



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010101588/04**, 17.06.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.06.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
20.06.2007 DE 102007028306.9

(43) Дата публикации заявки: **27.07.2011** Бюл. № 21

(45) Опубликовано: **20.02.2013** Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 4261703 A**, 14.04.1981. **WO 95/03377 A1**, 02.02.1995. **US 2004/0255511 A1**, 23.12.2004. **RU 2114155 C1**, 27.06.1988.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **20.01.2010**

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/004852 (17.06.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/155090 (24.12.2008)

Адрес для переписки:
**109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", О.И.Воль**

(72) Автор(ы):

**КРУЛЬ Маттиас (DE),
ЯНСЕН Роберт (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**КЛАРИАНТ ФИНАНС (БВИ)
ЛИМИТЕД (VG)**

**(54) ПРИМЕНЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ, СОДЕРЖАЩИХ МОЮЩУЮ ПРИСАДКУ
ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ХЛАДОТЕКУЧЕСТИ ДИСТИЛЛЯТОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к применению, по меньшей мере, одного маслорастворимого соединения В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина и которое выбирают из сополимеров этилена и от 5 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты для улучшения характеристики отклика присадок С) для улучшения хладотекучести минерального масла, отличающихся от В), в средних дистиллятах, которые содержат, по меньшей мере, одну

безольную азотсодержащую моющую присадку А), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, которое содержит, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, причем алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода и полярная группа содержит 2 или больше атомов азота, используемые присадки С) для улучшения хладотекучести содержат маслорастворимые полярные азотистые соединения. Также настоящее изобретение относится к присадки для средних дистиллятов и к среднему

дистилляту, имеющему содержание серы меньше, чем 100 ч/млн и температуру выкипания 90% ниже, чем 360°С. Техническим результатом настоящего изобретения является применение маслорастворимых соединений, как инициаторов образования зародышей

кристаллизации парафинов для предотвращения ухудшения эффективности традиционных присадок для улучшения хладотекучести под действием азотосодержащих моющих присадок. 3 н. и 21 з.п. ф-лы, 47 пр., 4 табл.

RU 2 4 7 5 5 1 8 C 2

RU 2 4 7 5 5 1 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10L 1/14 (2006.01)*C10L 10/14* (2006.01)*C10L 1/197* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010101588/04, 17.06.2008**(24) Effective date for property rights:
17.06.2008

Priority:

(30) Convention priority:
20.06.2007 DE 102007028306.9(43) Application published: **27.07.2011 Bull. 21**(45) Date of publication: **20.02.2013 Bull. 5**(85) Commencement of national phase: **20.01.2010**(86) PCT application:
EP 2008/004852 (17.06.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/155090 (24.12.2008)

Mail address:

**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", O.I.Vol'**

(72) Inventor(s):

**KRULL' Mattias (DE),
JaNSEN Robert (DE)**

(73) Proprietor(s):

KLARIANT FINANS (BVI) LIMITED (VG)**(54) USE OF DETERGENT ADDITIVE-CONTAINING MINERAL OILS TO IMPROVE COLD FLOW OF DISTILLATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to use of at least one oil-soluble compound B), which acts as a nucleating agent for paraffin crystallisation and which is selected from copolymers of ethylene and 5-10.5 mol % of at least one ethylenically unsaturated carboxylic ester for improving response of additives C) for improving cold flow of mineral oil, different from B), in middle distillates which contain at least one ash-free, nitrogen-containing detergent additive A), which is an oil-soluble amphiphilic compound which contains at least one alkyl or alkenyl radical bound to a polar group, said alkyl or alkenyl radical

having 10-500 carbon atoms and the polar group having 2 or more nitrogen atoms. The additives C) used to improve cold flow contain oil-soluble polar nitrogenous compounds. The present invention also relates to an additive for middle distillates and a middle distillate having sulphur content lower than 100 ppm and 90% final boiling point lower than 360°C.

EFFECT: use of oil-soluble compounds as nucleating agents for paraffin crystallisation in order to prevent deterioration of efficiency of traditional additives for improving cold flow under the action of nitrogen-containing detergent additives.

24 cl, 47 ex, 4 tbl

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к применению агентов зародышеобразования для улучшения характеристик хладотекучести дистиллятов минеральных масел, содержащих моющие присадки, и к дистиллятам минеральных масел с присадками.

Уровень техники

В связи с возрастающей строгостью законов по охране окружающей среды возникают повышенные требования к технологии двигателей с целью согласования с установленными ограничениями выбросов. Однако отложения остаточных продуктов сгорания на деталях двигателя, например, на клапанах, изменяют характеристики двигателя и приводят к повышенным выбросам, а также к увеличению расходов. Поэтому в моторное топливо добавляют моющие присадки, которые удаляют такие отложения и/или предотвращают их образование. Обычно они являются маслорастворимыми амфифильными веществами, которые в дополнение к маслорастворимости, являются термически стабильными, и содержат гидрофобный радикал и полярную головную группу.

С другой стороны, учитывая сокращение мировых запасов нефти, извлекаются и перерабатываются все более тяжелые и, следовательно, обогащенные парафинами сырые нефти, что в последующем дает обогащенное парафинами нефтяное топливо. Парафины, присутствующие в средних дистиллятах, особенно при понижении температуры масла могут кристаллизироваться и частично агломерироваться с включением частиц масла. Эта кристаллизация и агломерация может приводить, особенно зимой, к блокированию фильтров в двигателях и котлоагрегатах, что будет препятствовать надежной дозировке топлива, и в некоторых условиях может вызвать полное прекращение подачи топлива. Проблема парафинов дополнительно усугубляется за счет гидрогенизационного обессеривания нефтяных топлив с целью снижения содержания серы, вклад которого возрастает в связи с охраной окружающей среды; это приводит к увеличению доли парафинов в нефтяном топливе, чувствительных к низкой температуре.

Характеристики хладотекучести средних дистиллятов часто улучшают путем добавления химических присадок, известных как добавки, улучшающие хладотекучесть, или присадки, улучшающие текучесть, которые модифицируют кристаллическую структуру и тенденцию к агломерации парафинов, которые осаждаются таким образом, что масла с такой присадкой еще можно перекачивать и использовать при температурах, которые часто на 20°C ниже, чем температура эксплуатации масел без присадки. Используемые присадки для улучшения хладотекучести обычно представляют собой маслорастворимые сополимеры этилена и ненасыщенных сложных эфиров, маслорастворимых полярных азотсодержащих соединений и/или гребневидных полимеров. Кроме того, были предложены дополнительные присадки.

В связи с повышенными требованиями к технологии двигателей и возрастающими требованиями к экологической совместимости нефтяных топлив и продуктов их сгорания с окружающей средой, были разработаны моющие присадки с еще более высокой эффективностью. Кроме того, часто применяют весьма высокие дозировки этих присадок. В результате имеются сведения, что, например, в случае дизельного топлива, снижается удельный расход топлива и улучшаются эксплуатационные показатели двигателя. Однако часто эти присадки оказывают вредное воздействие на хладотекучесть средних дистиллятов и особенно на эффективность известных присадок для улучшения хладотекучести. Особенно в случае средних дистиллятов с

низкой температурой конца кипения, при одновременно низком содержании ароматических углеводородов, часто трудно или даже невозможно достичь удовлетворительной характеристики хладотекучести с использованием традиционных присадок, улучшающих текучесть, в присутствии современных моющих присадок.

5 Таким образом, добавление моющих присадок часто приводит к наблюдаемому противоположному воздействию на эффективность введенной присадки для улучшения хладотекучести. Это ухудшает диспергируемость парафина в среднем дистилляте, которая обеспечивается диспергаторами парафина, причем этот эффект не
10 восстанавливается за счет увеличения дозировки агентов, диспергирующих парафин. Таким образом, часто фильтруемость, измеряемая в испытании закупорки холодного фильтра (CFPP), масел с добавкой присадки для улучшения хладотекучести также значительно снижалась в условиях холода, что может быть компенсировано только
15 путем сильного увеличения дозировки присадки, улучшающей текучесть.

В этой связи особенно проблематичными моющими присадками являются, главным образом те, которые произведены из высших полиаминов, и те, которые имеют очень большую молекулярную массу, например, обусловленную множественным
20 алкилированием и/или ацилированием этих полиаминов. Подобным образом особенно проблематичными являются такие моющие присадки, гидрофобные радикалы которых произведены из сильно стерически затрудненных олефинов и/или из высокомолекулярных и/или полифункционализируемых поли(олефинов).

Таким образом, целью настоящего изобретения является улучшение характеристики отклика присадок, улучшающих хладотекучесть средних дистиллятов, содержащих
25 моющие присадки. Дополнительной целью изобретения является разработка моющей присадки, которая дает усовершенствование по сравнению с уровнем техники и не ухудшает характеристики отклика присадки для улучшения хладотекучести.

Неожиданно в изобретении найдено, что особенно маслорастворимые соединения,
30 которые действуют как инициаторы образования зародышей кристаллизации парафина, предотвращают ухудшение эффективности традиционных присадок для улучшения хладотекучести под действием азотсодержащих моющих присадок или устраняют это ухудшение.

Таким образом, изобретение обеспечивает применение, по меньшей мере, одного
35 маслорастворимого соединения В), которое действует как инициатор образования зародышей кристаллизации парафина, и выбирают из сополимеров этилена и от 2 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты для улучшения характеристики отклика присадки минерального масла С),
40 улучшающей хладотекучесть и отличающейся от В), в средних дистиллятах, которая содержит, по меньшей мере, одну беззольную азотсодержащую моющую присадку А), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, которое содержит, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, где алкильный или алкенильный радикал, содержит от 10
45 до 500 атомов углерода и полярная группа содержит 2 или больше атомов азота.

