ОН групп, но не более одной ОН группы на атом углерода. Примеры предпочтительных полиолов включают этиленгликоль, пропиленгликоль, бутиленгликоль, глицерин, пентаэритрит и сорбит. Под неполными сложными эфирами подразумевают, что по меньшей мере одна ОН группа полиола не эстерифицирована. Примерами неполных сложных эфиров жирных кислот с полигидроксисоединениями являются моностеарат этиленгликоля, моноталловат этиленгликоля, моноолеат глицерина и моноталловат глицерина.

Предпочтительные алканоламины представляют первичные и вторичные амины, содержащие один и два гидроксильных радикала, соответственно. Предпочтительные гидроксильные радикалы содержат от двух до 4 атомов углерода и, в частности, 2 или 3 атома углерода. Примеры предпочтительных алканоламинов включают этаноламин, пропаноламин, диэтанолламин и дипропаноламин. Примеры жирных амидов, полученных на основе жирных кислот и гидроксидов, включают 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 от 20 до 2000 ч/млн, особенно предпочтительно от 50 до 1000 ч/млн, и особенно предпочтительно от 100 до 500 ч/млн, например, от 10 до 2000 ч/млн, от 10 до 1000 ч/млн, от 10 до 500 ч/млн, от 20 до 1000 ч/млн, от 20 до 500 ч/млн, от 50 до 2000 ч/млн, от 50 до 500 ч/млн, от 100 до 2000 ч/млн, или от 100 до 1000 ч/млн (в мас./мас. каждый) смазывающей присадки (С).

Топливное масло с низким содержанием серы

Под топливными маслами с низким содержанием серы в контексте изобретения имеют в виду топливные масла, содержание серы в которых не превышает 50 ч/млн, предпочтительно не превышает 20 ч/млн, и особенно топлива с содержанием серы не более 10 ч/млн (мас./мас.). Содержание серы в топливных маслах может быть определено, например, согласно стандарту EN ISO 20846 или EN ISO 20884.

Топливные масла имеют минеральное или синтетическое происхождение. Они по существу состоят из углеводородов и не содержат сложных эфиров.

Предпочтительные топливные масла представляют средние дистилляты. Более конкретно, средние дистилляты относятся к минеральным маслам, получаемым перегонкой сырой нефти и имеющим температуру кипения в интервале примерно от 150 до 450°C и, в частности, в интервале примерно от 170 до 390°C, например, керосину, авиационному топливу, дизельному топливу и топочному маслу. Средние дистилляты обычно содержат примерно от 5 до 50 мас. %, например, примерно от 10 до 35 мас. % n-парафинов, из которых длинноцепные парафины могут выкристаллизовываться в процессе охлаждения и ухудшать текучесть среднего дистиллята. Низкотемпературные присадки согласно изобретению являются особенно предпочтительными для средних дистиллятов, содержание ароматических соединений в которых составляет менее 40 мас. %, например, менее 30 мас. %. Композиции изобретения также особенно предпочтительны в случае средних дистиллятов, имеющих низкую конечную температуру кипения, т.е. в случае средних дистиллятов, 90% температур перегонки которых ниже 350°C, в частности, ниже 340°C и в особых случаях ниже 335°C, и кроме того, в случае средних дистиллятов, диапазон кипения которых для дистилляционного объема от 20% до 90% составляет ниже 140°C и, в частности, ниже 125°C и особенно от 80 до 120°C, например, от 80 до 140°C или от 80 до 125°C. Под ароматическими соединениями имеют в виду общую сумму моно-, ди- и полициклических ароматических соединений, которые могут быть определены методом HPLC (высокоэффективной жидкостной хроматографии) согласно стандарту DIN EN 12916 (издание 2001 г.).

Предпочтительные топливные масла могут также содержать или состоять из одного или более синтетических топлив. В предпочтительном варианте осуществления топливные масла содержат в общей сложности от 1 до 50 об. %, более предпочтительно, от 2 до 30 об. % и особенно от 3 до 20 об. % одного или более синтетических топлив. Примеры предпочтительных синтетических топлив включают гидроочищенные растительные масла (HVOs). Их можно получить, например, каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров, а также животных жиров. Необязательно возможно подвергнуть гидрированные растительные масла изомеризации для корректировки низкотемпературных свойств. Еще одним примером являются синтетические топлива, полученные синтезом Фишера-Тропша.

Согласно изобретению, топливные масла с низким содержанием серы, обладающие улучшенными свойствами текучести в условиях низких температур, предпочтительно содержат от 1 до 100 ч/млн, более предпочтительно от 5 до 75 ч/млн и, в частности, от 10 до 50 ч/млн, например, от 1 до 75 ч/млн, от 1 до 50 ч/млн, от 5 до 100 ч/млн, от 5 до 50 ч/млн, от 10 до 100 ч/млн, или от 10 до 75 ч/млн, (в мас./мас. каждый) амидо-аммониевой

соли (А) и 5-100 мас. %, предпочтительно от 10 до 70 мас. % и, в частности, от 15 до 65 мас. %, например, от 5 до 70 мас. %, от 5 до 65 мас. %, от 10 до 100 мас. %, от 10 до 65 мас. %, от 15 до 100 мас. % или от 15 до 70 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли.

Для улучшения низкотемпературных свойств и, в частности, значения CFPP и/или диспергирования парафина, к топливному маслу с низким содержанием серы добавляют предпочтительно от 1 до 100 ч/млн, более предпочтительно от 5 до 75 ч/млн и особенно от 10 до 50 ч/млн, например, от 1 до 75 ч/млн, от 1 до 50 ч/млн, от 5 до 100 ч/млн, от 5 до 50 ч/млн, от 10 до 100 ч/млн, или от 10 до 75 ч/млн (в мас./мас. каждый) амидо-аммониевой соли (А) и 5-100 мас. %, предпочтительно от 10 до 70 мас. % и особенно от 15 до 65 мас. %, например, от 5 до 70 мас. %, от 5 до 65 мас. %, от 10 до 100 мас. %, от 10 до 65 мас. %, от 15 до 100 мас. % или от 15 до 70 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А).

Прочие компоненты (D)-(G)

В предпочтительном варианте осуществления амидо-аммониевую соль (А) добавляют к топливному маслу с низким содержанием серы в комбинации с одной или более другими известными присадками для улучшения текучести в условиях низких температур. Каждый компонент из числа амидо-аммониевой соли (А), присадки изобретения, состоящей из (А) и (В), а также других присадок для улучшения текучести в условиях низких температур может быть добавлен к топливному маслу по отдельности, либо в виде компонента композиции присадок. Предпочтительные композиции присадок и/или обработанные ими топливные масла, соответственно, также содержат одну или более дополнительных присадок для улучшения текучести в условиях низких температур. Предпочтительные дополнительные присадки для улучшения текучести в условиях низких температур представляют собой

D) смолы, полученные из ароматических соединений, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов

E) маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения

F) гребнеобразные полимеры

G) сополимеры этилена

Еще одни предпочтительные дополнительные присадки для улучшения текучести в условиях низких температур представляют собой смолы (D), полученные из ароматических соединений, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов. 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 содержат от 1 до 20, в частности от 4 до 16 и особенно от 6 до 12 атомов углерода, например, от 1 до 16, от 1 до 12, от 4 до 20, от 4 до 12, от 6 до 20 или от 6 до 16 атомов углерода. Примерами предпочтительных алкильных радикалов являются н-, изо- и третбутильный, н- и изопентильный, н- и изогексильный, н- и изооктильный, н- и изононильный, н- и изодецильный, н- и изододецильный, тетрадецильный, гексадецильный, октадецильный, трипропенильный, тетрапропенильный, трибутенильный, тетрабутенильный, поли(пропенильный) и поли(изобутенильный) радикал.

