

Настоящее изобретение относится к присадке в качестве компонента композиций минерального нефтетоплива со следовым количеством присадок и к способу получения композиций минерального нефтетоплива, которые содержат присадку.

Известны композиции минерального нефтетоплива, в качестве главного компонента, и следовых количеств смесей присадок, приготовленных из обычных немодифицированных сополимеров этилена-винилацетата, углеводородных полимеров, этерифицированных сополимеров малеинового ангидрида-олефинов, полярных соединений азота, таких как аминовые соли многовалентных карбоновых кислот, и этерифицированных полиоксиалкиленов (заявки на Международные патенты WO 94/10267 A1, WO 95/33012 A1, Европейский патент EP 0921183 A1, заявка на Международный патент WO 93/14178 A1, Европейский патент EP 0889323 A1).

Недостатки включают в себя недостаточные свойства текучести и стабильности при хранении этих композиций минерального нефтетоплива при низких температурах, когда компонент минерального нефтетоплива имеет содержание серы ниже 0,005 мас. %.

Задачей настоящего изобретения является создание присадки в качестве компонента композиций минерального нефтетоплива, содержащих минеральное нефтетопливо, в качестве их главного компонента, и следовых количеств присадок, которые имеют улучшенные свойства текучести и улучшенную стабильность при хранении при низких температурах. Улучшенное свойство текучести предназначено для того, чтобы приводить к экономии энергии в насосных установках, через которые транспортируются эти композиции. Эти присадки должны разрабатываться, принимая во внимание то, что для приготовления топлив с улучшенной совместимостью с окружающей средой по отношению к загрязняющим выбросам должны использоваться минеральные нефтетоплива с очень низким содержанием серы.

Задача настоящего изобретения решается посредством присадки в качестве компонента композиций минерального нефтетоплива со следовыми количествами присадок, в которых присадка в соответствии с настоящим изобретением представляет собой гребнеобразный полимер, содержащий сложноэфирные связи, либо на основе:

а) сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством гидроксигрупп или глицидильных групп со средневесовыми молекулярными массами от 3000 до 50000 и с долей этилена от 50 до 90 мас. %,

б) частично имидрированных и/или частично этерифицированных сополимеров малеинового ангидрида,

где компонент модифицированного сополимера этилена-сложного винилового эфира в гребнеобразном полимере на основе а) или б) соединяется посредством сложноэфирных связей с компонентом частично имидрированного и/или частично этерифицированного сополимера малеинового ангидрида, либо гребнеобразного полимера, содержащего сложноэфирные связи на основе:

с) сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством групп кислот и/или ангидрида кислоты со средневесовыми молекулярными массами от 3000 до 50000 и долей этилена от 50 до 90 мас. %,

д) многоатомных спиртов, частично этерифицированных с помощью C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислот, компонент сополимера этилена-сложного винилового эфира, модифицированного посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты в гребнеобразном полимере на основе с) и д), соединяется посредством сложноэфирных связей с компонентом многоатомного спирта, частично этерифицированного с помощью C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислот,

и при этом содержание гребнеобразного полимера в минеральном нефтетопливе составляет 0,005-1 мас. %, и массовое отношение сегмента а гребнеобразного полимера/сегмента б гребнеобразного полимера на основе компонентов а) и б) или сегмента с гребнеобразного полимера/сегмента d гребнеобразного полимера на основе компонентов с) и д) составляет 10:90 до 90:10 соответственно.

Примеры компонентов сложных виниловых эфиров, которые могут содержаться в качестве основы гребнеобразного полимера в сополимерах этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством гидроксигрупп или глицидильных групп или посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты, представляют собой винилацетат, винилпропионат, сложный 2-этилгексилвиниловый эфир, виниллаурат, сложный 2-гидроксиэтилвиниловый эфир и сложный 4-гидрокси-бутилвиниловый эфир.

Сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством гидроксигрупп или глицидильных групп или посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты, в качестве основы гребнеобразного полимера, могут содержать 1-30 мас. %, по отношению к сложному виниловому эфиру, композиции другого ненасыщенного сложного эфира, таких как сложные (мет)акриловые эфиры, подобные метилметакрилату, метилакрилату, этилметакрилату, бутилакрилату, 2-этилгексилакрилату, додецилакрилату, этиленгликольдиметакрилату или гидроксиэтилметакрилату, и/или простых виниловых эфиров, таких как простой октилвиниловый эфир или простой гександиолмоновиниловый эфир.

Предпочтительными являются сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством гидроксигрупп или глицидильных групп или посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты, в качестве основы гребнеобразного полимера, модифицированные сополимеры этилена-винилацетата, которые имеют содержание винилацетата от 12 до 50 мас. %.

Предпочтительными являются сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством гидроксигрупп, в гребнеобразных полимерах на основе а) или б), окисленные сополимеры этилена-винилацетата со среднечисленной молекулярной массой от 800 до 5000 и числами ОН от 10 до 150 мг КОН/г или частично омыленные сополимеры этилена-винилацетата со среднечисленной молекулярной массой от 800 до 5000, в которых 3-30 мол.% звеньев винилацетата омылены, или полуацетали сополимеров этилена-сложного винилового эфира-винилового спирта с бутиральдегидом.

Примеры полуацеталей сополимеров этилена-сложного винилового эфира-винилового спирта с бутиральдегидом представляют собой полуацетали сополимеров этилена-винилацетата-винилового спирта, которые взаимодействуют в гетерогенной фазе с бутиральдегидом, как описано в DD 295507 А7.

Также предпочтительными являются сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством гидроксигрупп или глицидильных групп, в гребнеобразном полимере на основе а) и б), которые содержат 3-20 мас.% полярных ненасыщенных мономеров типа сложного гидрокси- C_2-C_{24} алкил(мет)акрилового эфира или сложного глицидил(мет)акрилового эфира, в качестве компонента сомономера, в сополимере этилена-сложного винилового эфира, или привитые на сополимер этилена-сложного винилового эфира. Привитые сополимеры этилена-сложного винилового эфира могут быть получены посредством взаимодействия с ненасыщенными мономерами в экструдере (DD 282462 В5) или реакторе с перемешиваемым танком (DD 293125 В5) в присутствии термически разлагаемых радикальных инициаторов. Является также возможным осуществление модификации во время получения сополимера в соответствии со способом высокого давления посредством добавления дозы мономера в полимерный расплав в сепараторе низкого давления или в выпускном экструдере.

Гребнеобразные полимеры в композиции минерального нефтетоплива могут содержать до 35 мас.% поли- C_6-C_{36} алкил(мет)акрилата.

Примеры сополимеров малеинового ангидрида, которые присутствуют, частично имидрированные или частично этерифицированные, в качестве компонента кислоты в гребнеобразных полимерах на основе а) и б) представляют собой сополимеры малеинового ангидрида и сомономерных компонентов C_2-C_{20} олефинов, C_8-C_{20} винилароматических соединений, сложных C_4-C_{21} акриловых эфиров, сложных C_5-C_{22} метакриловых эфиров, C_5-C_{14} винилсиланов, C_6-C_{15} акрилатсиланов, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, акрилонитрила, винилпиридина, инилоксазолина, изопропенилоксазолина, винилпирролидона, амино- C_1-C_8 алкил(мет) акрилата, сложного C_3-C_{20} винилового эфира, простого C_3-C_{20} винилового эфира и/или гидрокси- C_1-C_8 алкил(мет)акрилата. Особенно предпочтительными сомономерными компонентами являются изобутилен, диизобутилен, октадецен, винилацетат, стирол и α -метилстирол.

Сополимеры малеинового ангидрида в качестве компонента кислоты б) в гребнеобразных полимерах на основе а) и б) предпочтительно имеют молярное отношение малеинового ангидрида к сомономеру от 1:1 до 1:9 и средневесовые молекулярные массы от 5000 до 500000. Частичное имидрирование может быть осуществлено с использованием аммиака, C_1-C_{24} моноалкиламинов, C_6-C_{18} ароматических моноаминов, C_2-C_{18} моноаминоспиртов, моноаминированных поли(C_2-C_4 алкилен)оксидов с молярной массой от 400 до 3000 и/или моноэтерифицированных поли(C_2-C_4 алкилен)оксидов с молярной массой от 100 до 10000, молярное отношение сополимера ангидридной группы/аммиака, аминогруппы C_1-C_{24} моноалкиламина, C_6-C_{18} ароматического моноамина, C_2-C_{18} моноаминоспирта или моноаминированного поли(C_2-C_4 алкилен)оксида и/или гидроксигруппы поли(C_2-C_4 алкилен)оксида соответственно составляет 1:1-20:1.