Кроме того, в изобретении разработан способ улучшения характеристики отклика присадок С) для улучшения хладотекучести минерального масла в средних
дистиллятах, которые содержат беззольные азотсодержащие моющие присадки А), и в
50 которых беззольные азотсодержащие моющие присадки А) представляют собой маслорастворимые амфифильные соединения, которые включают в себя, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, где алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода, а

полярная группа содержит 2 или больше атомов азота, путем добавления к маслу, по меньшей мере, одного маслорастворимого соединения В), которое отличается от С), действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина, причем его выбирают из сополимеров этилена и от 2 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты.

Кроме того, в изобретении разработаны присадки, которые содержат:

а) по меньшей мере, одну беззольную азотсодержащую моющую присадку А), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, которое включает в себя, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, где алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода, а полярная группа содержит 2 или больше атомов азота, и

б) по меньшей мере, одно маслорастворимое соединение В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина и выбирается из сополимеров этилена и от 2 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты.

В предпочтительном варианте осуществления, в дополнение к компонентам А) и В), присадки содержат присадку С), улучшающую хладотекучесть минерального масла, которая отличается от В).

В дальнейшем комбинация А) и В) также называется "присадка согласно изобретению".

Кроме того, в изобретении предложены средние дистилляты, имеющие содержание серы меньше, чем 100 ч/млн и температуру выкипания 90% ниже, чем 360°C, которые содержат:

а) по меньшей мере, одну беззольную азотсодержащую моющую присадку А), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, которое имеет, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, где алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода, а полярная группа содержит 2 или больше атомов азота,

б) по меньшей мере, одно маслорастворимое соединение В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина и выбирается из сополимеров этилена и от 2 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты, и

с) по меньшей мере, одну присадку С), улучшающую хладотекучесть минерального масла, которая отличается от В).

Согласно изобретению, улучшение характеристики отклика присадки С) для улучшения хладотекучести следует понимать, как улучшение, по меньшей мере, одной характеристики хладотекучести средних дистиллятов, которая отрегулирована или может быть отрегулирована с помощью присадки С) для улучшения хладотекучести, и которая ухудшается за счет добавления моющей присадки А), это улучшение вызвано добавлением соединения В), которое действует как агент зародышеобразования при кристаллизации парафина. Конкретно, добавление агента зародышеобразования В) дает такую характеристику хладотекучести, которая отрегулирована или может быть отрегулирована с помощью присадки С) для улучшения хладотекучести, в отсутствие моющей присадки А). Характеристику хладотекучести следует понимать как температуру текучести, температуру закупоривания холодного фильтра, течение при низкой температуре и диспергируемость парафинов в средних дистиллятах, индивидуально или в совокупности.

Характеристика отклика присадки, улучшающей текучесть, особенно ухудшается в средних дистиллятах, которые содержат больше, чем 10 ч/млн азотсодержащей моющей присадки А), особенно больше, чем 20 ч/млн и главным образом, больше, чем 40 ч/млн, например, от 50 до 2000 ч/млн азотсодержащей моющей присадки А).

Предпочтительно присадки согласно изобретению содержат, в расчете на одну часть по массе азотсодержащей моющей присадки А), от 0,01 до 10 частей по массе и главным образом, от 0,05 до 5 частей по массе, например, от 0,1 до 3 частей по массе, маслорастворимого соединения В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина.

Термин "беззольная" означает, что рассматриваемая присадка по существу состоит только из элементов, которые образуют газообразные продукты реакции при сгорании. Предпочтительно присадки по существу состоят только из элементов: углерод, водород, кислород и азот. Более конкретно, беззольные присадки практически не содержат металлов и солей металлов.

Термин инициатор образования зародышей означает соединения, которые инициируют кристаллизацию парафинов в ходе охлаждения масла, содержащего парафин. Таким образом, инициатор смещает начало кристаллизации парафинов в масле, содержащем такой инициатор, что можно определить, например, по смещению температуры помутнения или точки появления парафинов (WAT), к повышенным температурам. Эти соединения являются маслорастворимыми выше температуры помутнения и начинают кристаллизоваться сразу после температуры насыщения парафинов, и затем они служат зародышами кристаллизации парафинов. Таким образом, эти соединения предотвращают пересыщение масла парафинами и приводят к кристаллизации при концентрации, близкой к насыщенной. Это приводит к образованию множества однородных мелких кристаллов парафина. Таким образом, в присутствии инициатора образования зародышей, кристаллизация парафинов начинается при более высокой температуре, чем в масле без инициатора. Это можно установить, например, путем измерения WAT с использованием дифференциального термического анализа (дифференциальная сканирующая калориметрия, ДСК), в ходе медленного охлаждения масла, например, со скоростью 2 К/мин.

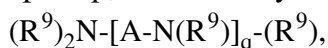
Предпочтительно в средние дистилляты добавляют от 10 до 10000 ч/млн и, главным образом, от 50 до 3000 ч/млн азотсодержащей моющей присадки А).

Предпочтительно алкильный или алкенильный радикал обеспечивает растворимость моющей присадки в масле.

Особенно проблематичными моющими присадками являются такие, в которых алкильный радикал имеет от 15 до 500 атомов углерода и, главным образом, от 20 до 350 атомов углерода, например, от 50 до 200 атомов углерода. Этот алкильный радикал может быть линейным или разветвленным, и главным образом, он является разветвленным. В предпочтительном варианте осуществления алкильный радикал произведен из олигомеров низших олефинов, имеющих от 3 до 6 атомов углерода, таких как пропилен, бутен, пентен или гексен и их смеси. Предпочтительными изомерами этих олефинов являются изобутилен, 2-бутен, 1-бутен, 2-метил-2-бутен, 2,3-диметил-2-бутен, 1-пентен, 2-пентен и изопентен, и их смеси. Особое предпочтение отдается пропилену, изобутилену, 2-бутену, 2-метил-2-бутену, 2,3-диметил-2-бутену и их смесям. Главным образом, предпочтительными являются смеси олефинов, которые содержат больше, чем 70 мол.%, главным образом, больше, чем 80 мол.%, например, больше, чем 90 мол.% или больше, чем 95 мол.%, 2-метил-2-бутена, 2,3-диметил-2-бутена и/или изобутилена. Особенно подходящими для получения таких моющих

присадок являются низкомолекулярные полиолефины с высокой реакционной способностью, имеющие долю концевых двойных связей, по меньшей мере, 75 мол.%, главным образом, по меньшей мере, 85% и особенно, по меньшей мере 90%, например, по меньшей мере 95%. Особенно предпочтительными низкомолекулярными полиолефинами являются поли(изобутилен), поли(2-бутен), поли(2-метил-2-бутен), поли(2,3-диметил-2-бутен), сополимер этилена с изобутиленом и атактическим поли(пропиленом). Молекулярная масса особенно предпочтительных полиолефинов находится между 500 и 3000 г/моль. Такие олигомеры низших олефинов могут быть получены, например, путем полимеризации с использованием кислот Льюиса, таких как BF_3 и AlCl_3 , катализаторов Циглера и, главным образом, с помощью металлоценовых катализаторов.

Полярные компоненты моющих присадок, которые являются особенно проблематичными для характеристики отклика известных присадок хладотекучести, произведены из полиаминов, имеющих от 2 до 20 атомов азота. Такие полиамины, например, соответствуют формуле



в которой каждый R^9 независимо означает водород, алкильный или гидроксиалкильный радикал, имеющий до 24 атомов углерода, полиоксиалкиленовый радикал $-(\text{A}-\text{O})_r-$ или полииминоалкиленовый радикал $-\text{[A-N(R}^9)]_s-(\text{R}^9)$, но, по меньшей мере, один R^9 означает водород, q означает целое число от 1 до 19, A является алкиленовым радикалом, имеющим от 1 до 6 атомов углерода, каждый r и s независимо означает число от 1 до 50. Обычно они представляют собой смеси полиаминов и главным образом, смеси поли(этиленаминов) и/или поли(пропиленаминов). Примеры включает в себя: этилен-диамин, 1,2-пропилендиамин, диметиламинопропиламин, диэтиленetriамин (ДЭТА), дипропиленetriамин, триэтилентетрамин (ТЭТА), трипропилентетрамин, тетраэтиленпентамин (ТЭПА), тетрапропиленпентамин, пентаэтиленгексамин (ПЭГА) пентапропиленгексамин и тяжелые полиамины. Обычно термин «тяжелые полиамины» означает смеси полиалкиленполиаминов, которые в дополнение к небольшим количествам ТЭПА и ПЭГА, главным образом, содержат олигомеры, имеющие 7 или больше атомов азота, из которых два или более находятся в виде первичных аминогрупп. Часто эти полиамины также содержат структурные элементы, разветвленные за счет третичных аминогрупп.

Кроме того, подходящими аминами являются такие, которые содержат циклические структурные звенья, которые произведены из пиперазина. Предпочтительно звенья пиперазина могут иметь при одном или обоих атомах азота, водород, алкильный или гидроксиалкильный радикал, имеющий до 24 атомов углерода или полииминоалкиленовый радикал $-\text{[A-N(R}^9)]_s-(\text{R}^9)$, где каждый из A , R^9 и s такой, как указано выше.

Кроме того, подходящие амины включают алициклические диамины, такие как 1,4-ди(аминометил)циклогексан и гетероциклические азотсодержащие соединения, такие как имидазолины и N-аминоалкилпиперазины, например, N-(2-аминоэтил)пиперазин.