Предпочтительные смолы прежде всего представляют алкилфенолальдегидные смолы, полученные из алкилфенолов, содержащих один или два алкильных радикала, находящихся в орто- и/или пара-положении к ОН группе. Особенно предпочтительные исходные вещества представляют собой 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 фенольной ОН группе. В предпочтительном варианте осуществления алкилфенольные смолы (D) получены с использованием смесей алкилфенолов с различными алкильными радикалами. Алкильные радикалы, например, могут включать цепи различной длины и/или различные варианты разветвления (изомеры). Например, найдено, что подходящими смолами являются смолы на основе бутилфенола с одной стороны, и октил-, нонил- и/или додецилфенола в молярном соотношении от 1:10 до 10:1, с другой стороны.

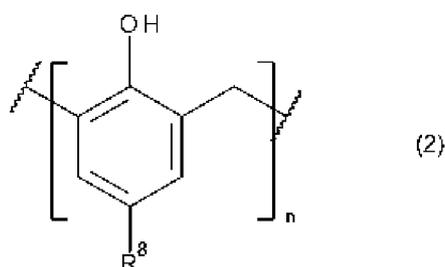
Другие предпочтительные алкилфенольные смолы содержат структурные звенья аналогов фенола, таких как салициловая кислота, гидроксibenзойная кислота и ее производные, такие как сложные эфиры, амиды и соли. Особенно предпочтительны сложные эфиры, амиды и соли, полученные из спиртов или аминов, содержащих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

Подходящими альдегидами для конденсации с ароматическими соединениями, содержащими алкильный радикал, являются альдегиды, содержащие от 1 до 12 атомов углерода, а предпочтительно, альдегиды, содержащие от 1 до 4 атомов углерода, например, формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, бутиральдегид, 2-этилгексаналь, бензальдегид, глиоксиловая кислота и их реакционноспособные эквиваленты, такие как параформальдегид и триоксан. Особое предпочтение отдается формальдегиду в форме параформальдегида и особенно формалина.

Молекулярная масса смолы (D), определенная методом гель-проникающей

хроматографии относительно поли(стирольных) стандартов в ТГФ, предпочтительно составляет от 500 до 25000 г/моль, более предпочтительно от 800 до 10000 г/моль, и особенно от 1000 до 5000 г/моль, например, от 1500 до 3000 г/моль. Обязательным условием при этом является то, что смола (D) должна быть маслорастворимой, по крайней мере в концентрациях, соответствующих применению, которые составляют от 0,001 до 1 мас. %.

В предпочтительном варианте осуществления смола (D), полученная из ароматического соединения, содержащего по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегида и/или кетона, представляет собой олигомер или полимер, включающий повторяющееся структурное звено формулы (2)



в которой

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

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

Предпочтительно, R^8 представляет C_1 - C_{20} -алкил, и особенно C_4 - C_{16} -, например, C_6 - C_{12} -алкил. Еще более предпочтительно, R^9 представляет 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) на основе ароматических соединений, содержащих по меньшей мере один алкильный радикал, и альдегидов и/или кетонов, могут быть получены известными способами, например, конденсацией соответствующих алкилфенолов с формальдегидом, т.е. при использовании от 0,5 до 1,5 моль, предпочтительно от 0,8 до 1,2 моль формальдегида на моль алкилфенола. Конденсацию можно проводить без растворителя, но предпочтительно проводить ее в присутствии инертного органического растворителя с нулевой или лишь частичной смешиваемостью с водой, например, минерального масла, спирта, простого эфира или т.д. Особое предпочтение отдается растворителям, которые способны образовывать азеотропные смеси с водой. Используемые растворители такого типа, в частности, представляют собой ароматические соединения, такие как толуол,

ксилол, диэтилбензол и высококипящие промышленные смеси растворителей, например, Shellsol® AB и Solvent Naphtha. Кроме того, в качестве растворителей подходят жирные кислоты и их производные, например, сложные эфиры с низшими спиртами, содержащими от 1 до 5 атомов углерода, например, этанолом и особенно метанолом. Конденсацию предпочтительно проводят при температуре от 70 до 200°C, например, от 90 до 160°C. Обычно ее осуществляют при катализе основаниями, взятыми в количестве от 0,05 до 5 мас. %, или предпочтительно кислотой, взятой в количестве от 0,05 до 5 мас. %. 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, разветвленный и/или циклический углеводородный радикал, содержащий от 1 до 40 атомов углерода, а предпочтительно содержащий от 3 до 24 атомов углерода. Особое предпочтение отдается ароматическим сульфокислотам, в частности, алкилароматическим моносульфокислотам, содержащим один или более C₁-C₂₈-алкильных радикалов и особенно тем из них, которые содержат C₃-C₂₂-алкильные радикалы, например, содержат C₁-C₂₂-алкильные радикалы. Подходящие примеры включают метансульфокислоту, бутансульфокислоту, бензолсульфокислоту, п-толуолсульфокислоту, ксилолсульфокислоту, 2-мезитилсульфокислоту, 4-этилбензолсульфокислоту, изопропилбензолсульфокислоту, 4-бутилбензолсульфокислоту, 4-октилбензолсульфокислоту, додецилбензолсульфокислоту, дидодецилбензолсульфокислоту, нафталинсульфокислоту. Кроме того, подходят смеси указанных сульфокислот. Обычно они остаются в продукте как таковые или в нейтрализованной форме после завершения реакции. Нейтрализацию предпочтительно проводят с использованием аминов и/или ароматических оснований, поскольку они могут оставаться в продукте; соли, содержащие ионы металлов и, следовательно, образующие золу, обычно отделяют.

В следующем предпочтительном варианте осуществления низкотемпературные присадки согласно изобретению и/или топливные масла, в которые они добавлены, содержат маслорастворимое полиоксиалкиленовое соединение (E) в качестве дополнительной присадки для улучшения текучести. Примеры предпочтительных маслорастворимых полиоксиалкиленовых соединений (E) включают сложные эфиры, простые эфиры и простые/сложные эфиры полиолов, содержащие по меньшей мере один алкильный радикал, содержащий от 12 до 30 атомов углерода. В предпочтительном

варианте осуществления маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения (E) содержат по меньшей мере 2, например, 3, 4 или 5 алифатических углеводородных радикалов. Эти радикалы предпочтительно независимо содержат от 16 до 26 атомов углерода, например, от 17 до 24 атомов углерода. Данные радикалы маслорастворимых полиоксиалкиленовых соединений (E) предпочтительно являются линейными. Еще более предпочтительно, чтобы они были в значительной степени насыщенными и, в частности, представляли собой алкильные радикалы. Особенно предпочтительны сложные эфиры.