Примеры соответствующих аминов, с помощью которых сополимеры малеинового ангидрида в качестве компонента кислоты б) в гребнеобразных полимерах на основе а) и б) являются частично имидрированными, представляют собой моноалкиламины, такие как олеиламин, додециламин, гексадециламин, октадециламин или эйкозиламин, монозамещенные диамины, такие как N-додецил-1,3-диаминопропан, N-октадецил-1,3-диаминопропан, или N-октадецилпропилентриамин, или аминоспирты, такие как аминодекан-10-ол или аминогексадекан-16-ол.

Примеры соответствующих спиртов, с помощью которых сополимеры малеинового ангидрида в качестве компонента кислоты б) в гребнеобразных полимерах на основе а) и б) являются частично этерифицированными, представляют собой C_1-C_{18} спирты, такие как метанол, этанол, этилгексанол или стеариловый спирт.

Предпочтительными являются частично имидрированные сополимеры малеинового ангидрида, соединенные посредством сложноэфирных связей, содержащиеся, в качестве компонента б), в гребнеобразном полимере на основе а) и б), сополимеры малеинового ангидрида- α -метилстирола, частично имидрированные с помощью C_6-C_{24} моноалкиламинов, в которых молярное отношение ангидридных групп в сополимере, которые должны связываться с C_6-C_{24} моноалкиламином в сополимере, составляет 4:1-1,1:1.

Примеры пригодных для использования способов для получения гребнеобразных полимеров на основе а) и б), в которых модифицированный сополимерный компонент этилена-сложного винилового эфира а) соединяется с частично имидрированным и/или частично этерифицированным компонентом сополимера малеинового ангидрида б) посредством сложноэфирных связей, представляют собой реакции сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством гидроксигруппы

или глицидильной группы, с частично имидрированными и/или частично этерифицированными сополимерами малеинового ангидрида в расплаве, предпочтительно, в непрерывных смесителях при температурах от 50 до 135°C, при вакуумной дегазации, или в растворе, предпочтительно, в ароматических растворителях при 85-140°C.

Предпочтительными сополимерами этилена-сложного винилового эфира, модифицированными посредством группы кислоты в гребнеобразном полимере на основе с) и d), являются окисленные сополимеры этилена-винилацетата со среднечисленной молекулярной массой от 800 до 5000 и кислотным числом от 5 до 40 мг КОН/г.

Другие предпочтительные сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты в гребнеобразном полимере на основе с) и d), представляют собой сополимеры этилена, сложных виниловых эфиров и 1-20 мас.% ненасыщенных карбоновых кислот и/или карбоновых ангидридов, в особенности акриловой кислоты, метакриловой кислоты и/или малеинового ангидрида, или сополимеры этилена-сложного винилового эфира, привитые с помощью 1-20 мас.% ненасыщенной карбоновой кислоты и/или карбонового ангидрида, в особенности акриловой кислоты, метакриловой кислоты и/или малеинового ангидрида.

Примеры ненасыщенных карбоновых кислот, которые могут содержаться в качестве третьего компонента в сополимерах этилена, сложных виниловых эфиров и 1-20 мас.% ненасыщенной карбоновой кислоты компонента с) гребнеобразного полимера и привитого на привитых сополимерах этилена-сложного винилового эфира представляют собой аконитиновую, акриловую и метакриловую кислоты.

Примеры ангидридов ненасыщенной карбоновой кислоты, которые могут содержаться, в качестве третьего компонента в сополимерах этилена, сложных виниловых эфиров и 3-20 мас.% ненасыщенной карбоновой кислоты компонента с) гребнеобразного полимера и привитого на привитых сополимерах этилена-сложного винилового эфира представляют собой аллилантарный ангидрид, бициклогептендикарбоновый ангидрид, бициклооктендикарбоновый ангидрид, карбометоксималеиновый ангидрид, цитраконовый ангидрид, циклогексендикарбоновый ангидрид, додеценцилантарный ангидрид, глютаконовый ангидрид, итаконовый ангидрид, малеиновый ангидрид, мезаконовый ангидрид, метилбициклогептендикарбоновый ангидрид и/или метилциклогексендикарбоновый ангидрид.

Особенно предпочтительными в качестве ненасыщенных карбоновых кислот и/или карбоновых ангидридов, которые могут содержаться в качестве третьего компонента в сополимерах этилена, сложных виниловых эфиров и присадки 3-20 мас.% ненасыщенной карбоновой кислоты компонента с) и привитого на привитом сополимере этилена-сложного винилового эфира, являются акриловая кислота, метакриловая кислота и малеиновый ангидрид.

Привитые сополимеры этилена-сложного винилового эфира могут быть получены посредством взаимодействия с ненасыщенными мономерами, содержащими группу кислоты или ангидрида кислоты, в экструдере (DD 282462 B5) или реакторе с перемешиваемым танком (DD 293125 B5), в присутствии термически разлагаемых радикальных инициаторов. Является также возможным осуществление модификации во время получения сополимера в соответствии со способом высокого давления посредством добавления дозы мономера к полимерному расплаву в сепараторе низкого давления или в выпускном экструдере.

Примеры многоатомных спиртов, которые содержатся в качестве компонента спирта в многоатомных спиртах, частично этерифицированных с помощью C₁₂-C₄₀монокрбоновых кислот компонента d) гребнеобразного полимера, в смеси присадки, представляют собой этиленгликоль, глицерин, 1,1,1-трис-(гидроксиметил)пропан, пентаэритрит и сорбит, а также полиалкиленгликоли с молярной массой от 500 до 5000, такие как полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, и сополимеры этиленоксида-пропиленоксида.

Примеры C₁₂-C₄₀монокрбоновых кислот, которые содержатся, в качестве компонентов карбоновых кислот в многоатомных спиртах, частично этерифицированных с помощью C₁₂-C₄₀монокрбоновых кислот, компонента d) гребнеобразного полимера, представляют собой лауриновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую, элаидиновую, рицинолеиновую, элеостеариновую, линолеовую, линоленовую и эруковую кислоты или димерные кислоты на основе олеиновой кислоты или линоленовой кислоты.

Также предпочтительными в качестве многоатомных спиртов, частично этерифицированных с помощью C₁₂-C₄₀монокрбоновой кислоты, в качестве компонента d) гребнеобразного полимера являются смешанные сложные эфиры многоатомных спиртов, в которых многоатомные спирты являются частично этерифицированными посредством смеси C₁₂-C₄₀монокрбоновых кислот. Конкретные примеры таких смешанных сложных эфиров представляют собой сложный моноэфир этиленгликоля с дилиноленовой кислотой, C₃₆димерной кислотой, сложный моноэфир пропиленгликоля с олеиновой кислотой и сложный диэфирпентаэритрита со стеариновой кислотой.

Многоатомные спирты, частично этерифицированные с помощью C₁₂-C₄₀монокрбоновых кислоты в гребнеобразном полимере на основе с) и d), предпочтительно представляют собой сложные эфиры глицерина и ненасыщенных C₁₆-C₂₄монокрбоновых кислот, в которых доля C₂₂монокрбоновых кислот по отношению к общей массе C₁₆-C₂₄монокрбоновых кислот составляет 45-52 мас.%.

Примеры пригодных для использования способов для получения гребнеобразных полимеров на основе с) и d), в которых сополимер этилена-сложного винилового эфира компонента, модифицированного посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты, соединяется с компонентом многоатомного спирта, частично этерифицированного с помощью C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислот, посредством сложноэфирных связей представляют собой реакции сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированного посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты с многоатомными спиртами, частично этерифицированными с помощью C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислот, в расплаве, предпочтительно в непрерывном смесителе при температурах от 50 до 135°C, при вакуумной дегазации, или в растворе, предпочтительно в ароматических растворителях при 85-140°C.