Также проблематичными являются моющие присадки, в которых полярный компонент произведен из полиаминов, несущих гидроксильные группы, из полиаминов, замещенных гетероциклами, и из ароматических полиаминов. Примеры включают в себя: N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N,N¹-бис(2-гидроксиэтил)этилендиамин, N-(3-гидроксибутил)тетра(метилен)диамин, N-2-

аминоэтилпиперазин, N-2- и N-3-аминопропилморфолин, N-3-(диметиламино)пропилпиперазин, 2-гептил-3-(2-аминопропил)имидазолин, 1,4-бис(2-аминоэтил)пиперазин, 1-(2-гидроксиэтил)пиперазин, различные изомеры фенилендиамин и нафталиндиамина и смеси этих аминов.

Особенно критическими моющими присадками для введения присадки хладотекучести в средние дистилляты являются, присадки на основе тяжелых полиаминов, в которых, в указанной выше формуле R^9 , означает водород и q принимает значения, по меньшей мере 3, главным образом, по меньшей мере 4, например 5, 6 или 7. В случае смесей различных полиаминов, особенно критической считается доля аминов больше, чем 10 мас.%, особенно больше, чем 20 мас.% и главным образом, больше, чем 50 мас.% аминов со значением $q=4$ или выше и главным образом, со значением $q=5$ или выше и, в частности, значения $q=6$ или выше, в суммарном количестве использованных аминов.

Алкильный радикал, обеспечивающий растворимость в масле, и полярная головная группа моющей присадки могут быть объединены или непосредственно через C-N связь, или с образованием сложноэфирной, амидной или имидной связи. Соответственно предпочтительными моющими присадками являются алкилполи(амины), продукты реакции Манниха, алкилзамещенные сукцинамиды и имиды, и смеси веществ этих классов.

Предпочтительно моющие присадки, соединенные посредством C-N связей, являются алкилполи(аминами), которые могут быть получены, например, путем взаимодействия полиизобутиленов с полиаминами, например, путем гидроформилирования с последующим восстановительным аминированием вышеупомянутыми полиаминами. Один или несколько алкильных радикалов могут быть связаны с полиамином. Для добавок, обеспечивающих хладотекучесть, особенно критическими моющими присадками являются присадки на основе высших полиаминов, имеющих больше, чем 4 атома азота, например, имеющие 5, 6 или 7 атомов азота.

Моющие присадки, содержащие амидные или имидные связи могут быть получены, например, путем взаимодействия алкенилянтарных ангидридов с полиаминами. Предпочтительно алкенилянтарный ангидрид и полиамин взаимодействуют в молярном соотношении приблизительно от 1:0,5 до 1:1. Исходные алкенилянтарные ангидриды обычно получают путем добавления этиленово ненасыщенных полиолефинов или хлорированных полиолефинов к этиленово ненасыщенным дикарбоновым кислотам.

Например, алкенилянтарные ангидриды могут быть получены путем взаимодействия хлорированных полиолефинов с малеиновым ангидридом. В качестве альтернативы они также могут быть получены при термическом присоединении полиолефинов к малеиновому ангидриду по "еновому синтезу". В связи с этим, особенно подходящими являются реакционноспособные олефины, имеющие высокое содержание изомеров с концевыми двойными связями, например, больше, чем 75% и главным образом, больше, чем 85 мол.%, в расчете на общее число молекул полиолефинов. Эти концевые двойные связи могут быть или винилиденовыми двойными связями $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$, или виниловыми двойными связями $[-CH=C(CH_3)_2]$.

При получении алкенилянтарных ангидридов молярное соотношение двух реагентов при взаимодействии малеинового ангидрида и полиолефина может изменяться в широких пределах. Предпочтительно это соотношение может находиться

между 10:1 и 1:5, причем особое предпочтение отдается молярным соотношениям от 6:1 до 1:1. Предпочтительно используют стехиометрический избыток малеинового ангидрида, например, от 1,1 до 3 моль малеинового ангидрида на 1 моль полиолефина. Избыток малеинового ангидрида может быть удален из реакционной смеси, например, путем дистилляции.

Поскольку реагенты, образовавшиеся как первичные продукты, главным образом, по «еновой» реакции, в свою очередь, содержат олефиновые двойные связи, возможно дальнейшее присоединение ненасыщенных дикарбоновых кислот с образованием, так называемых бисмалеатов, в подходящих условиях реакции. Получаемые таким образом продукты реакции в среднем имеют, в расчете на содержание поли(олефинов), реагирующих с ненасыщенными карбоновыми кислотами, степень малеирования больше, чем 1, предпочтительно приблизительно от 1,01 до 2,0 и главным образом, от 1,1 до 1,8 звеньев дикарбоновых кислот на алкильный радикал. При взаимодействии с указанными выше аминами образуются продукты, которые имеют гораздо большую эффективность как моющие присадки. С другой стороны ухудшение эффективности присадки хладотекучести также увеличивается с повышением степени малеирования.

Реакция алкенилэнтранных ангидридов с полиаминами приводит к продуктам, которые могут содержать одну или несколько амидных и/или имидных связей на один полиамин и, в зависимости от степени малеирования, один или два полиамина на один алкильный радикал. Для этой реакции предпочтение отдается использованию от 1,0 до 1,7 и главным образом, 1,1 до 1,5 моль алкенилэнтранного ангидрида на моль полиамина, таким образом, в продукте остаются свободные первичные аминогруппы. В дополнительно предпочтительном варианте осуществления алкенилэнтранный ангидрид и полиамин взаимодействуют в эквимольных количествах. При взаимодействии полиаминов с алкенилэнтранными ангидридами, обладающими высокой степенью ацилирования, 1,1 или больше ангидридных групп на один алкильный радикал, например, 1,3 или больше ангидридных групп на один алкильный радикал, также образуются полимеры, которые особенно проблематичны для характеристики отклика присадок хладотекучести.

Типичные и особенно предпочтительные ацилированные азотсодержащие соединения могут быть получены путем взаимодействия поли(изобутилен)-, поли(2-бутенил)-, поли(2-метил-2-бутенил)-, поли(2,3-диметил-2-бутенил)- и поли(пропенил)-энтранных ангидридов, имеющих в среднем приблизительно от 1,2 до 1,5 ангидридных групп на один алкильный радикал, причем в алкиленовых радикалах имеется между 50 и 400 атомов углерода, со смесью поли(этиленаминов), имеющих приблизительно от 3 до 7 атомов азота и приблизительно от 1 до 6 этиленовых звеньев.

Маслорастворимые продукты реакции Манниха на основе полиолефин-замещенных фенолов и полиаминов также снижают эффективность традиционных присадок, улучшающих хладотекучесть. Такие основания Манниха могут быть получены с помощью известных способов, например, путем алкилирования фенола и/или салициловой кислоты описанными выше полиолефинами, например, поли(изобутиленом), поли(2-бутеном), поли(2-метил-2-бутеном), поли(2,3-диметил-2-бутеном) или атактическим поли(пропиленом), с последующей конденсацией алкилфенолов с альдегидами, имеющими от 1 до 6 атомов углерода, например, формальдегид или его реакционноспособные эквиваленты, такие как формалин или параформальдегид, и описанные выше полиамины, например, ТЭПА, ПЭГА или тяжелые полиамины.

Средняя молекулярная масса, найденная с использованием осмометрии давления паров, моющей присадки, которая является особенно эффективной, но одновременно также является особенно критической для присадки хладотекучести средних дистиллятов, составляет больше, чем 800 г/моль и, главным образом, больше, чем 2000 г/моль, например, больше, чем 3000 г/моль. Кроме того, средняя молекулярная масса описанных выше моющих присадок может быть увеличена с помощью сшивающих реагентов и отрегулирована для конечного использования.

Подходящими сшивающими реагентами являются, например, диальдегиды, такие как глутаровый альдегид, бисэпоксиды, например, произведенные из бисфенола А, дикарбоновых кислот и их реакционноспособных производных, например, малеиновый ангидрид и алкенилянтарные ангидриды, и высшие многоосновные карбоновые кислоты и их производные, например, тримеллитовая кислота, тримеллитовый ангидрид и пиромеллитовый диангидрид.

Предпочтительные сополимеры этилена В), которые действуют как инициаторы образования зародышей при кристаллизации парафина, предпочтительно содержат от 4 до 10 мол.%, более предпочтительно от 4,5 до 9 мол.% и, главным образом, от 5 до 7,9 мол.% структурных звеньев, произведенных из, по меньшей мере, одного, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты. Подходящие этиленово ненасыщенные эфиры карбоновых кислот, во-первых, представляют собой сложные эфиры винилового спирта с C_1 - C_{20} карбоновыми кислотами. В дополнение к винилацетату, главным образом, являются предпочтительными сложные эфиры винилового спирта с C_4 - C_{14} карбоновыми кислотами. Особое предпочтение отдается эфирам алифатических карбоновых кислот, в которых алкильные радикалы или алкенильные радикалы могут быть линейными и, главным образом, разветвленными. Среди разветвленных алкильных радикалов предпочтение отдается, главным образом, радикалам, в которых разветвление находится в α -положении к карбоксильной группе. Особое предпочтение отдается неокрбонным кислотам, в которых алкильный радикал связан с карбоксильной группой третичным атомом углерода. Примерами подходящих виниловых сложных эфиров являются винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилизобутират, винилпентаноат, винилпивалат, винилгексаноат, винил-н-октаноат, винил-2-этилгексаноат, винилнеонаноат, винилизодеканоат, винилнеодеканоат, винилнеоундеканоат и винилизотридецилат.