Полиолы, особенно подходящие для получения предпочтительных полиоксиалкиленовых соединений (E), представляют собой полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, полибутиленгликоли и сополимеры на их основе со средней молекулярной массой от 100 до 5000 г/моль, а предпочтительно от 200 до 2000 г/моль. В предпочтительном варианте осуществления маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения (E) получены из полиолов, содержащих 3 или более ОН групп, более предпочтительно из полиолов, содержащих от 3 до 50 ОН групп, а особенно из полиолов, содержащих от 4 до 10 ОН групп, например, из полиолов, содержащих от 3 до 10 ОН групп или от 4 до 50 ОН групп. Примеры предпочтительных полиолов включают неопентилгликоль, глицерин, триметилолэтан, триметилпропан, сорбит, пентаэритрит, и олигомеры, содержащие от 2 до 10 мономерных звеньев, получаемые из них конденсацией, например, глицерин. Кроме того, в качестве полиолов подходят высшие полиолы, например, сорбит, сахароза, глюкоза, фруктоза и их олигомеры, например, циклодекстрин, при условии, что их алкоксилаты на основе сложных или простых эфиров растворимы в масле, по крайней мере в количествах, соответствующих применению. Предпочтительны полиоксиалкиленовые соединения на основе разветвленного полиоксиалкиленового каркаса, с которым связаны многочисленные алкильные радикалы, придающие конечному соединению свойство растворимости в масле.

Как правило, полиолы прореагировали с алкиленоксидом, взятым в количестве от 3 до 70 моль, предпочтительно от 4 до 50 и особенно от 5 до 20 моль алкиленоксида, например, от 3 до 50, от 3 до 20, от 4 до 70, от 4 до 30, от 5 до 70 или от 5 до 20 моль алкиленоксида на гидроксильную группу полиола. Предпочтительные алкиленоксиды включают этиленоксид, пропиленоксид и/или бутиленоксид. Алкоксилрование осуществляется известными способами.

Жирные кислоты, предпочтительные для проведения эстерификации алкоксилрованных полиолов, содержат от 12 до 30 и особенно от 16 до 26 атомов углерода, например, от 12 до 26 или от 16 до 30 атомов углерода. Подходящие жирные кислоты представляют собой, например, лауриновую кислоту, тридекановую кислоту,

миристиновую кислоту, пентадекановую кислоту, пальмитиновую кислоту, маргариновую кислоту, стеариновую кислоту, изостеариновую кислоту, арахиновую кислоту и бегеновую кислоту, олеиновую кислоту и эруковую кислоту, пальмитолеиновую кислоту, миристолеиновую кислоту, рицинолеву кислоту и смеси жирных кислот, полученных из природных жиров и масел. Предпочтительные смеси жирных кислот содержат более 50 мол.% жирных кислот, содержащих по меньшей мере 20 атомов углерода. Предпочтительно менее 50 мол.% жирных кислот, используемых для эстерификации, содержат двойные связи, в частности, менее 10 мол.%; в частности, они являются насыщенными в весьма существенной степени. Эстерификация может также протекать с участием реакционноспособных производных жирных кислот, таких как сложные эфиры низших спиртов (например, метиловых или этиловых сложных эфиров) или ангидриды.

В контексте настоящего изобретения под насыщенным в очень существенной степени подразумевают йодное число (по Вийсу, аналогично стандарту EN 14111) используемой жирной кислоты или используемого жирного спирта, составляющее до 5 г I₂ на 100 г жирной кислоты или жирного спирта.

Полиол и жирные кислоты используют для эстерификации, исходя из содержания гидроксильных групп, с одной стороны, или карбоксильных групп, с другой стороны, в соотношении от 1,5:1 до 1:1,5, предпочтительно в соотношении от 1,1:1 до 1:1,1, и особенно в эквимольных количествах. Кислотное число образующихся сложных эфиров обычно составляет менее 15 мг КОН/г, предпочтительно менее 10 мг КОН/г, особенно менее 5 мг КОН/г. Гидроксильное число в сложных эфирах предпочтительно составляет менее 20 мг КОН/г и особенно менее 10 мг КОН/г.

В следующем предпочтительном варианте осуществления, после алкоксилирования полиола, терминальные гидроксильные группы превращают в терминальные карбоксильные группы, например, окислением или реакцией с дикарбоновыми кислотами. В результате реакции с жирными спиртами, содержащими от 8 до 50, в частности, от 12 до 30 и особенно от 16 до 26 атомов углерода аналогичным образом получают 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, включают двойные связи, в частности, менее 10 мол.%; в частности, они являются насыщенными в весьма существенной степени. Кроме того, подходящими в соответствии с изобретением являются сложные эфиры алкоксилированных жирных спиртов с жирными кислотами, которые содержат указанные выше пропорции поли(алкиленоксидов), и жирный спирт и

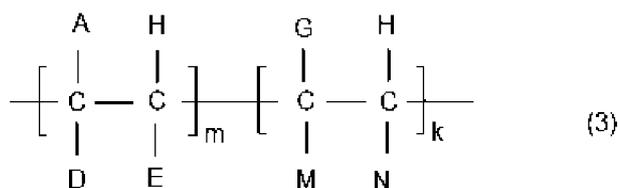
жирная кислота которых имеют указанные выше длины алкильных цепей и уровни насыщения.

В следующем предпочтительном варианте осуществления описанные выше алкоксилированные полиолы превращены в полиоксиалкиленовые соединения (E) этерификацией жирными спиртами, содержащими от 8 до 50, в частности, от 12 до 30 и особенно от 16 до 26 атомов углерода, например, содержащими от 8 до 30, содержащими от 8 до 26, содержащими от 12 до 50, содержащими от 12 до 26, содержащими от 16 до 50 или содержащими от 16 до 30 атомов углерода. Жирные спирты, предпочтительные для этой цели, являются линейными и насыщенными в весьма существенной степени. Этерификацию предпочтительно осуществляют полностью или по крайней мере в весьма существенной степени полностью. Этерификацию проводят известными способами.