Примеры минеральных нефтетоплив, которые образуют главный компонент в композиции минеральных нефтетоплив, представляют собой сырую нефть и продукты перегонки нефти с диапазоном температур дистилляции от 100 до 500°C, такие как смазочные масла, керосин, дизельное топливо, печное масло, печной мазут, нефть, тракторное топливо и крекированный бензин. Минеральное нефтетопливо может также содержать до 30 мас.% синтезированных углеводородов от способа Фишера-Тропша, до 20 мас.% модифицированного растительного масла на основе подсолнечного, соевого, рапсового или животного масла, биологического дизельного топлива и/или до 10 мас.% спиртов, таких как метанол или этанол.

Композиции минерального нефтетоплива предпочтительно содержат в качестве минерального нефтетоплива сырую нефть или печные масла из средних фракций дистиллята с содержанием серы ниже 0,05 мас.%, в особенности печные масла, газойли или дизельное топливо.

Композиции минерального нефтетоплива могут содержать в целом до 200 мас.% по отношению к гребнеобразному полимеру другого компонента присадки типа смеси жирных кислот, полярного соединения азота, предпочтительно полиаминов, простых аминоэфиров, аминоспиртов, аминовых солей, амидов или имидов многовалентных карбоновых кислот; модифицированных сополимеров этиленненасыщенных C_4 - C_{20} дикарбоновых ангидридов, немодифицированных сополимеров этилена-сложного винилового эфира, C_7 - C_{30} спиртов, полиалкиленгликолей, сложных эфиров или простых эфиров полиоксикарбонных соединений, C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислот с C_2 - C_6 оксикарбонными мостиками, предпочтительно ненасыщенных C_{16} - C_{24} монокарбоновых кислот с C_3 - C_4 оксикарбонными мостиками, и с содержанием C_{22} монокарбоновой кислоты по отношению к общей массе C_{16} - C_{24} монокарбоновой кислоты от 45 до 52 мас.% углеводородных полимеров, алкилфенолальдегидных сополимеров, ароматических соединений с C_8 - C_{100} алкильными заместителями, карбоксилированных полиаминов, моющих средств, ингибиторов коррозии, деэмульсификаторов, дезактиваторов металлов, агентов для повышения цетанового числа, противоспецификационных агентов и/или совместных растворителей.

Примеры смесей жирных кислот, содержащихся в качестве других компонентов присадки в композициях минерального нефтетоплива, представляют собой смеси насыщенных и/или ненасыщенных C_6 - C_{40} карбоновых кислот, таких как лауриновая, пальмитиновая, олеиновая, линоленовая, димерные жирные кислоты и алкенилтарные кислоты.

Примеры полярных соединений азота типа полиаминов, содержащихся в качестве других компонентов присадки в композиции минерального нефтетоплива, представляют собой N-гексадецил-1,3-диаминопропан, N-октадецилдипропилен триамин, N-додецил-1,3-диаминопропан, N,N'-дидодецил-1,3-диаминопропан и N,N'-диоктадецилдипропилен триамин.

Примеры полярных соединений азота типа аминоэфира, содержащихся в качестве других компонентов присадки в композиции минерального нефтетоплива, представляют собой 3-метоксипропиламин, 3-N-октилксипропил-1,3-диаминопропан и 3-N-(2,4,6-триметилдецилоксипропил)-1,3-диаминопропан.

Примеры полярных соединений азота типа аминоспирта, содержащихся в качестве других компонентов присадки в композиции минерального нефтетоплива, представляют собой аминокпентан-5-ол, аминокпентан-11-ол и 2-амино-2-метилпропанол.

Примеры аминов, на которых основываются полярные соединения азота типа аминовой соли, амида или имиды многовалентных карбоновых кислот, представляют собой C_8 - C_{40} амины, такие как гидратированный талламин, тетрадециламин, эйкозиламин, доксодециламин, метилбехениламин, N-олеил-1,3-диаминопропан, N-стеарил-1-метил-1,3-диаминопропан или N-олеилдипропилен триамин.

Примеры многовалентных карбоновых кислот, на которых основываются полярные соединения азота типа аминовой соли или амида многовалентных карбоновых кислот, представляют собой фталевую, изофталевую, терефталевую, нафталиндикарбоновую, этилендиаминтетрауксусную и циклогександикарбоновую кислоты.

Конкретные примеры полярных соединений азота типа аминовой соли, содержащихся в качестве других компонентов присадки в композициях минерального нефтетоплива, представляют собой хлорид сложного N-метилтриэтанолламмонийдистеарилового эфира и метасульфат сложного N-метилтриэтанолламмонийдистеарилового эфира.

Примеры C_7 - C_{30} спиртов, которые могут содержаться в качестве других компонентов присадки в композициях минерального нефтетоплива, представляют собой додеканол, стеариловый спирт и цериловый спирт.

Примеры полиалкиленгликолей, которые могут содержаться в качестве других компонентов присадки в композициях минерального нефтетоплива, представляют собой полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли и сополимеры этиленоксида-пропиленоксида с молярными массами от 500 до 5000.

Примеры этиленненасыщенных C_4 - C_{20} дикарбоновых ангидридов, которые могут содержаться в качестве мономерного компонента в модифицированных сополимерах этиленненасыщенных C_4 - C_{20} дикарбоновых ангидридов, в качестве других компонентов присадки представляют собой аллилантарный ангидрид, бициклопентендикарбоновый ангидрид, бициклооктендикарбоновый ангидрид, карбометоксималеиновый ангидрид, цитраконовый ангидрид, циклогексендикарбоновый ангидрид, додецилантарный ангидрид, глутаконовый ангидрид, итаконовый ангидрид, малеиновый ангидрид, мезаконовый ангидрид, метилбициклопентендикарбоновый ангидрид и/или метилциклогексендикарбоновый ангидрид, из которых малеиновый ангидрид и/или итаконовый ангидрид являются предпочтительными.

Примеры соответствующих сомономеров для этиленненасыщенных C_4 - C_{20} дикарбоновых ангидридов, которые могут содержаться в качестве мономерного компонента в модифицированных сополимерах этиленненасыщенных C_4 - C_{20} дикарбоновых ангидридов, в качестве других компонентов присадки, представляют собой этиленненасыщенные мономеры, такие как C_2 - C_{20} олефины, C_8 - C_{20} винилароматические соединения, сложные C_4 - C_{21} акриловые эфиры, сложные C_5 - C_{22} метакриловые эфиры, C_5 - C_{14} винилсиланы, C_6 - C_{15} акрилатсиланы, акриловую кислоту, метакриловую кислоту, акрилонитрил, винилпиридин, винилоксазолин, изопропенилоксазолин, винилпирролидон, аминок C_1 - C_8 алкил(мет)акрилат, сложный C_3 - C_{20} виниловый эфир, простой C_3 - C_{20} виниловый эфир и/или гидрокси C_1 - C_8 алкил(мет)акрилат. Особенно предпочтительные этиленмононенасыщенные мономеры представляют собой изобутилен, диизобутилен, винилацетат, стирол и α -метилстирол.

Особенно предпочтительными в качестве модифицированных сополимеров являются сополимеры C_4 - C_{20} этиленненасыщенных ангидридов кислот и этиленненасыщенных мономеров с молярным отношением от 1:1 до 1:9 и со средневесовыми молекулярными массами от 5000 до 500000, которые взаимодействуют с аммиаком, C_1 - C_{24} моноалкиламинами, C_6 - C_{18} ароматическими моноаминами, C_2 - C_{18} моноаминоспиртами, моноаминированными поли(C_2 - C_4 алкилен)оксидами с молярной массой от 400 до 3000 и/или моноэтерифицированными поли(C_2 - C_4 алкилен)оксидами с молярной массой от 100 до 10000, с молярным отношением групп сополимеров ангидрида/аммиака, аминогруппы C_1 - C_{24} моноалкиламина, C_6 - C_{18} ароматических моноаминов, C_2 - C_{18} моноаминоспиртов или аминогрупп моноаминированного поли(C_2 - C_4 алкилен)оксида соответственно, находящимся в диапазоне от 1:1 до 20:1.