Кроме того, подходящими в качестве этиленово ненасыщенных эфиров карбоновых кислот являются эфиры ненасыщенных карбоновых кислот, такие как эфиры акриловых кислот и метакриловых кислот со спиртами C_1 - C_{20} и, главным образом, со спиртами C_4 - C_{14} . Предпочтение отдается насыщенным линейным, а также разветвленным жирным спиртам. Особенно подходящими являются сложные эфиры разветвленных жирных спиртов, в которых разветвление находится преимущественно в положении-2 к ОН-группе. Примерами подходящих этиленово ненасыщенных эфиров карбоновых кислот являются метилакрилат, этилакрилат, пропилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, лаурилакрилат и соответствующие эфиры метакриловой кислоты.

В особенно предпочтительном варианте осуществления сополимеры В), которые действуют как инициаторы образования зародышей при кристаллизации парафина, в дополнение к структурным звеньям, произведенным из этилена, содержат структурные звенья, произведенные, по меньшей мере, из двух различных этиленово ненасыщенных эфиров карбоновых кислот. Было установлено, что особенно

эффективными сополимерами являются те, которые содержат структурные звенья, произведенные из сложных эфиров винилового спирта с карбоновыми кислотами C₁-C₄ и сложных эфиров винилового спирта с карбоновыми кислотами C₅-C₁₆. В свою очередь, предпочтение отдается вышеупомянутым разветвленным карбоновым кислотам, имеющим от 5 до 16 атомов углерода. Примерами таких сополимеров В) являются тройные полимеры этилена, винилацетата и винилнеоната, этилена, винилацетата и винилнеодеканоата, этилена, винилацетата и винилнеоундеканоата, и этилена, винилацетата и простого 2-этилгексил-винилового эфира. Кроме того, было установлено, что эффективными сополимерами являются те, в которых в дополнение к структурным звеньям, произведенным из этилена, содержатся структурные звенья, произведенные из сложных эфиров винилового спирта с карбоновыми кислотами C₁-C₄ и из сложных эфиров акриловых кислот или метакриловых кислот со спиртами C₅-C₂₀. Примерами таких сополимеров В) являются тройные полимеры этилена, винилацетат и 2-этилгексилакрилата, этилена, винилацетат и октилакрилата, этилена, винилацетата и изотридецилакрилата, и этилена, винилацетата и стеарилакрилата. Соотношение сложных эфиров с короткой цепью к эфирам с длинной цепью может изменяться в широком диапазоне. Предпочтительно это соотношение лежит между 1:10 и 10:1, главным образом, между 1:5 и 5:1, например, между 1:3 и 3:1.

Кроме того, сополимеры этилена и этиленово ненасыщенных эфиров карбоновых кислот могут содержать небольшие количества структурных звеньев, которые произведены из низших олефинов. Предпочтительными олефинами являются, главным образом, олефины, имеющие от 3 до 8 атомов углерода, такие как пропилен, н-бутен, изобутилен, пентен, гексен, 4-метилпентен и диизобутилен. Такие тройные полимеры или высшие полимеры могут содержать до 3 мол.% низших олефинов, при условии, что суммарное содержание сомономеров составляет не больше, чем 10,5 мол.%, предпочтительно не больше, чем 9,0 и, главным образом, не больше, чем 7,9 мол.%.

Измеренная при 140°C вязкость расплава полимеров, не содержащих растворителя, предпочтительно находится между 100 и 5000 мПа·с, главным образом, между 150 и 2000 мПа·с, например, между 200 и 1000 мПа·с.

Соотношение между моющей присадкой А) и инициатором образования зародышей В) в масле с присадкой может изменяться в широком диапазоне. Было установлено, что особенно эффективно использовать от 0,01 до 10 частей по массе, главным образом, от 0,05 до 5 частей по массе, например, от 0,1 до 3 частей по массе, инициатора образования зародышей на 1 часть по массе моющей присадки, в каждом случае в расчете на активный компонент.

Эффективные присадки С), улучшающие текучесть, которые используются в средних дистиллятах согласно изобретению, представляют собой, главным образом, одно или несколько следующих соединений из классов III-VII, при этом предпочтение отдается использованию этиленовых сополимеров (компонент III) или их смесей с одним или несколькими компонентами IV-VII. Было установлено, что особенно эффективными являются смеси этиленовых сополимеров (компонент III) и алкилфенол-альдегидных смол (компонент V), и этиленовых сополимеров (компонент III) и гребневидных полимеров (компонент VI). Для диспергируемости парафинов было установлено, что эффективными являются, главным образом, смеси этиленовых сополимеров (компонент III) с компонентами IV и V или компонентами IV и VI.

Предпочтительными присадками для улучшения хладотекучести в качестве компонента III являются сополимеры этилена и олефиново ненасыщенные соединения. Подходящими этиленовыми сополимерами являются, главным образом, те, которые в

дополнение к этилену содержат от 8 до 21 мол.%, главным образом, от 10 до 18 мол.%, олефиново ненасыщенных соединений в качестве сомономеров. Однако в случае комбинации с инициаторами образования зародышей из группы В), содержание сомономера составляет, по меньшей мере, на 1 мол.% выше и предпочтительно, по меньшей мере, на 2 мол.% выше, чем инициатора образования зародышей из группы В).

Предпочтительными олефиново ненасыщенными соединениями являются виниловые сложные эфиры, акриловые сложные эфиры, метакриловые сложные эфиры, алкилвиниловые простые эфиры и/или алкены, причем упомянутые соединения могут быть замещены гидроксильными группами. В полимере может присутствовать один или несколько сомономеров.

Предпочтительными виниловыми сложными эфирами являются эфиры формулы 1

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOR}^1 \quad (1)$$

где R^1 представляет собой C_1 - to C_{30} -алкил, предпочтительно алкил от C_4 до C_{16} , главным образом, алкил от C_6 до C_{12} . В дополнительном варианте осуществления, упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами.

В дополнительно предпочтительном варианте осуществления R^1 представляет собой разветвленный алкильный радикал или неоалкильный радикал, имеющий от 7 до 11 атомов углерода, главным образом, имеющий 8, 9 или 10 атомов углерода. Особенно предпочтительные виниловые сложные эфиры произведены из вторичных и третичных карбоновых кислот, в которых разветвление находится в альфа-положении к карбонильной группе. Подходящие виниловые сложные эфиры включают в себя винилацетат, винилпропионат, винилбутират, винилизобутират, винилгексаноат, винилгептаноат, винилоктаноат, винилпивалат, винил-2-этилгексаноат, виниллаурат, винилстеарат и многофункциональные сложные эфиры, такие как винилнеонаноат, винилнеодеканоат, винилнеоундеканоат.

В дополнительно предпочтительном варианте осуществления эти этиленовые сополимеры содержат винилацетат и, по меньшей мере, один дополнительный виниловый сложный эфир формулы 1, в которой R^1 означает алкил от C_4 до C_{30} , предпочтительно алкил от C_4 до C_{16} , главным образом, алкил от C_6 до C_{12} .

Предпочтительными акриловыми сложными эфирами являются эфиры формулы 2

$$\text{CH}_2=\text{CR}^2-\text{COOR}^3 \quad (2)$$

где R^2 представляет собой водород или метил и R^3 означает алкил от C_1 до C_{30} , предпочтительно алкил от C_4 до C_{16} , главным образом, алкил от C_6 до C_{12} . Подходящие акриловые сложные эфиры включают, например, метил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, пропил(мет)акрилат, нормальный и изо-бутил(мет)акрилат, гексил, октил, 2-этилгексил, децил, додецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил(мет)акрилат и смеси этих сомономеров. В дополнительном варианте осуществления упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами. Примером такого акрилового сложного эфира является гидроксиэтилметакрилат.

Предпочтительными алкилвиниловыми простыми эфирами являются соединения формулы 3

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}^4 \quad (3)$$

где R^4 представляет собой алкил от C_1 до C_{30} , предпочтительно алкил от C_4 до C_{16} , главным образом, алкил от C_6 до C_{12} . Примеры включают метилвиниловый эфир,

этилвиниловый эфир, изобутилвиниловый эфир. В дополнительном варианте осуществления упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами.

Предпочтительно алкены представляют собой мононенасыщенные углеводороды, имеющие от 3 до 30 атомов углерода, главным образом, от 4 до 16 атомов углерода и главным образом, от 5 до 12 атомов углерода. Подходящие алкены включают пропилен, бутен, изобутилен, пентен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен, норборнен и его производные, такие как метилнорборнен и винилнорборнен. В дополнительном варианте осуществления упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами.

Кроме этилена, особенно предпочтительные тройные полимеры содержат от 3,5 до 20 мол.%, главным образом, от 8 до 15 мол.% винилацетата, и от 0,1 до 12 мол.%, главным образом, от 0,2 до 5 мол.%, по меньшей мере, одного винилового сложного эфира с относительно длинной цепью и предпочтительно разветвленного, например, винил-2-этилгексаноата, винилнеонаноата или винилнеодеканоата, причем суммарное содержание сомономера в тройных сополимерах предпочтительно составляет между 8 и 21 мол.%, главным образом, между 12 и 18 мол.%. Кроме того, особенно предпочтительные сополимеры содержат, в дополнение к этилену и от 8 до 18 мол.% виниловых эфиров карбоновых кислот C_2-C_{12} , также от 0,5 до 10 мол.% олефинов, таких как пропилен, бутен, изобутилен, гексен, 4-метилпентен, октен, диизобутилен и/или норборнен.