Особенно предпочтительные полиоксиалкиленовые соединения (E) получены из полиолов, содержащих 3, 4 и 5 ОН групп, которые содержат примерно от 5 до 10 мол.% структурных звеньев на основе этиленоксида на гидроксильную группу полиола и которые были эстерифицированы в весьма существенной степени C₁₇-C₂₄ жирными кислотами, насыщенными в весьма существенной степени. Еще одними особенно предпочтительными полиоксиалкиленовыми соединениями (E) являются полиэтиленгликоли, которые были эстерифицированы C₁₇-C₂₄ жирными кислотами, насыщенными в весьма существенной степени, и имеют молекулярную массу примерно от 350 до 1000 г/моль. Примеры особенно подходящих полиоксиалкиленовых соединений (E) включают полиэтиленгликоли, эстерифицированные стеариновой кислотой и особенно бегеновой кислотой, и имеющие молекулярную массу от 350 до 800 г/моль, такие как неопентилгликоль 14-этиленоксид дистеарат (неопентилгликоль, алкоксилированный 14 молями этиленоксида, а затем эстерифицированный 2 молями стеариновой кислоты), неопентилгликоль 14-этиленоксид дибегенат, глицерин 20-этиленоксид тристеарат, глицерин 20-этиленоксид дибегенат, глицерин 20-этиленоксид трибегенат, триметилпропан 22-этиленоксид трибегенат, сорбит 25-этиленоксид тристеарат, сорбит 25-этиленоксид тетрастеарат, сорбит 25-этиленоксид трибегенат, сорбит 25-этиленоксид тетрабегенат; пентаэритрит 30-этиленоксид трибегенат, пентаэритрит 30-этиленоксид тетрастеарат, пентаэритрит 30-этиленоксид тетрабегенат и пентаэритрит 20-этиленоксид 10-пропиленоксид тетрабегенат.

В следующем предпочтительном варианте осуществления низкотемпературные присадки согласно изобретению и/или обработанные ими топливные масла содержат гребнеобразный полимер (F) в качестве дополнительной присадки для улучшения текучести в условиях низкой температуры. Предпочтительные гребнеобразные полимеры

(F) могут быть, например, описаны формулой (3)



В данной формуле

A представляет R^{10} , COOR^{10} , OCOR^{10} , $R^{11}\text{-COOR}^{10}$, OR^{10} ;

D представляет H, CH_3 , A или R^{11} ;

E представляет H, A;

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

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

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

R^{10} представляет углеводородную цепь, содержащую от 8 до 20, предпочтительно от 10 до 18 атомов углерода;

R^{11} представляет углеводородную цепь, содержащую от 1 до 10 атомов углерода;

m представляет число от 0,4 до 1,0; а

k представляет число от 0 до 0,6.

Предпочтительные гребнеобразные полимеры (F) представляют, например, сополимеры дикарбоновых кислот, ненасыщенных по этиленовому типу, например, сложные эфиры малеиновой или фумаровой кислот, с другими мономерами, ненасыщенными по этиленовому типу, такими как олефины или виниловые эфиры, например, винилацетат. Особенно предпочтительны в настоящем изобретении α -олефины, содержащие от 10 до 20 и особенно от 12 до 18 атомов углерода, например, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и их смеси. Кроме того, в качестве сомономеров подходят длинноцепные олефины, полученные из олигомеризованных $\text{C}_2\text{-C}_6$ олефинов, например, поли(изобутилен) с высокой долей общих двойных связей. Как правило, эти сополимеры эстерифицируют до степени по меньшей мере 50 мол.%, исходя из содержащихся в них карбоксильных групп, спиртами, содержащими от 10 до 20 и особенно от 12 до 18 атомов углерода. Подходящие спирты включают н-декан-1-ол, н-додекан-1-ол, н-тетрадекан-1-ол, н-гексадекан-1-ол, н-октадекан-1-ол и их смеси. Особенно предпочтительны смеси н-тетрадекан-1-ола и н-гексадекан-1-ола.

Таковыми же подходящими как гребнеобразные полимеры (F) являются поли(алкилакрилаты), поли(алкилметакрилаты) и поли(алкилвиниловые простые эфиры), которые получены из жирных спиртов, содержащих от 10 до 20 и особенно от 12 до 18

атомов углерода, и поли(виниловых сложных эфиров), которые получены из жирных кислот, содержащих от 10 до 20 и особенно от 12 до 18 атомов углерода. Предпочтительные гребнеобразные полимеры (F) имеют среднюю молекулярную массу от 10000 до 200000 г/моль.

В следующем предпочтительном варианте осуществления низкотемпературные присадки изобретения и/или обработанные ими топливные масла содержат сополимер этилена (G) в качестве дополнительной присадки для улучшения текучести в условиях низкой температуры. Предпочтительные сополимеры этилена (G) представляют сополимеры этилена и соединений, ненасыщенных по этиленовому типу. Подходящие сополимеры этилена (G) являются, в частности, сополимерами, которые, помимо этилена, содержат от 8 до 21 мол.% и особенно от 10 до 18 мол.% одного или более соединений, ненасыщенных по этиленовому типу, в качестве сомономеров. Предпочтительные соединения, ненасыщенные по этиленовому типу, представляют сложные виниловые эфиры, сложные акриловые эфиры, сложные метакриловые эфиры, алкилвиниловые простые эфиры и/или алкены.

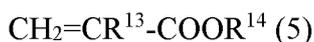
Предпочтительные в качестве сомономера сложные виниловые эфиры имеют формулу (4)



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 следующем варианте осуществления упомянутая алкильная группы может быть замещена одной или более гидроксильными группами. В следующем предпочтительном варианте осуществления R^{12} представляет линейный или разветвленный алкильный радикал, а более предпочтительно, неоалкильный радикал, содержащий от 7 до 11 атомов углерода, особенно содержащий 8, 9 или 10 атомов углерода. Особенно предпочтительны сложные виниловые эфиры, полученные на основе вторичных и особенно третичных карбоновых кислот, у которых разветвление находится в альфа-положении к карбоксильной 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, винилнеодеканат, винилнеоундеканоат.

В следующем предпочтительном варианте сополимеры этилена (G) включают винилацетат и по меньшей мере один дополнительный сложный виниловый эфир формулы 4, в котором R^{12} представляет C_4 - C_{30} -алкил, предпочтительно C_4 - C_{16} -алкил, предпочтительно C_6 - C_{12} -алкил.

Сложные акриловые эфиры, предпочтительные в качестве сомономера, представляют 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 сложные 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 данных сомономеров.

Алкилвиниловые простые эфиры, предпочтительные в качестве сомономера, представляют 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 простые эфиры включают метилвиниловый эфир, этилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир. В следующем варианте осуществления упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или более гидроксильными группами.

Алкены, предпочтительные в качестве сомономера, представляют мононенасыщенные углеводороды, содержащие от 3 до 30 атомов углерода, в частности, содержащие от 4 до 16 атомов углерода и особенно содержащие от 5 до 12 атомов углерода, например, содержащие от 3 до 16 или от 3 до 12 атомов углерода. Предпочтительные алкены включают пропен, бутен, изобутен, пентен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутен и норборнен, и их производные, такие как метилнорборнен и винилнорборнен.

В частности, предпочтительные сомомеры этилена (G) представляют терполимеры, которые, помимо этилена, содержат от 3,5 до 20 мол.%, особенно от 8 до 15 мол.% винилацетата и от 0,1 до 12 мол.%, особенно от 0,2 до 5 мол.% по меньшей мере одного относительно длинноцепного и предпочтительно разветвленного сложного винилового эфира, например, винил 2-этилгексаноата, винил неонаноата или винил недеканоата, где общее содержание сомономера в терполимерах предпочтительно составляет от 8 до 21 мол.%, особенно от 12 до 18 мол.%, например, от 8 до 18 мол.% или от 12 до 21 мол.%. Еще одни предпочтительные сополимеры содержат, помимо этилена и от 8 до 18 мол.% винилового эфира C_2 - C_{12} карбоновых кислот, от 0,5 до 10 мол.% олефинов, таких как пропен, бутен, изобутен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутен

и/или норборнен.