Особенно пригодными в качестве других компонентов присадки в форме модифицированных сополимеров этиленненасыщенных C_4 - C_{20} монодикарбоновых ангидридов являются сополимеры малеинового ангидрида, имидированные C_{12} - C_{24} моноалкиламинами, такими как олеиламин, додециламин, гексадециламин, октадециламин или эйкозиламин, монозамещенными диаминами, такими как N-додецил-1,3-диаминопропан, N-октадецил-1,3-диаминопропан или N-октадецилпропилентриамин, или аминоспиртами, такими как аминодекан-10-ол или аминогексадекан-16-ол.

C_{12} - C_{40} Монокарбоновые кислоты с C_2 - C_6 оксиалкильными мостиками, которые могут содержаться в качестве других компонентов присадки в композициях минерального нефтетоплива состоят из компонента C_2 - C_6 многоатомного спирта и компонента C_{12} - C_{40} монокарбоновой кислоты.

Примеры многоатомных спиртов, которые могут содержаться в качестве компонента спирта в C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислотах с C_2 - C_6 оксиалкильными мостиками представляют собой этиленгликоль, полиалкиленгликоли, глицерин, 1,1,1-трис-(гидроксиметил)пропан, пентаэритрит и сорбит.

Примеры C_{12} - C_{40} монокарбоновых кислот, которые могут содержаться в качестве компонента карбоновой кислоты в C_{12} - C_{40} монокарбоновой кислоте с C_2 - C_6 оксиалкильными мостиками представляют собой лауриновую, пальмитиновую, стеариновую, олеиновую, элаидиновую, рицинолеиновую, элеостеариновую, линолевою, линоленовую и эруковую или димерные кислоты на основе олеиновой или линоленовой кислоты.

Композиции минерального нефтетоплива со следовым количеством присадок получают с использованием способа, в котором в соответствии с настоящим изобретением композиции минерального нефтетоплива, которые имеют в качестве присадки гребнеобразный полимер, содержащий сложноэфирные связи, либо на основе:

а) сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством гидрокси- или глицидильных групп со средневесовыми молекулярными массами от 3000 до 50000 и долей этилена от 50 до 90 мас.%;

б) частично имидированных и/или частично этерифицированных сополимеров малеинового ангидрида, в которых модифицированный компонент сополимера этилена-сложного винилового эфира в гребнеобразном полимере на основе а) или б) соединяется посредством сложноэфирных связей с компонентом частично имидированного и/или частично этерифицированного сополимера малеинового ангидрида,

либо гребнеобразного полимера, содержащего сложноэфирные связи, на основе:

с) сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты, со средневесовыми молекулярными массами от 3000 до 50000 и долей этилена от 50 до 90 мас.%,

д) многоатомных спиртов, частично этерифицированных C_{12} - C_{40} монокарбоновыми кислотами, компонент сополимера этилена-сложного винилового эфира, модифицированный посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты в гребнеобразном полимере на основе с) и д), соединяется посредством сложноэфирных связей с компонентом многоатомного спирта, частично этерифицированного C_{12} - C_{40} монокарбоновыми кислотами, и при этом содержание гребнеобразного полимера в минеральном нефтетопливе составляет 0,005-1 мас.%, и массовое отношение сегмента а) гребнеобразного полимера/сегмента б) гребнеобразного полимера на основе компонентов а) и б) или сегмента с) гребнеобразного полимера/сегмента д) гребнеобразного полимера на основе компонентов с) и д) составляет от 10:90 до 90:10 соответственно,

получают путем предварительной гомогенизации, при которой

растворы, содержащие 1-60 мас.% гребнеобразного полимера в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива, получают при 20 до 90°C на первой стадии способа,

растворы, содержащие гребнеобразный полимер, гомогенизируют вместе с минеральным нефтетопливом, в качестве главного компонента, на второй стадии способа, в это время другие компоненты присадок, в целом от 0 до 200 мас.%, по отношению к гребнеобразному полимеру добавляют к минеральному нефтетопливу либо на первой, либо на второй стадии способа.

Композиции минерального нефтетоплива со следовыми количествами присадок являются особенно пригодными для использования в качестве текучих сред, которые должны транспортироваться при низких температурах, и в качестве топлив на основе минерального нефтетоплива с высокими смазочными свойствами и высокой текучестью.

Ниже настоящее изобретение объясняется более подробно с помощью примеров.

Примеры

Характерные значения параметров определяются в соответствии со следующими способами исследований:

температура помутнения (CP): DIN EN 23 015;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): EN 116;

дистилляционный анализ: EN ISO 3405, ASTM D 86;

IBP: Начальная температура кипения;

FBP: Конечная температура кипения;

содержание винилацетата: модифицированный способ в соответствии с ISO 8995, DIN 16778, Part 2:

2 г образца взвешивают с точностью до 0,001 г и растворяют в 300 мл колбе Эрленмайера вместе с 70 мл дистиллированного ксилола и 2 шариками для получения равномерного кипения, выдерживают с обратным холодильником в течение примерно 15 мин. Затем через обратный холодильник медленно добавляют примерно 30 мл этанола, колбу Эрленмайера снимают с нагреваемого столика, добавляют 30 мл этанола, 0,5 н. КОН из бюретки и 2 шарика для получения равномерного кипения и образец нагревают с обратным холодильником в течение 1 ч. Образец опять отсоединяют от обратного холодильника, смешивают с 30 мл водно-метанольного раствора 0,5 н. HCl и 2 шариками для получения равномерного кипения и нагревают с обратным холодильником в течение дополнительных 15 мин. После добавления 2-3 капель раствора фенолфталеина (1 мас.% в этаноле) образец титруют капля за каплей при встряхивании с помощью этанольного раствора 0,5 н. КОН до тех пор, пока цвет не изменится на красный. Эталонное значение для сравнения должно определяться в это же время

$$\text{Содержание винилацетата, \% масс} = \frac{(V - BV) \times F \times 43}{10 \times E}$$

E - исходная масса образца, г;

F - коэффициент этанольного раствора 0,5 н. КОН;

V - потребление, в миллилитрах 0,5 н. этанольного раствора КОН для образца;

B - потребление, в миллилитрах 0,5 н. этанольного раствора КОН для эталонного значения для сравнения.

Исследование кратковременной седиментации.

Для исследования тенденции к седиментации перекристаллизованных парафинов в минеральном нефтетопливе 500 мл образец хранят в градуированном цилиндре в течение 16 ч, затем верхние 80 об.% образца откачивают и выбрасывают. Оставшиеся 20 об.% образца (100 мл) гомогенизируют при 40°C, затем определяют температуру помутнения (CP) в соответствии с DIN EN 23015.

Исследования фильтрования SEDAB.

500 мл образца минерального нефтетоплива встряхивают вертикально 20 раз, выдерживают при 10°C в течение 16 ч, встряхивают вертикально 10 раз и весь образец фильтруют, весь за один раз, через фильтр из нитрата целлюлозы (диаметр 50 мм, размер пор 0,8 мкм), который находится на колпачке для вакуумной откачки с вакуумом примерно 200 ГПа. Измеряют время, за которое образец проходит через фильтр. Исследование фильтрования SEDAB считается положительным, если образец проходит через фильтр за период менее 120 с.

Пример 1.

1.1. Исходные материалы.

1.1.1. Дизельное топливо без присадок.

Загрузка: 16080601 test DF 1.

Характеристики:

температура помутнения (CP): +6°C;

температура холодного застывания фильтра (CFPP): +2°C.

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура (°C)										
ТВР	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

1.1.2. Присадка: Гребнеобразный полимер на основе а) и б).

Гребнеобразный полимер из воска сополимера гидроксиэтилметакрилата-привитого этилена-винилацетата а) (содержание винилацетата 32 мас.%, содержание гидроксиэтилметакрилата 4 мас.%, средневесовая молекулярная масса 4500 г/моль) и сополимер α -метилстирола-малеинового ангидрида б), частично имидированный C_{16} - C_{18} жирным амином (молярное отношение 1,3:1,0, кислотное число 27, среднечисленная молекулярная масса 9500).

Синтез воска привитого сополимера в качестве компонента гребнеобразного полимера а).