Эти сополимеры и тройные полимеры этилена предпочтительно имеют значения вязкости расплава при 140°C от 20 до 10000 мПа·с, главным образом, от 30 до 5000 мПа·с, главным образом, от 50 до 2000 мПа·с. Степень разветвления, которую определяют с помощью 1H ЯМР спектроскопии, предпочтительно составляет между 1 и 9 групп CH_3 на 100 групп CH_2 , главным образом, между 2 и 6 CH_3 на 100 групп CH_2 , которые не находятся в сомономерах.

Предпочтение отдается использованию смесей из двух или более вышеупомянутых этиленовых сополимеров. Более предпочтительно полимеры, которые составляют основу смесей, отличаются, по меньшей мере, одной характеристикой. Например, они могут содержать различные сомомеры или иметь различное содержание сомономеров, молекулярные массы и/или степени разветвления.

Соотношение при смешении присадок согласно изобретению и этиленовых сополимеров в качестве компонента III, в зависимости от области применения, может изменяться в широком диапазоне, причем этиленовые сополимеры III часто составляют основную долю смеси. Такие смеси присадки и масла предпочтительно содержат от 0,1 до 25, предпочтительно от 0,5 до 10 частей по массе сополимеров этилена на 1 часть по массе композиции присадки согласно изобретению.

Кроме того, подходящие присадки для улучшения хладотекучести представляют собой маслорастворимые полярные азотистые соединения (компонент IV).

Предпочтительно они представляют собой продукты взаимодействия жирных аминов с соединениями, которые содержат ацильную группу. Предпочтительные амины представляют собой соединения формулы $NR^6R^7R^8$, в которой R^6 , R^7 и R^8 могут быть одинаковыми или различными, и по меньшей мере, одна из этих групп представляет собой C_8-C_{36} -алкил, C_6-C_{36} -циклоалкил или C_8-C_{36} -алкенил, главным образом, $C_{12}-C_{24}$ -алкил, $C_{12}-C_{24}$ -алкенил или циклогексил, причем остальные группы означают водород, C_1-C_{36} -алкил, C_2-C_{36} -алкенил, циклогексил или группу формулы $-(A-O)_x-E$ или $-(CH_2)_n-NYZ$, в которой А является этильной или пропильной группой, x - число

от 1 до 50, E=H, C₁-C₃₀-алкил, C₅-C₁₂-циклоалкил или C₆-C₃₀-арил, и n=2, 3 или 4, и каждый из Y и Z независимо означает H, C₁-C₃₀-алкил или -(A-O)_x. Полиамины формулы -[N-(CH₂)_n]_m-NR⁶R⁷, в которой m означает число от 1 до 20, и каждый из n, R⁶ и R⁷ является таким, как указано выше, также подходят в качестве жирных аминов. Каждый алкильный и алкенильный радикал может быть линейным или разветвленным и содержит до двух двойных связей. Предпочтительно они являются линейными и в значительной степени насыщенными, то есть они имеют йодное число меньше чем 75 г I₂/г, предпочтительно меньше чем 60 г I₂/г и, главным образом, между 1 и 10 г I₂/г. Особое предпочтение отдается вторичным жирным аминам, в которых каждые две из R⁶, R⁷ и R⁸ групп представляют собой C₈-C₃₆-алкил, C₆-C₃₆-циклоалкил, C₈-C₃₆-алкенил, главным образом, C₁₂-C₂₄-алкил, C₁₂-C₂₄-алкенил или циклогексил. Подходящими жирными аминами являются, например, октиламин, дециламин, додециламин, тетрадециламин, гексадециламин, октадециламин, эйкозиламин, бегениламин, дидециламин, дидодециламин, дитетрадециламин, дигексадециламин, диоктадециламин, диэйкозиламин, дибегениламин и их смеси. Эти амины главным образом, содержат фрагменты цепи на основе природных исходных материалов, например, жирный амин кокосового ореха, жирный амин животного жира, жирный амин гидрированного животного жира, вторичный жирный амин кокосового ореха, вторичный жирный амин животного жира и вторичный жирный амин гидрированного животного жира. Особенно предпочтительными аминными производными являются соли аминов, имиды и/или амиды, например, амидо-аммонийные соли вторичных жирных аминов, главным образом, вторичного жирного амина кокосового ореха, вторичного жирного амина животного жира и дистеариламина.

Термин ацильная группа означает функциональную группу следующей формулы:

$$>C=O$$

Карбонильные соединения, подходящие для взаимодействия с аминами, представляют собой или мономерные, или полимерные соединения, имеющие одну или несколько карбоксильных групп. Предпочтение отдается мономерным карбонильным соединениям, имеющим 2, 3 или 4 карбонильные группы. Кроме того, они могут содержать гетероатомы, такие как кислород, серу и азот. Подходящими карбоновыми кислотами являются, например, малеиновая кислота, фумаровая кислота, кротоновая кислота, итаконовая кислота, янтарная кислота, C₁-C₄₀-алкенил-янтарные кислоты, адипиновая кислота, глутаровая кислота, себациновая кислота и малоновая кислота, а также бензойная кислота, фталевая кислота, тримеллитовая кислота и пиромеллитовая кислота, нитрило-триуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота и их реакционноспособные производные, например, сложные эфиры, ангидриды и галоидангидриды кислот. Установлено, что эффективными являются полимерные карбонильные соединения особенно сополимеры этиленово ненасыщенных кислот, например, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и итаконовой кислоты; особое предпочтение отдается сополимерам малеинового ангидрида. Подходящие сомомеры представляют собой момеры, придающие маслорастворимость сополимеру. Здесь термин маслорастворимость означает, что сополимер, после реакции с жирным амином, растворяется без остатка в среднем дистилляте с присадкой в дозировке, приемлемой для практики. Подходящими сомомерами являются, например, олефины, алкиловые эфиры акриловых кислот и метакриловых кислот, алкилвиниловые сложные эфиры и

алкилвиниловые простые эфиры, имеющие от 2 до 75, предпочтительно от 4 до 40 и, главным образом, от 8 до 20 атомов углерода в алкильном радикале. В случае олефинов, число атомов углерода рассчитывается на алкильный радикал, связанный с двойной связью. Значения молекулярной массы полимерных карбонильных соединений предпочтительно составляют между 400 и 20000, более предпочтительно между 500 и 10000, например, между 1000 и 5000.

Установлено, что особенно эффективными маслорастворимыми полярными азотистыми соединениями являются те, которые получены путем взаимодействия алифатических или ароматических аминов, предпочтительно длинноцепочечных алифатических аминов, с алифатическими или ароматическими моно-, ди-, три- или тетракарбоновыми кислотами или их ангидридами (см. патент США №4211534). Также подходящими в качестве маслорастворимых полярных азотистых соединений являются амиды и аммонийные соли аминокислот, таких как нитрилтриуксусная кислота или этилендиаминтетрауксусная кислота с вторичными аминами (см. EP 0398101). Другими маслорастворимыми полярными азотистыми соединениями являются сополимеры малеинового ангидрида и α,β -ненасыщенных соединений, которые необязательно могут прореагировать с первичными моноалкиламинами и/или алифатическими спиртами (см. EP-A-0154177, EP 0777712), продукты реакции алкенил-спиро-бислактонов с аминами (см. EP-A-0413279 B1) и, в соответствии с документом EP-A-0606055 A2, продукты реакции тройных полимеров на основе α,β -ненасыщенных дикарбоновых ангидридов, α,β -ненасыщенных соединений и полиоксиалкиленовых простых эфиров низших ненасыщенных спиртов.

Соотношение при смешении этиленовых сополимеров III согласно изобретению и маслорастворимых полярных азотистых соединений в качестве компонента IV могут изменяться в зависимости от области применения. Такие смеси присадок предпочтительно содержат, в расчете на активные компоненты, от 0,1 до 10 частей по массе, предпочтительно от 0,2 до 5 частей по массе, по меньшей мере, одного маслорастворимого полярного азотистого соединения на 1 часть по массе композиции присадки согласно изобретению.

Кроме того, подходящими в качестве присадок, улучшающих текучесть, являются альдегидные смолы в качестве компонента V. Главным образом, они представляют собой те алкилфенол-альдегидные смолы, которые произведены из алкилфенолов, имеющих один или два алкильных радикала в орто- и/или пара-положении к группе -ОН. Особенно предпочтительными исходными материалами являются алкилфенолы, в ароматической части которых имеются, по меньшей мере, два атома водорода, способных к конденсации с альдегидами, и главным образом, с моноалкилированными фенолами. Более предпочтительно алкильный радикал находится в пара-положении к фенольной группе -ОН. Алкильные радикалы (для компонента V это относится, главным образом, к углеводородным радикалам, которые указаны ниже) могут быть одинаковыми или различными в алкилфенол-альдегидных смолах, применяемых в способе согласно изобретению. Они могут быть насыщенными или ненасыщенными и предпочтительно имеют 1-20, главным образом 4-16, например, 6-12 атомов углерода; предпочтительно они представляют собой радикалы: нормальный (н-), изо- и трет-бутил, н- и изопентил, н- и изогексил, н- и изооктил, н- и изононил, н- и изодецил, н- и изододецил, тетрадецил, гексадецил, октадецил, трипропенил, тетрапропенил, поли(пропенил) и поли(изобутенил). В предпочтительном варианте осуществления алкилфенольные смолы получают с использованием смесей алкилфенолов с различными алкильными радикалами.

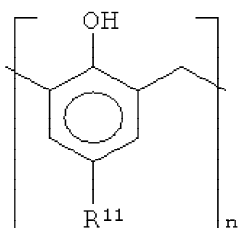
Например, было установлено, что особенно эффективными являются смолы, главным образом, на основе бутилфенолов и, во-вторых, на основе октил-, нонил- и/или додецилфенолов в молярном соотношении от 1:10 до 10:1.