Предпочтительно, вязкость расплава сополимеров этилена (G) при 140°C составляет от 20 до 10000 мПа·с, в частности, от 30 до 5000 мПа·с, особенно от 50 до 2000 мПа·с. Среднемассовая молекулярная масса, определенная методом гель-проникающей хроматографии в ТГФ относительно поли(стирольных) стандартов предпочтительно составляет от 3000 до 30000 г/моль, а более предпочтительно от 5000 до 15 000 г/моль. Степень разветвления, определенная по данным ЯМР ¹H спектроскопии, предпочтительно составляет от 1 до 9 CH₃/100 CH₂ групп, особенно от 2 до 6 CH₃/100 CH₂ групп, которая не происходит из сомономеров.

В предпочтительном варианте осуществления используют смеси двух или более упомянутых выше сополимеров этилена (G). Сополимеры этилена (G), составляющие основу таких смесей, различаются по меньшей мере одним признаком, например, они могут включать различные сомомеры или иметь разное содержание сомономеров, молекулярные массы и/или степень разветвления.

Соотношение смешивания между присадкой согласно изобретению и дополнительными компонентами (D), (E), (F) и/или (G) может варьироваться в зависимости от применения. В предпочтительных присадках соотношение смешивания между присадкой согласно изобретению, с одной стороны, и дополнительными компонентами (D), (E), (F) и/или (G), исходя из активных ингредиентов, в каждом случае предпочтительно составляет от 1:20 до 20:1, более предпочтительно от 1:10 до 10:1 и особенно от 1:5 до 5:1 (мас./мас.), например, от 1:20 до 10:1, от 1:20 до 5:1, от 1:10 до 20:1, от 1:10 до 5:1, от 1:5 до 20:1 или от 1:5 до 10:1.

Для облегчения использования, низкотемпературные присадки предпочтительно использовать в виде концентратов, содержащих, наряду с низкотемпературной присадкой, от 10 до 95 мас. %, предпочтительно от 20 до 80 мас. % и особенно от 25 до 60 мас. % растворителя, например, от 10 до 80 мас. %, от 10 до 60 мас. %, от 20 до 95 мас. %, от 20 до 60 мас. %, от 25 до 95 мас. % или от 25 до 80 мас. % растворителя. Предпочтительные растворители представляют высококипящие алифатические, ароматические углеводороды, спирты, сложные эфиры, простые эфиры и их смеси.

Низкотемпературные присадки согласно изобретению могут быть использованы по отдельности или совместно с другими присадками, например, с дополнительными присадками для улучшения текучести в условиях низких температур, с вспомогательными депарафинизирующими веществами, моющими присадками, антиоксидантами, присадками для повышения цетанового числа, ингибиторами помутнения, антиэмульгаторами, ингибиторами пенообразования, красителями, ингибиторами

коррозии, смазывающими присадками, присадками, уменьшающими осадкообразование, одоризаторами и/или присадками для снижения температуры помутнения.

Присадка согласно изобретению улучшает низкотемпературные свойства топливных масел с низким содержанием серы, таких как керосин, авиационное топливо, дизельное топливо, судовое дизельное топливо и топочное масло, которые содержат смазывающую присадку (С). Данное улучшение проявляется, например, в снижении температуры помутнения, температуры застывания, величины CFPP и/или в улучшении диспергирования парафинов. В частности, она эффективна для топливных масел с низким содержанием ароматических соединений и особенно для топливных масел с содержанием ароматических соединений менее 40 мас. %, например, менее 30 мас. %. Кроме того, присадка согласно изобретению особенно эффективна для топливных масел с низкой температурой конца кипения и особенно для топливных масел, 90% температур кипения которых составляют ниже 350°C, в частности, ниже 340°C и особенно ниже 335°C. Присадка согласно изобретению также особенно эффективна для топливных масел с диапазоном кипения от 20% до 90% дистилляционного объема при температуре менее 140°C и, в частности, менее 125°C и особенно от 100 до 120°C, например, от 100°C до 140°C или от 100 до 125°C. Присадка согласно изобретению особенно эффективна для топливных масел, имеющих одновременно как низкое содержание ароматических соединений, так и низкую температуру конца кипения.

Преимущества различных аспектов настоящего изобретения в отношении диспергируемости парафинов особенно заметны, когда охлаждение топливного масла происходит быстро, например, при скорости охлаждения -0,5°C/мин в сторону ускорения, например, при -1,5°C/мин или -3°C/мин. Преимущества различных аспектов настоящего изобретения также особенно заметно проявляются при длительном хранении в течение более 16 часов, например, 24 часов, 60 часов или дольше. Преимущества также особенно заметны при хранении топливного масла с присадками при температуре на 5°C или ниже, например, на 8°C или ниже и особенно на 10°C или ниже температуры помутнения топливного масла. Присадки согласно изобретению особенно предпочтительны в случае длительного хранения при очень низкой температуре.

Примеры

Для оценки улучшения низкотемпературных свойств топливных масел за счет присадок изобретения были использованы топливные масла, охарактеризованные в таблице 1. Температуру помутнения определяли согласно ISO 3015, а значения CFPP (точку холодной закупорки фильтра) согласно EN 116. Значения молекулярной массы определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в ТГФ относительно

поли(стирольных) стандартов. Количества маслорастворимого амина В (ч/млн), использованные в экспериментах, приведенных в таблицах 3-8, дополнительно представлены в мас. % в расчете на количество (содержание активного ингредиента) амидо-аммониевой соли (А), добавленной в топливное масло.

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

350 мл топливного масла нагревали до 60°C в градуированном мерном цилиндре и добавляли количества присадок, охарактеризованных в таблицах от 2А до 2D, которые приведены в таблицах 4, 7 и 8. Дозы, приведенные в таблицах, представляют массы активных ингредиентов, добавленных в каждом случае, в расчете на количество топливного масла (мас. ч/млн).

Обработанное таким образом топливное масло охлаждали до комнатной температуры. Для определения CFPP и температуры помутнения (до этого) отбирали образец объемом 50 мл. Остаток объемом 300 мл в градуированном мерном цилиндре охлаждали до соответствующей температуры хранения при скорости охлаждения - 1,5°C/минуту в холодильнике. По истечении времени хранения, указанного в таблицах 4 и 7, образец оценивали визуально. Это включало в себя определение и оценку объема осевшей парафиновой фазы и внешний вид находящейся сверху фазы топливного масла. Количественное определение проводили в процентах от объема осадка. Небольшое количество осадка и фаза топливного масла с максимальной однородностью помутнения свидетельствуют о хорошей диспергируемости парафинов.

Кроме того, сразу после хранения в холодильнике отбирали 20 об. % образца верхней и нижней фаз и определяли их температуру помутнения и величину CFPP.

Тест на седиментацию считался пройденным, если выполнялись следующие пять критериев:

Критерий 1: При визуальной оценке дисперсии (виз) образец должен иметь равномерную мутность или объем осадка < 1% (п). При наличии большего количества осадка (м) испытание считается не пройденным.