Сополимерный воск этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль), измельченного вместе с 0,2 мас.% талька, прививают в соответствии с DD 282462 A5 при 90°C в экструдере посредством добавления дозы 2 мас.% гидроксиэтилметакрилата, содержащего азоизомасляный динитрил, и расплав привитого сополимера помещают в брикетирующий пресс с охлаждающим конвейером, формуют в виде пастилок и измельчают в порошок вместе с 0,2 мас.% талька.

Получение гребнеобразного полимера из а) и б).

Сополимер α -метилстирола-малеинового ангидрида б), частично имидированный C_{16} - C_{18} жирным амином (молярное отношение 1,3:1,0, кислотное число 27, среднечисленная молекулярная масса 9500), дозируют посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и растворяют под действием тепла при 95°C. Сополимерный воск этилена-винилацетата а), привитого гидроксиэтилметакрилатом (содержание винилацетата 32 мас.%, содержание гидроксиэтилметакрилата 4 мас.%, средневесовая молекулярная масса 4500 г/моль), добавляют к расплаву при скорости 2,1 кг/ч посредством дозирующего устройства с попутным потоком из танка-хранилища, нагреваемого при 115°C, расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 120°C, дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 3,5 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Maag pump systems) и формуется в виде пастилок в брикетирующем прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 3,5 и диапазон температур плавления 72-79°C.

1.1.3. Другие компоненты присадки.

Сополимер этилакрилата-октадецилакрилата (молярное отношение 2:1, среднечисленная молекулярная масса 7500).

1.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива 50 кг 50% раствора гребнеобразного полимера на основе а) и б) в смеси ароматических углеводородов (Solvesso), 25 кг другого компонента присадки, сложного диолеилового эфира глицерина, и 15 кг 20% раствора еще одного компонента присадки, сополимера этилакрилата-октадецилакрилата, в толуоле перемешивают в реакторе с перемешиваемым танком в течение 120 мин при 65°C и смесь переносят в танк-хранилище.

1.3. Получение композиций минерального нефтетоплива.

Раствор присадки в соответствии с 1.2 инжектируют при скорости 0,48 кг/мин в поток продукта дизельного топлива без присадки, загрузка 16080601, протекающий при скорости 800 кг/мин и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -16°C . Значение CP для исследования кратковременной седиментации равно $+6^{\circ}\text{C}$. Исследование фильтрования SEDAB считается положительным (500 мл за 88 с).

Если композицию минерального нефтетоплива, содержащую только воск немодифицированного сополимера этилена-винилацетата, в качестве присадки, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -3°C . Значение CP для исследования кратковременной седиментации равно $+10^{\circ}\text{C}$. Исследование фильтрования SEDAB считается отрицательным (471 мл за >120 с).

Пример 2.

2.1. Исходные материалы.

2.1.1. Дизельное топливо без присадок.

Загрузка: 030210 test DF 2

Характеристики:

температура помутнения (CP): $+7^{\circ}\text{C}$;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): $+2^{\circ}\text{C}$.

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура ($^{\circ}\text{C}$)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

2.1.2. Присадка: Смесь гребнеобразного полимера на основе а) и б) с сополимерным воском.

Смесь 15 мас.% сополимерного воска этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 29,5 мас.%, среднечисленная молекулярная масса 2015 г/моль) и 85 мас.% воска гребнеобразного полимера, сополимера окисленного этилена-винилацетата а) (средневесовая молекулярная масса 1150 г/моль, кислотное число 6 мг KOH/г, число OH 32 мг KOH/г) и сополимера малеинового ангидрида-октадецена, частично этерифицированного с помощью додецилового спирта б) (молярное отношение 1,6:1, кислотное число 32, температура плавления $49-52^{\circ}\text{C}$).

Получение гребнеобразного полимера на основе а) и б).

Сополимер малеинового ангидрида-октадецена, частично этерифицированный с помощью додецилового спирта б) (молярное отношение 1,6:1, кислотное число 32, температура плавления $49-52^{\circ}$), дозируют при скорости 3,2 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и расплавляют при 85°C . Сополимерный воск окисленного этилена-винилацетата а) (средневесовая молекулярная масса 1150 г/моль, кислотное число 6 мг KOH/г, число OH 32 мг KOH/г) добавляют к расплаву при скорости 2,85 кг/ч посредством дозирующего устройства с попутным потоком из танка-хранилища, нагреваемого при 105°C , расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 120°C , дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 3,5 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrtex SP, Maag pump systems) и формуется в виде пастилок в брикетировальном прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 2,5 и диапазон температур плавления $58-66^{\circ}\text{C}$.

2.1.3. Другие компоненты присадки.

Сложный триэруковый эфир пентаэритрита.

Сополимер этилакрилата-октадецилакрилата (молярное отношение 2:1, среднечисленная молекулярная масса 13500).

2.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

25 кг 60% раствора смеси гребнеобразного полимера на основе а) и б) с сополимерным воском в C_8 - C_9 ароматической фракции дизельного топлива, 10 кг другого компонента присадки, сложного триэрукового эфира пентаэритрита и 7 кг 20% раствора еще одного компонента присадки, сополимера этилакрилата-октадецилакрилата в толуоле перемешивают в реакторе с перемешиваемым танком в течение 120 мин при 65°C и смесь переносят в танк-хранилище.

2.3. Получение композиций минерального нефтетоплива.

Раствор присадки в соответствии с 2.2 инжектируют при скорости 0,12 кг/мин в поток продукта дизельного топлива без присадки, загрузка 030210, протекающий при скорости 800 кг/мин, и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -8°C . Значение CP для исследования кратковременной седиментации равно $+7^{\circ}\text{C}$. Исследование фильтрования SEDAB считается положительным (500 мл за 85 с).

Если композицию минерального нефтетоплива, содержащую в качестве присадки только сополимерный воск, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -5°C . Значение CP исследования кратковременной седиментации равно $+12^{\circ}\text{C}$. Исследование фильтрования SEDAB считается отрицательным (468 мл за >120 с).

Пример 3.

3.1 Исходные материалы.

3.1.1 Печное масло без присадок.

Загрузка: 030225 test HEL 1

Характеристики:

температура помутнения (CP): $+1^{\circ}\text{C}$;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): -1°C .

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура ($^{\circ}\text{C}$)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

3.1.2. Присадка: Смесь гребнеобразного полимера на основе а) и б) с сополимерным воском.

Смесь 25 мас.% сополимерного воска этилена-винилацетата (CW2) (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль), в качестве другого компонента присадки и 75 мас.% гребнеобразного полимера из воска сополимера частично омыленного этилена-винилацетата а3) (средневесовая молекулярная масса 850 г/моль, число ОН 16) и сополимера малеинового ангидрида-стирола, частично имидированного C_{16} - C_{18} жирным амином б) (молярное отношение 1:2, кислотное число 19, температура плавления 55 - 59°C).

Получение гребнеобразного полимера из а) и б).

Сополимер малеинового ангидрида-стирола, частично имидированный C_{16} - C_{18} жирным амином (молярное отношение 1:2, кислотное число 19, температура плавления 55 - 59°C), дозируют при скорости 4,2 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и растворяют под действием тепла при 90°C . Сополимерный воск частично омыленного этилена-винилацетата а) (средневесовая молекулярная масса 850 г/моль, число ОН 16) добавляют к расплаву при скорости 3,15 кг/ч посредством дозирующего устройства с попутным потоком из танка-хранилища, нагреваемого при 105°C , расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 120°C , дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 3,5 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Maag pump systems) и формуется в виде пастилок в брикетирующем прессе с охлаждающим конвейером. Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 2,0 и диапазон температур плавления 65 - 74°C .

3.1.3. Другие компоненты присадки.

Сложный диоловый эфир этиленгликоля.

Полиэтиленгликоль, молярная масса 1500.

3.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

25 кг 60% раствора смеси гребнеобразного полимера на основе а) и б) с сополимерным воском в C_8 - C_9 ароматической фракции дизельного топлива, 9 кг другого компонента присадки, сложного диолового эфира этиленгликоля и 4 кг еще одного компонента присадки, полиэтиленгликоля (молярная масса 1500) перемешивают в реакторе с перемешиваемым танком в течение 120 мин при 65°C и смесь охлаждают до комнатной температуры и переносят в танк-хранилище.