Подходящие алкилфенольные смолы также могут содержать или состоять из структурных звеньев дополнительных аналогов фенолов, таких как салициловая кислота, гидроксibenзойная кислота и ее производные, такие как сложные эфиры, амиды и соли.

Подходящими альдегидами для алкилфенол-альдегидных смол являются те, которые имеют от 1 до 12 атомов углерода и предпочтительно имеют от 1 до 4 атомов углерода, например, формальдегид, ацетальдегид, пропиональдегид, бутиральдегид, 2-этилгексаналь, бензальдегид, глиоксалева кислота и их реакционноспособные эквиваленты, такие как параформальдегид и триоксан. Особое предпочтение отдается формальдегиду в виде параформальдегида и, главным образом, формалина.

Молекулярная масса алкилфенол-альдегидных смол, измеренная с использованием гель-проникающей хроматографии относительно поли(стирольных) стандартов в тетрагидрофуране, предпочтительно составляет 500-25000 г/моль, более предпочтительно 800-10000 г/моль и, главным образом, 1000-5000 г/моль, например, 1500-3000 г/моль. Здесь необходимое условие заключается в том, что алкилфенол-альдегидные смолы имеют маслорастворимость, по меньшей мере, от 0,001 до 1% по массе, т.е. в концентрации, соответствующей применению.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения алкилфенол-формальдегидные смолы содержат олигомеры или полимеры с повторяющимся структурным звеном формулы

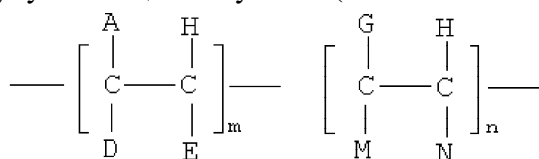


где R^{11} представляет собой C_1 - C_{20} -алкил или -алкенил, $O-R^{10}$ или $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} означает C_1 - C_{200} -алкил или -алкенил и n равно от 2 до 100, R^{10} означает предпочтительно C_1 - C_{20} -алкил или -алкенил и, главным образом, C_4 - C_{16} -алкил или -алкенил, например, C_6 - C_{12} -алкил или -алкенил. Более предпочтительно R^{11} представляет собой C_1 - C_{20} -алкил или -алкенил и, главным образом, C_4 - C_{16} -алкил или -алкенил, например, C_6 - C_{12} -алкил или -алкенил. Предпочтительно n равно от 2 до 50 и, главным образом, от 3 до 25, например, от 5 до 15.

Эти алкилфенол-альдегидные смолы могут быть получены с помощью известных способов, например, путем конденсации соответствующих алкилфенолов с формальдегидом, то есть с 0,5-1,5 моль, предпочтительно от 0,8 до 1,2 моль формальдегида на моль алкилфенола. Эта конденсация может быть осуществлена без растворителя, однако предпочтительно осуществляется в присутствии инертного органического растворителя, который не смешивается или только частично смешивается с водой, такого как минеральные масла, спирты, простые эфиры и тому подобное. Особое предпочтение отдается растворителям, которые могут образовать азеотропы с водой. Применяемыми растворителями этого типа являются, главным образом, ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол, диэтилбензол и

высококипящие промышленные смеси растворителей, такие как Shellsol® АВ и бензиновый растворитель. Кроме того, подходящими в качестве растворителей являются жирные кислоты и их производные, например, их эфиры с низшими спиртами, имеющими от 1 до 5 атомов углерода, например, этанол и главным образом, метанол. Процесс конденсации предпочтительно осуществляется между 70 и 200°C, например, между 90 и 160°C. Обычно процесс катализируется основаниями, от 0,05 до 5% по массе, или предпочтительно кислотами, взятыми в количестве от 0,05 до 5% по массе. Эффективными кислотными катализаторами, в дополнение к карбоновым кислотам, таким как уксусная кислота и щавелевая кислота, главным образом, являются сильные минеральные кислоты, такие как хлористоводородная кислота, фосфорная кислота и серная кислота, а также сульфоновые кислоты. Особенно подходящими катализаторами являются сульфоновые кислоты, которые содержат, по меньшей мере, одну группу сульфоновой кислоты и, по меньшей мере, один насыщенный или ненасыщенный, линейный, разветвленный и/или циклический углеводородный радикал, имеющий от 1 до 40 атомов углерода и предпочтительно имеющий от 3 до 24 атомов углерода. Особое предпочтение отдается ароматическим сульфоновым кислотам, главным образом, алкилароматическим моносulfоновым кислотам, имеющим один или несколько C₁-C₂₈-алкильных радикалов и, главным образом, кислотам, имеющим C₃-C₂₂-алкильные радикалы. Подходящими примерами являются метансульфоновая кислота, бутансульфоновая кислота, бензолсульфоновая кислота, пара-толуолсульфоновая кислота, ксилонсульфоновая кислота, 2-мезитилсульфоновая кислота, 4-этилбензолсульфоновая кислота, 2-изопропилбензолсульфоновая кислота, 4-бутилбензолсульфоновая кислота, 4-октилбензолсульфоновая кислота, додецилбензолсульфоновая кислота, дидодецилбензолсульфоновая кислота, нафталинсульфоновая кислота. Также являются подходящими смеси этих сульфоновых кислот. Обычно они остаются в продукте как таковые или в нейтрализованном виде после завершения реакции. Предпочтение отдается использованию аминов и/или ароматических оснований для нейтрализации, поскольку они могут оставаться в продукте; соли, которые содержат ионы металлов и, следовательно, образуют золу, обычно удаляют.

Подобным образом гребневидные полимеры, подходящие в качестве присадок, улучшающих текучесть (компонент VI), могут быть описаны, например, формулой



В этой формуле:

А означает R', COOR', OCOR', R''-COOR', OR';

Д означает H, CH₃, А или R'';

Е означает H, А;

Г означает H, R'', R''-COOR', арильный радикал или гетероциклический радикал;

М означает H, COOR'', OCOR'', OR'', COOH;

Н означает H, R'', COOR'', OCOR, арильный радикал;

R' означает углеводородную цепь, имеющую от 8 до 20, предпочтительно от 10 до 18, атомов углерода;

R'' означает углеводородную цепь, имеющую от 1 до 10 атомов углерода;

m означает число от 0,4 до 1,0; и

п равно от 0 до 0,6.

Подходящие гребневидные полимеры представляют собой, например, сополимеры этиленово ненасыщенных дикарбоновых кислот, таких как малеиновая кислота или фумаровая кислота, с другими этиленово ненасыщенными мономерами, такими как
 5 олефины или виниловые сложные эфиры, например, винилацетат. В этой связи особенно подходящими олефинами являются α -олефины, имеющие от 10 до 20 и, главным образом, от 12 до 18 атомов углерода, например, 1-децен, 1-додецен, 1-тетрадецен, 1-гексадецен, 1-октадецен и их смеси. Длинноцепочечные олефины на
 10 основе олигомеризованных C_2 - C_6 -олефинов, например, поли(изобутилен), обладающий высоким содержанием концевых двойных связей, также являются подходящими в качестве сомономеров. Обычно эти сополимеры этерифицируют, по меньшей мере, до степени 50% спиртами, имеющими от 10 до 20 и, главным образом, от 12 до 18 атомов углерода. Подходящие спирты включают в себя н-декан-1-ол, н-
 15 додекан-1-ол, н-тетрадекан-1-ол, н-гексадекан-1-ол, н-октадекан-1-ол и их смеси. Особое предпочтение отдается смесям н-тетрадекан-1-ола и н-гексадекан-1-ола. Подобным образом подходящими в качестве гребневидных полимеров являются поли(алкилакрилаты), поли(алкилметакрилаты) и поли(алкилвиниловые простые
 20 эфиры), которые произведены из спиртов, имеющих от 10 до 20 и, главным образом, от 12 до 18 атомов углерода, и поли(виниловые сложные эфиры), которые произведены из жирных кислот имеющих от 10 до 20 и, главным образом, от 12 до 18 атомов углерода.

Кроме того, подходящими в качестве присадок, улучшающих текучесть, являются
 25 маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения (компонент VII), например, сложные эфиры, простые эфиры и простые/сложные эфиры полиолов, в которых имеется, по меньшей мере, один алкильный радикал, содержащий от 12 до 30 атомов углерода. В предпочтительном варианте осуществления маслорастворимые
 30 полиоксиалкиленовые соединения имеют, 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. Предпочтительно эти радикалы маслорастворимых полиоксиалкиленовых соединений являются линейными. Кроме того, предпочтительно, чтобы они были в
 35 значительной степени насыщенными и были, главным образом, алкильными радикалами. Сложные эфиры являются особенно предпочтительными.

Особенно подходящими полиолами согласно изобретению являются полиэтиленгликоли, полипропиленгликоли, полибутиленгликоли и их сополимеры с
 40 молекулярной массой приблизительно от 100 до 5000 г/моль, предпочтительно от 200 до 2000 г/моль. В особенно предпочтительном варианте осуществления маслорастворимые полиоксиалкиленовые соединения произведены из полиолов, имеющих 3 или больше -ОН групп, предпочтительно из полиолов, имеющих от 3 до приблизительно 50 групп -ОН, например, от 4 до 10 групп -ОН, главным образом, из
 45 неопентилгликоля, глицерина, триметилолэтана, триметилолпропана, сорбита, пентаэритрита и олигомеров, которые могут быть получены из полиолов путем конденсации и имеют от 2 до 10 мономерных звеньев, например, полиглицерин. Также подходящими в качестве полипов являются высшие полиолы, например, сорбит,
 50 сахара, глюкоза, фруктоза и их олигомеры, например, циклодекстрин, при условии, что сложные или простые эфиры алкоксилатов полипов обладают маслорастворимостью, по меньшей мере, в количестве, соответствующем применению. Таким образом, предпочтительные полиоксиалкиленовые соединения

имеют разветвленное полиоксиалкиленовое ядро, с которым связано множество алкильных радикалов, обеспечивающих растворимость в масле.