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

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

Критерий 4: CFPP нижней фазы может быть не более чем на 2 К выше CFPP топлива до хранения ($\Delta CFPP_u$).

Критерий 5: CFPP верхней фазы может быть не более чем на 2 К ниже CFPP

топлива до хранения ($\Delta CFPP_0$).

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

Таблица 1: Характеристика использованных тестовых топлив:

	Тестовое топливо 1	Тестовое топливо 2	Тестовое топливо 3	Тестовое топливо 4	Тестовое топливо 5	Тестовое топливо 6
Перегонка						
ТНК [°C]	196,7	176,8	176,2	187,3	201,4	173,2
20% [°C]	240,8	219,6	223,1	246,7	249,7	223,2
90% [°C]	327,2	318,9	331,0	332,8	333,8	332,9
(90-20)% [°C]	86,4	99,3	107,9	86,1	84,1	109,7
ТКК [°C]	355,1	340,1	358,1	360,6	354,9	357,4
Температура помутнения [°C]	-11,2	-16,0	-7,1	-7,1	-8	-7,8
CFPP [°C]	-11	-18	-10	-8	-8	-8
Температура застывания [°C]	-21	-24	-15	-15	-12	-18
Плотность при 15°C [г/см]	0,8398	0,8412	0,8304	0,838	0,8563	0,8328
Содержание серы [ч/млн]	9	7	9	8	7	9
Содержание ароматики [мас.%]	32,75	29,9	24,7	28,67	23,94	19,09
в котором моно [мас.%]	26,4	24,3	22,5	23,8	20,76	17,89
ди [мас.%]	5,87	4,32	2,0	4,53	3,01	1,2
поли [мас.%]	0,48	0,38	0,2	0,34	0,17	0
Содержание н-парафинов [мас.%]	23,2	24,3	26,5	23,7	26,3	22,5

Таблица 2А: Характеристика использованных амидо-аммониевых солей (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 с получением амидо-аммониевой соли
A3	Продукт реакции фталевого ангидрида с 2 эквивалентами ди(гидрированного таллов)амина

Таблица 2В: Характеристика использованных маслорастворимых аминов (В)

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

Таблица 2С: Характеристика использованных смазывающих присадок (С)

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

Таблица 2D: Характеристика дополнительных использованных присадок (D)

– (G) для улучшения текучести в условиях низких температур

D1	Нонилфенол-формальдегидная смола, M _w = 4500 г/моль, 60% в высококипящем ароматическом растворителе
D2	Додецилбензоат-формальдегидная смола, M _w = 2100 г/моль, 50% в высококипящем ароматическом растворителе
E1	Бегениловый сложный эфир алкоксилированного глицерина, M _p = 3100 г/моль, 50% в высококипящем ароматическом растворителе
E2	PEG 400-дибегенат, 50% в высококипящем ароматическом растворителе
F1	Сополимер дитетрадецилфумарата, 50% в высококипящем ароматическом растворителе
F2	Поли(C12/14-алкилакрилат), M _w = 85000 г/моль, 50% в высококипящем ароматическом растворителе
G1	Сополимер этилена и 13,5 мол.% винилацетата с вязкостью расплава V ₁₄₀ , измеренной при 140°C и 125 мПа·с, 65% в керосине. Плотность (40°C) = 0,85 г/см ³

G2	Терполимер этилена, 13 мол.% винилацетата и 2 мол.% винилнеодеканата с вязкостью расплава V_{140} , измеренной при 140°C и 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 с вязкостью расплава V_{140} , измеренной при 140°C и 110 мПа·с, 65% в керосине. Плотность (40°C) = 0,87 г/см ³

И амидо-аммониевые соли (А), и маслорастворимые амины (В) использовали в виде 60%-ных концентратов в смеси высококипящих ароматических растворителей для простоты использования. Смазывающие присадки (С) использовали без предварительного разбавления. Дозы, указанные в таблицах 3-8, взяты из расчета на количество добавленного активного ингредиента в каждом случае.

Таблица 3: Подавление аминами антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении значений CFPP в тестовом топливе 1

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестовое топливо содержало 260 ч/млн по объему смеси, состоящей из 1 мас. части D1 и 6 мас. частей G4 (CFI1; 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 аминами антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении диспергируемости парафинов в тестовом топливе 2

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестовое топливо содержало 210 об. ч/млн смеси, включающей 3,5 мас. частей D1, 1 мас. часть E2 и 17 мас. частей G3 (CFI2; плотность при 40°C = 0,90 г/см³). Температура хранения составляла -22°C, а продолжительность хранения - 16 ч.

При- мер	А [ч/млн]	В [мас.%; ч/млн]	С1 [ч/млн]	Осадок		Температура помутнения [°C]			ΔCP_o [°C]	ΔCP_u [°C]	CFPP [°C]			$\Delta CFPP_o$ [°C]	$\Delta CFPP_u$ [°C]	Оценка
				виз.	об.%	до	верх	низ			до	верх	низ			
0(C)	A1 [54]	-	-	п	0	-16,7	-16,9	-16,4	0,2	0,3	-38	-37	-37	1.0	1.0	+
1(C)	A1 [54]	-	350	м	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	п	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	п	< 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	п	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	п	2	-16,2	-17,7	-14,5	1,5	1,7	-33	-35	-31	2.0	2.0	+
6	A1 [72]	-	-	п	0	-16,7	-16,9	-16,4	0,2	0,3	-36	-36	-35	0.0	1.0	-
7	A1 [72]	-	350	п	0	-16,5	-18,9	-14,1	2,4	2,1	-34	-34	-21	0.0	13.0	-
8	A2 [72]	-	350	п	0	-16,6	-18,6	-15,3	2,0	1,3	-34	-36	-28	2.0	6.0	-
9	A3 [72]	-	350	п	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	п	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	п	< 1	-16,3	-16,4	-15,6	0,1	0,7	-35	-34	-33	1.0	2.0	+

Таблица 5: Подавление аминами антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении величины CFPP в тестовом топливе 3

В качестве присадки для улучшения текучести тестовое топливо содержало 260 об. ч/млн смеси, включающей 3,5 мас. частей D1, 1 мас. часть E1 и 15 мас. частей G2 (CFI3; 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 аминами антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении величины CFPP в тестовом топливе 4

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести к тестовому топливу добавляли смесь, включающую 3,5 мас. частей D1, 1 мас. часть E1 и 17 мас. частей G4 (CFI4; плотность при 40°C = 0,91 г/см³).

Пример	A	B		C	CFI 4	CFPP
	[ч/млн]	[ч/млн]	[мас.%]	[ч/млн]	[об. ч/млн]	[°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 диспергируемости парафинов, аминами в тестовом топливе 5

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестовое топливо содержало 280 ч/млн смеси, включающей 4,0 мас. частей D1, 0,5 мас. часть F1 и 1 мас. часть E4 (CFI5; плотность при 40°C = 0,90 г/см³).

Температура хранения составляла -18°C, продолжительность хранения – 24 ч.