3.3. Получение композиций минерального нефтетоплива.

Раствор присадки в соответствии с 3.2 инжестируют при скорости 0,24 кг/мин в поток продукта печного масла без присадки, загрузка 030225, протекающий при 800 кг/мин, и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -15°C .

Если композицию минерального нефтетоплива, содержащую только воск немодифицированного сополимера в качестве присадки, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -12°C .

Пример 4.

4.1. Исходные материалы.

4.1.1. Дизельное топливо без присадок.

Загрузка: 16080601 test DF 1

Характеристики:

температура помутнения (CP): +6°C;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): +2°C.

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

4.1.2. Присадка: Смесь гребнеобразного полимера на основе а) и б) с сополимерным воском.

Смесь 25 мас.% сополимерного воска этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль) и 75 мас.% гребнеобразного полимерного воска третполимера этилена-винилацетата-глицидилметакрилата а) (содержание винилацетата 28 мас.%, содержание глицидилметакрилата 3,5 мас.%, средневесовая молекулярная масса 4200 г/моль) и сополимера октадецена-малеинового ангидрида б), частично имидированного C₁₆-C₁₈жирным амином (молярное отношение 1:1,5, кислотное число 25, среднечисленная молекулярная масса 1800).

Получение гребнеобразного полимера из а) и б).

Сополимер октадецена-малеинового ангидрида б), частично имидированный C₁₆-C₁₈жирным амином (молярное отношение 1:1,5, кислотное число 25, среднечисленная молекулярная масса 1800), дозируют при скорости 2,9 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и растворяют под действием тепла при 95°C. Воск третполимера этилена-винилацетата-глицидилметакрилата а) (содержание винилацетата 28 мас.%, содержание глицидилметакрилата 3,5 мас.%, средневесовая молекулярная масса 4200 г/моль) добавляют к расплаву при скорости 3,0 кг/ч посредством дозирующего устройства с попутным потоком из танка-хранилища, нагреваемого при 100°C, расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 115°C, дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 3,5 мин), дегазируется, доставляется при 90°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Maag pump systems) и формуется в виде пастилок в брикетировальном прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 2,2 и диапазон температур плавления 64-72°C.

4.1.3. Другие компоненты присадки.

Сложный диолеиловый эфир глицерина.

Конденсат от реакции Фриделя-Крафтса воска хлорированного полиэтилена с нафталином, средневесовая молекулярная масса 850.

4.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

25 кг от 50% раствора смеси гребнеобразного полимера на основе а) и б) с сополимерным воском в смеси ароматических углеводородов (Solvesso), 10 кг другого компонента присадки, сложного диолеилового эфира глицерина и 1 кг 10% раствора еще одного компонента присадки, конденсата от реакции Фриделя-Крафтса воска хлорированного полиэтилена с нафталином в C₈-C₉ароматической фракции дизельного топлива перемешивают в реакторе с перемешиваемым танком в течение 120 мин при 65°C и смесь переносят в танк-хранилище.

4.3 Получение композиций минерального нефтетоплива.

Раствор присадки в соответствии с 4.2 инжектируют при скорости 0,48 кг/мин в поток продукта дизельного топлива без присадок, загрузка 16080601, протекающий при скорости 800 кг/мин и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -10°C.

Если композицию минерального нефтетоплива, содержащую только немодифицированный сополимерный воск этилена-винилацетата в качестве присадки, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -3°C.

Пример 5.

5.1. Исходные материалы.

5.1.1. Дизельное топливо без присадок.

Загрузка: 16080601 test DF 1.

Характеристики:

температура помутнения (CP): +6°C;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): +2°C;

исследование смазочных свойств: 563 мкм.

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем)/температура (°C)										
ГВР	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	ГВР
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

5.1.2. Присадка: Гребнеобразный полимер на основе с) и d).

Гребнеобразный полимер сополимерного воска этилена-винилацетата с), привитого малеиновым ангидридом (содержание винилацетата 32 мас.%, содержание малеинового ангидрида 3,2 мас.%, средневесовая молекулярная масса 3500 г/моль), и сложный эфир глицерина, и смесь эруковой/олеиновой/линолевой/линоленовой кислоты d) (молярное отношение 6:1:1:1, степень этерификации 74% моль).

Получение сополимерного воска с), привитого малеиновым ангидридом.

Сополимерный воск этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль), измельченный в порошок вместе с 0,2 мас.% талька, прививают малеиновым ангидридом в соответствии с DD 282462 A5 при 80°C в экструдере посредством дозировки в раствор, содержащий 1 мас.% азоизомасляного динитрила и 30 мас.% малеинового ангидрида в ацетоне, и расплав привитого сополимера помещают в брикетировочный пресс с охлаждающим конвейером, формируют в таблетки и измельчают вместе с 0,2 мас.% талька.

Получение гребнеобразного полимера из с) и d).

Сополимерный воск этилена-винилацетата с), привитого малеиновым ангидридом (содержание винилацетата 32 мас.%, содержание малеинового ангидрида 3,2 мас.%, средневесовая молекулярная масса 3500 г/моль), дозируют при скорости 4,2 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации, и растворяют под действием тепла при 75°C. Сложный эфир глицерина и смесь кислот из эруковой кислоты/олеиновой кислоты/линолевой кислоты/линоленовой кислоты d) (молярное отношение 6:1:1:1) добавляют к расплаву из танка-хранилища, нагреваемого при 100°C, посредством дозирующего устройства с попутным потоком при скорости 1,2 кг/ч, расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 115°C, дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 3,5 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Маг насос системы) и формируется в виде таблеток в брикетировочном прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 69 и диапазон температур плавления 72-81°C.

5.1.3. Другие компоненты присадки

Сополимер стирола-малеинового ангидрида, частично имидированный C₁₆-C₁₈жирным амином, среднечисленная молекулярная масса 11500 г/моль, кислотное число 35.

Сополимер этилакрилата-октадецилакрилата (молярное отношение 1:2, среднечисленная молекулярная масса 13500).

5.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

25 кг 40% раствора другого компонента присадки, сополимера стирола-малеинового ангидрида, частично имидированного C₁₆-C₁₈жирным амином, среднечисленная молекулярная масса 11500 г/моль, кислотное число 35, в C₈-C₉ароматической фракции дизельного топлива, 50 кг 50% раствора гребнеобразного полимера на основе с) и d) в смеси ароматических углеводородов (Solvesso) и 15 кг 20% раствора еще одного компонента присадки, сополимера этилакрилата-додецилакрилата в толуоле перемешивают в реакторе с перемешиваемым танком в течение 90 мин при 65°C и смесь переносят в танк-хранилище.

5.3 Получение минерального нефтетоплива с присадками.

Раствор присадки в соответствии с 5.2 инжектируют при скорости 0,48 кг/мин в поток продукта дизельного топлива без присадок, загрузка 16080601, протекающий при скорости 800 кг/мин и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -15°C . Исследование смазочных свойств показывает "диаметр пятна изнашивания" 405 мкм.

Если композицию минерального нефтетоплива, которая содержит только воск немодифицированного сополимера этилена-винилацетата, в качестве присадки получают при таких же условиях, значение CFPP равно -3°C и "диаметр пятна изнашивания" равен 520 мкм.

Пример 6.

6.1. Исходные материалы.

6.1.1. Дизельное топливо без присадок.

Загрузка: 030210 DGO.

Характеристики:

температура помутнения (CP): $+7^{\circ}\text{C}$;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): $+2^{\circ}\text{C}$;

исследование смазочных свойств: 556 мкм.

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура ($^{\circ}\text{C}$)										
ГВР	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	ФВР
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

6.1.2 Присадка: Смесь сополимерного воска и гребнеобразного полимера на основе с) и d).

Смесь 15 мас.% сополимерного воска этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль) и 85 мас.% гребнеобразного полимера из сополимерного воска окисленного этилена-винилацетата с) (средневесовая молекулярная масса 950 г/моль, кислотное число 27 мг KOH/г) и сложного эфира глицерина и смеси эруковой/олеиновой кислоты d) (молярное отношение 1:1, степень этерификации 82 мол.%).

Получение гребнеобразного полимера на основе с) и d).