Обычно полиолы взаимодействуют с 3-70 моль алкиленоксида, предпочтительно от 4 до 50 моль и, главным образом, от 5 до 20 моль алкиленоксида на одну гидроксильную группу полиола. Предпочтительными алкиленоксидами являются этиленоксид, пропиленоксид и/или бутиленоксид. Процесс алкоксилирования осуществляется обычными способами.

Жирные кислоты, подходящие для этерификации алкоксилированных полиолов, предпочтительно имеют от 12 до 30 и, главным образом, от 16 до 26 атомов углерода. Подходящими жирными кислотами являются, например, лауриновая кислота, тридекановая кислота, миристиновая кислота, пентадекановая кислота, пальмитиновая кислота, гептадекановая кислота, стеариновая кислота, изостеариновая кислота, арахидиновая кислота и бегеновая кислота, олеиновая кислота и эруковая кислота, пальмитолеиновая кислота, миристолеиновая кислота, рицинолеиновая кислота, и смеси жирных кислот, полученные из природных жиров и масел. Предпочтительные смеси жирных кислот содержат больше, чем 50 мол.% жирных кислот, имеющих, по меньшей мере, 20 атомов углерода. Предпочтительно меньше чем 50 мол.% жирных кислот, используемых для этерификации, содержат двойные связи, особенно меньше чем 10 мол.%; главным образом, эти кислоты в значительной степени являются насыщенными. Кроме того, этерификация может быть осуществлена исходя из реакционноспособных производных жирных кислот, таких как сложные эфиры с низшими спиртами (например, метиловые или этиловые эфиры) или ангидриды.

В контексте настоящего изобретения, термин "в значительной степени насыщенный" означает, что йодное число использованной жирной кислоты или жирного спирта не превышает 5 г йода на 100 г жирной кислоты или жирного спирта.

Кроме того, для этерификации алкоксилированных полиолов могут быть использованы смеси указанных выше жирных кислот с многоосновными карбоновыми кислотами, растворимыми в жирах. Примеры подходящих многоосновных карбоновых кислот являются димерные жирные кислоты, алкенилжирные кислоты и ароматические поликарбоновые кислоты и их производные, такие как ангидриды и $C_{10}-C_{20}$ сложные эфиры. Предпочтение отдается алкенилжирной кислоте и ее производным с алкильными радикалами, имеющими от 8 до 200 и, главным образом, от 10 до 50 атомов углерода. Примерами являются додеценил-, октадеценил- и поли(изобутенил)-янтарный ангидрид. Предпочтительно многоосновные карбоновые кислоты используются в меньших количествах, вплоть до 30 мол.%, предпочтительно от 1 до 20 мол.%, главным образом, от 2 до 10 мол.%.

Сложный эфир и жирная кислота используются для этерификации, в расчете на содержание гидроксильных групп, с одной стороны, и 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 главным образом, в эквимольных количествах. Кислотное число образовавшихся сложных эфиров обычно меньше чем 15 мг КОН/г, предпочтительно меньше чем 10 мг КОН/г, главным образом, меньше чем 5 мг КОН/г. Гидроксильное число сложных эфиров предпочтительно составляет меньше чем 20 мг КОН/г и, главным образом, меньше чем 10 мг КОН/г.

В предпочтительном варианте осуществления, после алкоксилирования полиола, терминальные гидроксильные группы превращаются в терминальные карбоксильные группы, например, путем окисления или за счет взаимодействия с дикарбоновыми

кислотами. Реакция с жирными спиртами, имеющими от 8 до 50, особенно от 12 до 30 и главным образом, от 16 до 26 атомов углерода, подобным образом предоставляет полиоксиалкиленовые сложные эфиры согласно изобретению. Предпочтительно жирные спирты или смеси жирных спиртов содержат больше, чем 50 мол.% жирных спиртов, имеющих, по меньшей мере, 20 атомов углерода. Предпочтительно меньше чем 50 мол.% жирных спиртов, используемых при этерификации, содержат двойные связи, особенно меньше, чем 10 мол.%; главным образом, эти спирты в значительной степени являются насыщенными. Кроме того, согласно изобретению подходящими являются сложные эфиры алкоксилированных жирных спиртов с жирными кислотами, которые содержат вышеупомянутые доли поли(алкиленоксидов) и в которых жирные спирты и жирные кислоты имеют упомянутые выше длины алкильных цепей и степени насыщения.

Кроме того, подходящие согласно изобретению и описанные выше алкоксилированные полиолы могут быть превращены в полиоксиалкиленовые соединения путем этерификации жирными спиртами, имеющими от 8 до 50, особенно от 12 до 30 и главным образом, от 16 до 26 атомов углерода. Для этой цели жирные спирты предпочтительно являются линейным и в значительной степени насыщенными. Предпочтительно этерификацию осуществляют полностью или, по меньшей мере, с весьма значительной степенью превращения. Этерификация осуществляется известными способами.

Особенно предпочтительно полиоксиалкиленовые соединения произведены из полиолов, имеющих 3,4 и 5 ОН групп, в которых имеются от 5 до 10 молей структурных звеньев, произведенных из этиленоксида, на одну гидроксильную группу полиола, и они в значительной степени являются полностью этерифицированными в значительной степени насыщенными жирными кислотами C_{17} - C_{24} . Кроме того, особенно предпочтительными полиоксиалкиленовыми соединениями являются полиэтиленгликоли, которые этерифицированы в значительной степени насыщенными C_{17} - C_{24} жирными кислотами и имеют молекулярную массу приблизительно от 350 до 1000 г/моль. Примерами особенно подходящих полиоксиалкиленовых соединений являются полиэтиленгликоли, которые этерифицированы стеариновой кислотой и, главным образом, бегеновой кислотой и имеют молекулярную массу между 350 и 800 г/моль; неопентилгликоль 14-этиленоксид дистеарат (неопентилгликоль, который алкоксилирован 14 молями этиленоксида и затем этерифицирован 2 молями стеариновой кислоты) и, главным образом, неопентилгликоль 14-этиленоксид дибегенат; глицерин 20-этиленоксид тристеарат, глицерин 20-этиленоксид дибегенат и, главным образом, глицерин 20-этиленоксид трибегенат; триметилпропан 22-этиленоксид трибегенат; сорбит 25-этиленоксид тристеарат, сорбит 25-этиленоксид тетрастеарат, сорбит 25-этиленоксид трибегенат и, главным образом, сорбит 25-этиленоксид тетрабегенат; пентаэритрит 30-этиленоксид трибегенат, пентаэритрит 30-этиленоксид тетрастеарат и, главным образом, пентаэритрит 30-этиленоксид тетрабегенат и пентаэритрит 20-этиленоксид 10-пропиленоксид тетрабегенат.

Соотношение при смешении между присадками согласно изобретению и дополнительными компонентами V, VI и VII в каждом случае обычно находится между 1:10 и 10:1, предпочтительно между 1:5 и 5:1.

Присадки согласно изобретению, содержащие только моющую присадку А) и инициатор образования зародышей В), предпочтительно содержат 10-90% по массе и, главным образом, 20-80% по массе, например, 30-70% по массе, моющей присадки А)

и 10-90% по массе и, главным образом, 20-80% по массе, например, 30-70% по массе инициатора образования зародышей В). Когда также присутствуют дополнительные присадки хладотекучести С), эти присадки содержат предпочтительно 15-80% по массе, предпочтительно 20-70% по массе, моющей присадки А), 2-40% по массе, предпочтительно 5-25% по массе, инициатора образования зародышей В) и 15-80% по массе, предпочтительно между 20-70% по массе, присадки хладотекучести С).

С целью упрощения эксплуатации, присадки согласно изобретению предпочтительно используют в виде концентратов, которые содержат от 10 до 95% по массе и предпочтительно от 20 до 80% по массе, например, от 25 до 60% по массе, растворителя. Предпочтительными растворителями являются относительно высококипящими алифатическими, ароматическими углеводородами, спиртами, сложными эфирами, простыми эфирами и их смесями. Предпочтительно такие концентраты содержат от 0,01 до 10 частей по массе, предпочтительно от 0,05 до 5 частей по массе, например, от 0,1 до 3 частей по массе, соединения В), которое действует как инициатор образования зародышей, на одну часть по массе моющей присадки А).

Инициаторы образования зародышей В) улучшают характеристики отклика средних дистиллятов, содержащих моющую присадку, таких как керосин, реактивное топливо, дизельное топливо и печное топливо, для традиционных присадок, улучшающих текучесть в отношении снижения температуры текучести и величины CFPP и улучшающих диспергируемость парафина.