При мер	А [ч/млн]	В [мас.%; ч/млн]	С [ч/млн]	Осадок		Температура помутнения [°C]			ΔCP_o [°C]	ΔCP_u [°C]	CFPP [°C]			$\Delta CFPP_o$ [°C]	$\Delta CFPP_u$ [°C]	Оценка
				виз.	об.%	до	верх	низ			до	верх	низ			
0(C)	A1 [36]	-	-	п	0	-7,9	-8,1	-7,6	0,2	0,3	-25	-26	-25	1,0	0,0	+
1(C)	A1 [36]	-	C1 [350]	м	4	-7,7	-9,3	-5,5	1,6	2,2	-22	-22	-18	0,0	4,0	-
2(C)	A1 [36]	-	C2 [350]	м	9	-7,9	-9,5	-5,3	1,6	2,6	-23	-22	-18	1,0	5,0	-
3(C)	A1 [36]	-	C3 [350]	м	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]	п	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]	п	> 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]	п	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]	п	< 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]	п	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]	п	2	-7,8	-8,2	-7,5	0,4	0,3	-26	-24	-24	2,0	2,0	+

Таблица 8: Подавление аминами антагонизма, вызванного смазывающими присадками, в отношении диспергируемости парафинов в тестовом топливе б

В качестве дополнительной присадки для улучшения текучести тестовое топливо содержало 320 ч/млн смеси, включающей 3,5 мас. частей G3, 1 мас. часть D2, 1 мас. часть F2 и 1 мас. часть E1 (CFI6; плотность при 40°C = 0,90 г/см³).

Температура хранения составляла -18°C, а продолжительность хранения – 24 ч.

При мер	А [ч/млн]	В [мас.%; ч/млн]	С [ч/млн]	Осадок		Температура помутнения [°C]			ΔCP_o [°C]	ΔCP_u [°C]	CFPP [°C]			$\Delta CFPP_o$ [°C]	$\Delta CFPP_u$ [°C]	Оценка
				виз.	об.%	до	верх	низ			до	верх	низ			
0(C)	A1 [48]	-	-	п	0	-8,0	-7,6	-8,2	0,4	0,2	-25	-26	-25	1	0	+
1(C)	A1 [48]	-	C1 [300]	м	8	-7,7	-5,1	-5,3	2,6	2,4	-21	-23	-18	4	3	-
2(C)	A1 [48]	-	C2 [300]	м	9	-7,6	-5,2	-3,5	2,4	4,1	-20	-22	-17	2	3	-
3(C)	A1 [48]	-	C3 [300]	м	7	-7,5	-4,4	-1,8	3,1	5,8	-22	-18	-16	4	6	-
4(C)	A1 [48]	-	C4 [300]	м	10	-7,9	-5,2	-4,8	2,7	3,1	-23	-20	-21	3	1	-
5	A1 [48]	B1 [50; 24]	C1 [300]	п	0	-7,9	-8,0	-7,9	0,1	0,0	-25	-24	-26	1	1	+
6	A1 [48]	B1 [50; 24]	C2 [300]	п	> 1	-8,0	-8,3	-7,4	0,7	0,6	-26	-26	-25	0	1	+
7	A1 [48]	B1 [50; 24]	C3 [300]	п	0	-7,8	-8,1	-8,0	0,3	0,2	-27	-26	-27	1	0	+
8	A1 [48]	B1 [50; 24]	C4 [300]	п	1	-7,9	-8,1	-7,5	0,2	0,4	-26	-25	-26	1	0	+
9	A1 [48]	B3 [50; 24]	C4 [300]	п	1	-8,0	-8,5	-7,3	0,5	0,7	-25	-25	-24	0	1	+

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

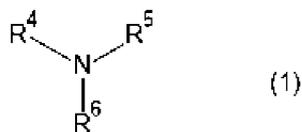
1. Топливное масло, имеющее содержание серы менее 50 ч/млн, содержащее

- i. по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммониевую соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином,
- ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А), и
- iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смесей.

2. Топливное масло по п. 1, в котором поликарбоновая кислота выбрана из мономерных дикарбоновых кислот, мономерных поликарбоновых кислот и сополимеризованных дикарбоновых кислот.

3. Топливное масло по п. 1 или 2, причем указанное топливное масло содержит от 1 до 95 мас. % амидо-аммониевой соли (А).

4. Топливное масло по любому из пп. 1 – 3, в котором маслорастворимый амин (В) имеет формулу (1)



в которой

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

R^5 представляет собой водород, алкильный радикал, содержащий от 1 до 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, содержащий от 1 до 22 атомов углерода,

R^7 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода,

n равен 2 или 3, а

m равен от 0 до 10.

5. Топливное масло по любому из пп. 1 – 4, причем указанное топливное масло содержит от 15 до 70 мас. %, а предпочтительно от 20 до 50 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А).

6. Топливное масло по любому из пп. 1 – 5, в котором маслорастворимый амин (В) представляет собой первичный, вторичный или третичный жирный амин.

7. Топливное масло по любому из пп. 4 – 6, в котором в формуле (1)

R^4 представляет собой алкильный радикал, содержащий от 8 до 22 атомов углерода,

R^5 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода, и

R^6 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода.

8. Топливное масло по любому из пп. 1 – 7, в котором маслорастворимый амин (В) содержит по меньшей мере один алкильный радикал, содержащий от 10 до 22 атомов углерода.

9. Топливное масло по любому из пп. 1 – 5 или 8, в котором маслорастворимый амин (В) представляет собой полиамин.

10. Топливное масло по любому из пп. 1 – 9, причем указанное топливное масло дополнительно содержит алкилфенольную смолу и/или гидроксibenзоатную смолу (D).

11. Топливное масло по любому из пп. 1 – 10, причем указанное топливное масло дополнительно содержит полиоксиалкиленовое соединение (E).

12. Топливное масло по любому из пп. 1 – 11, причем указанное топливное масло дополнительно содержит гребнеобразный полимер (F).

13. Топливное масло по любому из пп. 1 – 12, причем указанное топливное масло дополнительно содержит сополимер этилена (G).

14. Топливное масло по любому из пп. 1 – 13, в котором содержание серы в данном топливе составляет менее 20 ч/млн и особенно предпочтительно менее 10 ч/млн.

15. Топливное масло по любому из пп. 1 – 14, причем указанное топливное масло представляет собой средний дистиллят.

16. Топливное масло по любому из пп. 1 – 15, причем указанное топливное масло представляет собой дизельное топливо или топочное масло.

17. Топливное масло по любому из пп. 1 – 15, причем указанное топливное масло представляет собой или содержит синтетическое топливо.

18. Применение низкотемпературной присадки, содержащей

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (B) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (A),

для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

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

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

iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами,

причем количество маслорастворимого амина (В) составляет 5-100 мас. % из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А), и причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

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

21. Применение по любому из пп. 18 – 20, в котором добавляют от 15 до 70 мас. % и предпочтительно от 20 до 50 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А).

22. Способ улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, за счет добавления к топливному маслу низкотемпературной присадки, содержащей

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А),

причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

23. Способ по п. 22, в котором топливное масло содержит от 50 до 1000 ч/млн смазывающей присадки (С).