Сополимерный воск окисленного этилена-винилацетата с) (средневесовая молекулярная масса 950 г/моль, кислотное число 27 мг KOH/г) дозируют при скорости 3,0 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и растворяют под действием тепла при 80°C . Сложный эфир глицерина и смесь кислот из эруковой кислоты и олеиновой кислоты d) (молярное отношение 1:1, степень этерификации 82 мол.%) добавляют к расплаву посредством дозирующего устройства с попутным потоком при скорости 2,4 кг/ч, расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 115°C , дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 4,5 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Maag rump systems) и формируется в виде пастилок в брикетующем прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 7,5 и диапазон температур плавления $64-72^{\circ}\text{C}$.

6.1.3 Другие компоненты присадки.

Сополимер стирола-малеинового ангидрида, частично имидированный $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ жирным амином, среднечисленная молекулярная масса 10500 г/моль, кислотное число 45.

Сополимер этилакрилата-бутилакрилата (молярное отношение 1:2, среднечисленная молекулярная масса 13500).

6.2 Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

25 кг 40% раствора другого компонента присадки, сополимера стирола-малеинового ангидрида, частично имидированного $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ жирным амином, в C_8-C_9 ароматической фракции дизельного топлива, 50 кг 60% раствора смеси сополимерного воска с гребнеобразным полимером на основе с) и d) в C_8-C_9 ароматической фракции дизельного топлива и 15 кг 20% раствора еще одного компонента присадки, сополимера этилакрилата-бутилакрилата, в толуоле перемешивают в реакторе с перемешиваемым танком в течение 90 мин при 65°C и смесь переносят в танк-хранилище.

6.3 Получение минерального нефтетоплива с присадками.

Раствор присадки в соответствии с 6.2 инжектируют при скорости 0,12 кг/мин в поток продукта дизельного топлива без присадок, загрузка 030210, протекающий при скорости 800 кг/мин, и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -9°C . Исследование смазочных свойств показывает "диаметр пятна изнашивания" 392 мкм.

Если композицию минерального нефтетоплива, которая содержит только сополимерный воск в качестве присадки, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -5°C и "диаметр пятна изнашивания" равен 528 мкм.

Пример 7.

7.1. Исходные материалы.

7.1.1. Печное масло без присадок.

Загрузка: 030225 test HEL 1.

Характеристики:

температура помутнения (CP): $+1^{\circ}\text{C}$;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): -1°C .

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура ($^{\circ}\text{C}$)										
ГВР	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	ГВР
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

7.1.2. Присадка: Смесь сополимерного воска и гребнеобразного полимера на основе с) и d).

Смесь 25 мас.% сополимерного воска этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль) и 75 мас.% гребнеобразного полимера из сополимера этилена-винилацетата-бутилакрилата-акриловой кислоты с) (средневесовая молекулярная масса 1500 г/моль, кислотное число 35) и сложного диолеилового эфира глицерина d).

Получение гребнеобразного полимера из с) и d).

Сополимер этилена-винилацетата-бутилакрилата-акриловой кислоты с) (средневесовая молекулярная масса 1500 г/моль, кислотное число 35) дозируют при 4,5 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и растворяют под действием тепла при 95°C . Сложный диолеиловый эфир глицерина d) добавляют к расплаву из танка-хранилища, нагреваемого до 100°C , посредством дозирующего устройства с попутным потоком при скорости 1,6 кг/ч, расплав взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 105°C , дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 130°C (время выдерживания 4,0 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Maag pump systems) и формируется в виде таблеток в брикетировальном прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 4,5 и диапазон температур плавления $57-65^{\circ}\text{C}$.

7.1.3. Другие компоненты присадки.

Сополимер октадецена-малеинового ангидрида, частично имидированный $\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$ жирным амином, среднечисленная молекулярная масса 3700 г/моль, кислотное число 22.

Полиэтиленгликоль, молярная масса 650.

7.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

25 кг 40% раствора другого компонента присадки, сополимера октадецена-малеинового ангидрида в C_8-C_9 ароматической фракции дизельного топлива, 50 кг 60% раствора гребнеобразного полимера на основе с) и d) в C_8-C_9 ароматической фракции дизельного топлива и 3 кг еще одного компонента присадки, полиэтиленгликоля вводят в реактор с перемешиваемым танком, перемешивают в течение 90 мин при 65°C и смесь переносят в танк-хранилище.

7.3. Получение минерального нефтетоплива с присадками.

Раствор присадки в соответствии с 7.2 инжигируют при скорости 0,24 кг/мин в поток продукта печного масла без присадки, загрузка 030225, протекающий при скорости 800 кг/мин, и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -15°C .

Если композицию минерального нефтетоплива, содержащую только сополимерный воск в качестве присадки, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -12°C .

Пример 8.

8.1. Исходные материалы.

8.1.1. Печное масло без присадок.

Загрузка: 030218 test HEL 2.

Характеристики:

температура помутнения (CP): +2°C;

температура холодного забивания фильтра (CFPP): -1°C.

Дистилляционный анализ:

Дистиллируемое количество (% объем) / температура (°C)										
ТВР	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
173	194	207	225	247	273	299	320	337	355	379

8.1.2. Присадка: Смесь гребнеобразного полимера на основе с8) и d8) с сополимерным воском.

Смесь 25 мас.% сополимерного воска этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль) и 75 мас.% гребнеобразного полимера из сополимерного воска этилена-винилацетата с), привитого метакриловой кислотой (содержание винилацетата 28 мас.%, содержание метакриловой кислоты 4,5 мас.%, средневесовая молекулярная масса 3200 г/моль), и сложного диэрукового эфира глицерина d).

Получение сополимерного воска с), привитого метакриловой кислотой.

Сополимерный воск этилена-винилацетата (производится LEUNA Polymer GmbH, содержание винилацетата 32 мас.%, средневесовая молекулярная масса 2300 г/моль), измельченного в порошок вместе с 0,2 мас.% талька, прививают метакриловой кислотой в соответствии с DD 282462 B5 при 80°C в экструдере посредством дозирования раствора, содержащего 0,5 мас.% азоизомаляного динитрила и 50 мас.% метакриловой кислоты в ацетоне, и расплав привитого сополимера помещают в брикетировочный пресс с охлаждающим конвейером, формируют в пастилки и измельчают вместе с 0,2 мас.% талька.

Получение гребнеобразного полимера из с) и d).

Сополимерный воск этилена-винилацетата с), привитого метакриловой кислотой (содержание винилацетата 28 мас.%, содержание метакриловой кислоты 4,5 мас.%, средневесовая молекулярная масса 3200 г/моль), дозируют при 3,5 кг/ч посредством конвейерных непрерывных весов в подающий шнек двухшнекового экструдера Werner & Pfleiderer ZSK 30, отношение L/D 48, с дозирующим устройством с попутным потоком для жидких сред и двумя зонами вакуумной дегазации и растворяют под действием тепла при 95°C. Сложный диэруковый эфир глицерина d) из танка-хранилища, нагреваемого при 100°C, который добавляют к расплаву посредством дозирующего устройства с попутным потоком при скорости 1,45 кг/ч, взаимодействует в первой зоне реакции (время выдерживания 4,5 мин) при 125°C, дегазируется, взаимодействует во второй зоне реакции при 135°C (время выдерживания 3,5 мин), дегазируется, доставляется при 100°C в самоочищающийся фильтр для расплава с использованием шестереночного насоса для расплава (extrex SP, Maag pump systems) и формируется в виде пастилок в брикетировочном прессе с охлаждающим конвейером.

Полученный гребнеобразный полимер имеет кислотное число 4,5 и диапазон температур плавления 55-63°C.

8.1.3. Другие компоненты присадки.

Конденсат от реакции Фриделя-Крафтса воска хлорированного полиэтилена с нафталином, средневесовая молекулярная масса 850.

8.2. Получение растворов, содержащих компоненты присадки, в средних фракциях дистиллятов минерального нефтетоплива.

1,2 кг 10% раствора другого компонента присадки, конденсата от реакции Фриделя-Крафтса воска хлорированного полиэтилена с нафталином в C₈-C₉ароматической фракции дизельного топлива вводят в реактор с перемешиваемым танком, который содержит 2 кг 60% раствора гребнеобразного полимера на основе с) и d) в C₈-C₉ароматической фракции дизельного топлива при 65°C, смесь перемешивают в течение 120 мин и переносят в танк-хранилище.