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

25. Применение 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего

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

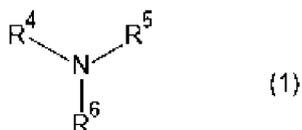
iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканоламидами,

причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

26. Способ улучшения характеристик отклика топливного масла, содержащего смазывающую присадку (С) и имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, на добавление амидо-аммониевой соли (А), отличающийся тем, что к топливному маслу добавляют от 5 до 100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на амидо-аммониевую соль (А), причем смазывающая присадка (С) выбрана из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканоламидами, и причем топливное масло состоит из топливного масла минерального происхождения, синтетического топлива или их смеси.

**ИЗМЕНЕННАЯ ПО ст. 34 РСТ ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ,
ПРЕДЛОЖЕННАЯ ЗАЯВИТЕЛЕМ К РАССМОТРЕНИЮ**

1. Топливное масло, имеющее содержание серы менее 50 ч/млн, содержащее
- топливо минерального происхождения или
 - синтетическое топливо, полученное каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров или животных жиров, или
 - синтетическое топливо, полученное синтезом Фишера-Тропша,
 - или их смесь,
- дополнительно содержащее
- i. по меньшей мере одну маслорастворимую амидо-аммониевую соль (А) поликарбоновой кислоты с моно- и/или диалкиламином и
 - ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А), и
 - iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, и
 - iv. необязательно одну или более дополнительных присадок, выбранных из присадок для улучшения текучести в условиях низких температур, вспомогательных депарафинизирующих веществ, моющих присадок, антиоксидантов, присадок для повышения цетанового числа, ингибиторов помутнения, антиэмульгаторов, ингибиторов пенообразования, красителей, ингибиторов коррозии, присадок, уменьшающих осадкообразование, одоризаторов и/или присадок для снижения температуры помутнения.
2. Топливное масло по п. 1, в котором поликарбоновая кислота выбрана из мономерных дикарбоновых кислот, мономерных поликарбоновых кислот и сополимеризованных дикарбоновых кислот.
3. Топливное масло по п. 1 или 2, причем указанное топливное масло содержит от 1 до 95 мас. % амидо-аммониевой соли (А).
4. Топливное масло по любому из пп. 1 – 3, в котором маслорастворимый амин (В) имеет формулу (1)



в которой

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

R^5 представляет собой водород, алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов

углерода, или группу формулы $-(\text{CH}_2)_n-[\text{NR}^7-(\text{CH}_2)_n]_m-\text{NH}_2$,

R^6 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода,

R^7 представляет водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода,

n равен 2 или 3, а

m равен от 0 до 10.

5. Топливное масло по любому из пп. 1 – 4, причем указанное топливное масло содержит от 15 до 70 мас. %, а предпочтительно от 20 до 50 мас. % маслорастворимого амина (B) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (A).

6. Топливное масло по любому из пп. 1 – 5, в котором маслорастворимый амин (B) представляет собой первичный, вторичный или третичный жирный амин.

7. Топливное масло по любому из пп. 4 – 6, в котором в формуле (1)

R^4 представляет собой алкильный радикал, содержащий от 8 до 22 атомов углерода,

R^5 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода, и

R^6 представляет собой водород или алкильный радикал, содержащий от 1 до 22 атомов углерода.

8. Топливное масло по любому из пп. 1 – 7, в котором маслорастворимый амин (B) содержит по меньшей мере один алкильный радикал, содержащий от 10 до 22 атомов углерода.

9. Топливное масло по любому из пп. 1 – 5 или 8, в котором маслорастворимый амин (B) представляет собой полиамин.

10. Топливное масло по любому из пп. 1 – 9, причем указанное топливное масло дополнительно содержит алкилфенольную смолу и/или гидроксibenзоатную смолу (D).

11. Топливное масло по любому из пп. 1 – 10, причем указанное топливное масло дополнительно содержит полиоксиалкиленовое соединение (E).

12. Топливное масло по любому из пп. 1 – 11, причем указанное топливное масло дополнительно содержит гребнеобразный полимер (F).

13. Топливное масло по любому из пп. 1 – 12, причем указанное топливное масло дополнительно содержит сополимер этилена (G).

14. Топливное масло по любому из пп. 1 – 13, в котором содержание серы в данном топливе составляет менее 20 ч/млн и особенно предпочтительно менее 10 ч/млн.

15. Топливное масло по любому из пп. 1 – 14, причем указанное топливное масло

представляет собой средний дистиллят.

16. Топливное масло по любому из пп. 1 – 15, причем указанное топливное масло представляет собой дизельное топливо или топочное масло.

17. Применение низкотемпературной присадки, содержащей

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А),

для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, причем топливное масло состоит из

- топлива минерального происхождения или

- синтетического топлива, получаемого каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров или животных жиров, или

- синтетического топлива, полученного синтезом Фишера-Тропша.

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

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

iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами,

причем количество маслорастворимого амина (В) составляет 5-100 мас. % из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А), причем топливное масло состоит из

- топлива минерального происхождения или

- синтетического топлива, получаемого каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров или животных жиров, или

- синтетического топлива, полученного синтезом Фишера-Тропша.

19. Применение по п. 18, в котором смазывающая присадка (С) представляет собой жирную кислоту.

20. Применение по любому из пп. 17 – 19, в котором добавляют от 15 до 70 мас. % и предпочтительно от 20 до 50 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А).

21. Способ улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего смазывающую присадку (С), выбранную

из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, за счет добавления к топливному маслу низкотемпературной присадки, содержащей

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

ii. 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А),

причем топливное масло состоит из

- топлива минерального происхождения или
- синтетического топлива, получаемого каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров или животных жиров, или
- синтетического топлива, полученного синтезом Фишера-Тропша.

22. Способ по п. 21, в котором топливное масло содержит от 50 до 1000 ч/млн смазывающей присадки (С).

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

24. Применение 5-100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на количество амидо-аммониевой соли (А) для улучшения низкотемпературных свойств топливного масла, имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, содержащего

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

iii. смазывающую присадку (С), выбранную из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами,

причем топливное масло состоит из

- топлива минерального происхождения или
- синтетического топлива, получаемого каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров или животных жиров, или
- синтетического топлива, полученного синтезом Фишера-Тропша.

25. Способ улучшения характеристик отклика топливного масла, содержащего смазывающую присадку (С) и имеющего содержание серы менее 50 ч/млн, на добавление амидо-аммониевой соли (А), отличающийся тем, что к топливному маслу добавляют от 5 до 100 мас. % маслорастворимого амина (В) из расчета на амидо-аммониевую соль (А), причем смазывающая присадка (С) выбрана из жирных кислот, неполных сложных эфиров жирных кислот с полиолами и амидов жирных кислот с алканамидами, и причем топливное масло состоит из

- топлива минерального происхождения или
- синтетического топлива, получаемого каталитической гидродеоксигенацией растительных масел и жиров или животных жиров, или
- синтетического топлива, полученного синтезом Фишера-Тропша.