8.3. Получение минерального нефтетоплива с присадками.

Раствор присадки в соответствии с 8.2 инжестируют при скорости 0,28 кг/мин в поток продукта печного масла без присадки, загрузка 030218, протекающий при скорости 800 кг/мин, и смесь переносят в танк-хранилище.

Исследование композиции минерального нефтетоплива на низкотемпературную стойкость дает значение CFPP -15°C.

Если композицию минерального нефтетоплива, содержащую только немодифицированный сополимерный воск этилена-винилацетата (CW3) в качестве присадки, получают при таких же условиях, значение CFPP равно -1°C.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Присадка для минерального нефтетоплива, которая представляет собой гребнеобразный полимер, содержащий сложноэфирные связи на основе:

а) сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством гидроксильных или глицидильных групп, со средневесовыми молекулярными массами от 3000 до 50000 и с долей этилена от 50 до 90 мас.%;

б) частично имидрированных и/или частично этерифицированных сополимеров малеинового ангидрида,

где компонент модифицированного сополимера этилена-сложного винилового эфира в гребнеобразном полимере на основе а) и б) соединяется посредством сложноэфирных связей с частично имидрированным и/или частично этерифицированным компонентом сополимера малеинового ангидрида;

при этом содержание гребнеобразного полимера в минеральном нефтетопливе составляет 0,005-1 мас.% и массовое отношение сегмента а гребнеобразного полимера/сегмента б гребнеобразного полимера на основе компонентов а) и б) равно от 10:90 до 90:10 соответственно.

2. Присадка для минерального нефтетоплива, которая представляет собой гребнеобразный полимер, содержащий сложноэфирные связи на основе:

с) сополимеров этилена-сложного винилового эфира, модифицированных посредством групп кислотности и/или ангидрида кислоты, со средневесовыми молекулярными массами от 3000 до 50000 и долей этилена от 50 до 90 мас. %;

д) многоатомных спиртов, частично этерифицированных C_{12} - C_{40} монокарбоновыми кислотами, где компонент сополимера этилена-сложного винилового эфира, модифицированный кислотными и/или ангидридными группами в гребнеобразном полимере на основе с) и д), соединяется посредством сложноэфирных связей с компонентом многоатомного спирта частично этерифицированного C_{12} - C_{40} монокарбоновыми кислотами;

при этом содержание гребнеобразного полимера в минеральном нефтетопливе составляет 0,005-1 мас.% и массовое отношение сегмента с гребнеобразного полимера/сегмента d гребнеобразного полимера на основе компонентов с) и d) равно от 10:90 до 90:10 соответственно.

3. Присадка по п.1, в которой сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством гидроксигрупп, в гребнеобразном полимере на основе а) и б), представляют собой сополимеры окисленного этилена-винилацетата со среднечисленной молекулярной массой от 800 до 5000 и числами ОН от 10 до 150 мг КОН/г, или частично омыленные сополимеры этилена-винилацетата со среднечисленной молекулярной массой от 800 до 5000, в которых 3-30 мол.% звеньев винилацетата являются омыленными, или полуацетаты сополимеров этилена-сложного винилового эфира-винилового спирта с бутиральдегидом.

4. Присадка по п.1, в которой сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством гидроксигрупп или глицидильных групп, в гребнеобразном полимере на основе а) и б) содержат от 3 до 20 мас.% полярных ненасыщенных мономеров сложного гидрокси- C_2 - C_{24} алкил(мет)акрилового эфира или сложного глицидил(мет)акрилового эфира в качестве компонента сомономера в сополимере этилена-сложного винилового эфира, или привитого на сополимер этилена-сложного винилового эфира.

5. Присадка в соответствии с одним или несколькими из пп.1, 3 или 4, где частично имидрированные сополимеры малеинового ангидрида, которые содержатся в гребнеобразном полимере на основе а) и б) и соединяются посредством сложноэфирных связей, представляют собой сополимеры малеинового ангидрида- α -метилстирола, частично имидрированные C_6 - C_{24} моноалкиламинами, в которых молярное отношение группы ангидрида в сополимере, которая должна связываться с C_6 - C_{24} моноалкиламином в сополимере, равно 4:1-1,1:1.

6. Присадка по п.2, в которой в гребнеобразном полимере на основе с) и д) сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством групп кислоты, представляют собой сополимеры окисленного этилена-винилацетата со среднечисленной молекулярной массой от 800 до 5000 и кислотным числом от 5 до 40 мг КОН/г.

7. Присадка по п.2, в которой в гребнеобразном полимере на основе с) и д) сополимеры этилена-сложного винилового эфира, модифицированные посредством групп кислоты и/или ангидрида кислоты, представляют собой сополимеры этилена, сложного винилового эфира и 1-20 мас.% ненасыщенной карбоновой кислоты и/или карбонового ангидрида, предпочтительно акриловой кислоты, метакриловой кислоты и/или малеинового ангидрида, или представляют собой сополимеры этилена-сложного винилового эфира, привитые 1-20 мас.% ненасыщенной карбоновой кислоты и/или карбонового ангидрида, предпочтительно акриловой кислоты, метакриловой кислоты и/или малеинового ангидрида.

8. Присадка по любому одному из пп.2, 6 и 7, где в гребнеобразном полимере на основе с) и д) многоатомные спирты, частично этерифицированные C_{12} - C_{40} монокарбоновой кислотой, представляют собой сложные эфиры глицерина и ненасыщенных C_{16} - C_{24} монокарбоновых кислот и где доля C_{22} монокарбоновой кислоты по отношению к общей массе C_{16} - C_{24} монокарбоновых кислот равна

45-52 мас. %.

9. Композиция минерального нефтетоплива, включающая присадки по пп.1-8, где минеральное нефтетопливо представляет собой сырую нефть или жидкое топливо из средних фракций дистиллята с содержанием серы ниже 0,05 мас.%, предпочтительно печное топливо, газойли или дизельное топливо.

10. Композиция минерального нефтетоплива по п.9, включающая присадку по пп.1-8, содержащая в целом от 0 до 200 мас.% по отношению к гребнеобразному полимеру других компонентов присадки, таких как смеси жирных кислот, полярные соединения азота, предпочтительно полиамины, аминоэфиры, аминспирты, аминовые соли, амиды или имидазы многовалентной карбоновой кислоты; модифицированные сополимеры этиленненасыщенных C_4 - C_{20} дикарбоновых ангидридов, немодифицированные сополимеры этилена - сложного винилового эфира, C_7 - C_{30} спирты, полиалкиленгликоли, сложные эфиры или простые эфиры полиоксиалкиленовых соединений, C_{12} - C_{40} монокарбоновые кислоты с C_2 - C_6 оксиалкильными мостиками, предпочтительно ненасыщенные C_{16} - C_{24} монокарбоновые кислоты с C_3 - C_4 оксиалкильными мостиками, с содержанием C_{22} монокарбоновых кислот, по отношению к общей массе C_{16} - C_{24} монокарбоновых кислот от 45 до 52 мас.%, углеводородные полимеры, сополимеры алкилфенолов-альдегидов, ароматические соединения с C_8 - C_{100} алкильными заместителями, карбоксилированные полиамины, моющие средства, ингибиторы коррозии, деэмульсификаторы, дезактиваторы металлов, агенты для повышения цетанового числа, противоспенивающие агенты и/или совместные растворители.

11. Способ получения композиции минерального нефтетоплива по п.9 или 10, включающий предварительную гомогенизацию, в которой

растворы, содержащие 1-60 мас.% гребнеобразного полимера в средних фракциях дистиллята минерального нефтетоплива, получают при 20 до 90°C на первой стадии способа;

растворы, содержащие гребнеобразные полимеры, гомогенизируют вместе с минеральным нефтетопливом в качестве главного компонента на второй стадии способа;

в целом 0-200 мас.% по отношению к гребнеобразному полимеру другого компонента присадки добавляют к минеральному нефтетопливу либо на первой, либо на второй стадии способа.

12. Применение присадки по пп.1-8 в композиции минерального нефтетоплива для улучшения текучести при низких температурах.