Особенно предпочтительными дистиллятами минеральных масел являются средние дистилляты. Термин средние дистилляты относится, главным образом, к тем минеральным маслам, которые получают путем дистилляции сырой нефти и выкипают в диапазоне приблизительно от 150 до 450°C и, главным образом, в диапазоне приблизительно от 170 до 390°C, например, керосин, реактивное топливо, дизельное топливо и печное топливо. Типичные средние дистилляты содержат приблизительно от 5 до 50% по массе, например, приблизительно от 10 до 35% по массе, n-парафинов, среди которых n-парафины с относительно длинной цепью кристаллизуются в ходе охлаждения и могут ухудшать текучесть среднего дистиллята. Композиции согласно изобретению являются особенно выгодными для средних дистиллятов с низким содержанием ароматических соединений - меньше, чем 21% по массе, например, меньше, чем 19% по массе. Композиции согласно изобретению являются особенно выгодными для средних дистиллятов с низкой температурой конца кипения, то есть таких средних дистиллятов, которые имеют температуру выкипания 90% ниже 360°C, главным образом, 350°C и в особых случаях ниже 340°C, и кроме того, для таких средних дистиллятов, в которых от 20 до 90% объема выкипают в диапазоне меньше, чем 120°C и главным образом, меньше чем 110°C. Термин ароматические соединения означает сумму моно-, ди- и полициклических ароматических соединений, которые можно определить с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения (ЖХВР) по стандарту DIN EN 12916 (издание 2001 г.). Кроме того, средние дистилляты могут содержать небольшое количество, например, до 40% по объему, предпочтительно от 1 до 20% по объему, главным образом, от 2 до 15% по объему, например, от 3 до 10% по объему, масел животного и/или растительного происхождения, как подробно описано ниже, например, метиловых эфиров жирных кислот.

Подобным образом композиции согласно изобретению являются подходящими для улучшения свойств хладотекучести топлив, которые содержат моющие присадки и

основаны на возобновляемых исходных материалах (биотопливо). Термин биотопливо означает масла, которые получаются из животного материала и предпочтительно из растительного материала или из обоих источников, и их производных, которые могут быть использованы в качестве топлива и главным образом, в качестве дизельного или печного топлива. Главным образом, они представляют собой триглицериды жирных кислот, имеющих от 10 до 24 атомов углерода, а также эфиры жирных кислот и низших спиртов, таких как метанол или этанол; эти эфиры могут быть получены из триглицеридов по реакции трансэтерификации.

Примерами подходящих биотоплив являются рапсовое масло, кориандровое масло, соевое масло, хлопковое масло, подсолнечное масло, касторовое масло, оливковое масло, арахисовое масло, кукурузное масло, миндальное масло, косточковое пальмовое масло, масло кокосового ореха, горчичное масло, говяжий жир, костяное масло, рыбий жир и отработанный кулинарный жир. Дополнительные примеры включают масла, которые произведены из пшеницы, джута, кунжута, орехов масляного дерева, масла земляного ореха и льняного масла. Алкиловые эфиры жирных кислот, также известные как биодизельное топливо, могут быть произведены из этих масел с использованием приемов, известных из уровня техники.

Предпочтительным является рапсовое масло, которое представляет собой смесь жирных кислот, этерифицированных глицерином, поскольку оно может быть произведено в больших количествах и получается простым способом с использованием экстрактивного отжима семян рапса. Подобным образом дополнительное предпочтение отдается широко распространенным маслам подсолнечника, пальм и сои, и их смесям с рапсовым маслом.

Особенно подходящими видами биотоплива являются низшие алкиловые эфиры жирных кислот. Здесь полезными примерами являются промышленные смеси этиловых эфиров, пропиловых эфиров, бутиловых эфиров и, главным образом, метиловых эфиров жирных кислот, имеющих от 14 до 22 атомов углерода, например, лауриновой кислоты, миристиновой кислоты, пальмитиновой кислоты, пальмитинолеиновой кислоты, стеариновой кислоты, олеиновой кислоты, элаидиновой кислоты, петроселевой кислоты, рицинолеиновой кислоты, элеостеариновой кислоты, линолеиновой кислоты, линоленовой кислоты, эйкозановой кислоты, гадолеиновой кислоты, докозановой кислоты или эруковой кислоты.

Предпочтительные сложные эфиры имеют йодное число от 50 до 150 и главным образом, от 90 до 125. Особенно выгодными свойствами обладают те смеси, которые содержат, главным образом, то есть, по меньшей мере, в количестве 50% по массе, метиловых эфиров жирных кислот, имеющих от 16 до 22 атомов углерода и 1, 2 или 3 двойные связи. Предпочтительными низшими алкиловыми эфирами жирных кислот являются метиловые эфиры олеиновой кислоты, линолеиновой кислоты, линоленовой кислоты и эруковой кислоты.

Присадки могут быть использованы индивидуально или вместе с другими присадками, например, с другими присадками, снижающими температуру потери текучести или агентами депарафинизации, с другими моющими присадками, с ингибиторами окисления, присадками, повышающими цетановое число, осветляющими агентами, деэмульгаторами, диспергирующими агентами, антивспенивателями, красителями, ингибиторами коррозии, смазывающими присадками, ингибиторами осадкообразования, одорантами и/или присадками для снижения температуры помутнения.

Примеры

Улучшение хладотекучести средних дистиллятов

Для оценки влияния присадки согласно изобретению на характеристики хладотекучести средних дистиллятов, моющие присадки (А) использовали с различными инициаторами образования зародышей (В) и дополнительными присадками, улучшающими текучесть (С), характеристики которых указаны ниже.

Подавление неблагоприятного воздействия моющих присадок на известные присадки для улучшения хладотекучести минеральных масел и дистиллятов минеральных масел под действием инициаторов образования зародышей описано, во-первых, с помощью испытания CFPP (закупорки холодного фильтра по документу EN 116).

Кроме того, определяют диспергируемость парафина в средних дистиллятах в кратком испытании седиментации, как показано ниже: 150 мл среднего дистиллята, смешанного с компонентами присадки, приведенными в таблице, охлаждают в мерных цилиндрах на 200 мл до -13°C со скоростью $-2^{\circ}\text{C}/\text{час}$ в холодильном шкафу, и выдерживают при этой температуре в течение 16 часов. В последующем определяют и оценивают визуально объем и внешний вид как осажденной фазы парафина, так и надосадочной жидкой фазы масла. Небольшое количество осадка и непрозрачная масляная фаза указывают на хорошую диспергируемость парафина.

Кроме того, непосредственно после хранения на холоде выделяют нижнюю часть (20% по объему) пробы и определяют температуру помутнения по документу IP 3015. Только незначительное отклонение температуры помутнения нижней фазы (CP_{CC}) от значения для холостой пробы масла указывает на хорошую диспергируемость парафина.

Испытуемые масла представляют собой современные средние дистилляты от европейских нефтеперерабатывающих заводов. Величину CFPP определяют по документу EN116 и температуру помутнения по документу ISO 3015. Группы ароматических углеводородов определяют по документу DIN EN 12916 (редакция ноября 2001 г.).

Характеристики испытуемых масел			
	Испытуемое масло 1	Испытуемое масло 2	Испытуемое масло 3
Дистилляция			
Тнк [$^{\circ}\text{C}$]	192	186	165
20% [$^{\circ}\text{C}$]	250	222	228
90% [$^{\circ}\text{C}$]	322	324	335
(90-20)% [$^{\circ}\text{C}$]	72	102	107
Ткк [$^{\circ}\text{C}$]	347	352	359
Температура помутнения [$^{\circ}\text{C}$]	-8,0	-8,9	-4,4
CFPP [$^{\circ}\text{C}$]	-10	-10	-5
Плотность при 15°C [$\text{г}/\text{см}^3$]	0,835	0,8307	0,8273
Содержание серы [$\text{ч}/\text{млн}$]	<10	<10	15
Содержание ароматических соединений, мас. %	19,6	18,8	22,8
в том числе моно- [мас. %]	18,0	18,2	20,6
ди- [мас. %]	1,6	0,6	2,1
поли- [мас. %]	<0,1	<0,1	0,1

Были использованы следующие присадки:

(А) Характеристики используемых моющих присадок

Используемые моющие присадки А представляют собой продукты различных

реакций, указанные в таблице 2, алкенилэтантарных ангидридов (АЯА) на основе
 реакционноспособных полиолефинов (содержание концевых двойных связей >90%;
 степень малеирования приблизительно от 1,2 до 1,3) с полиаминами. С этой целью
 алкенилэтантарный ангидрид и полиамин вступают во взаимодействие в молярном
 отношении от 1,0 до 1,5 моль алкенилэтантарного ангидрида на моль полиамина (см.
 таблицу 2). Для улучшения дозирования моющие присадки используют в виде
 растворов (33%) в относительно высококипящем ароматическом растворителе.
 Однако дозировки, указанные в таблицах 2-4 для моющих присадок А) и инициаторов
 образования зародышей В), даны в расчете применяемые на активные компоненты.

(В) Характеристики применяемых инициаторов образования зародышей

В1) Сополимер этилена и 9,3 мол.% винилацетата, 50% в относительно
 высококипящем ароматическом растворителе.

В2) Сополимер этилена и 7 мол.% винилнеодеканоата, 50% в относительно
 высококипящем ароматическом растворителе.

В3) Тройной полимер этилена, 3,2 мол.% винилацетата и 4,5 мол.% 2-
 этилгексилакрилата, 50% в относительно высококипящем ароматическом
 растворителе.

(С) Характеристики дополнительных присадок, улучшающих текучесть

С1) Тройной полимер этилена, 13 мол.% винилацетата и 2 мол.%
 винилнеодеканоата, обладающий вязкостью расплава V140, измеренной при 140°C,
 равной 95 мПа·с, 65% в керосине.

С2) Смесь равных частей С1) и сополимера этилена и 13,5 мол.% винилацетата,
 обладающая вязкостью расплава V140, измеренной при 140°C, равной 125 мПа·с, 56%
 в керосине.

С3) Смесь 2 частей продукта реакции сополимера C14/C16-α-олефинов и
 малеинового ангидрида с 2 эквивалентами диамина гидрированного животного жира
 с одной частью нонилфенол-формальдегидной смолы, 50% в относительно
 высококипящем ароматическом растворителе.

С4) Продукт реакции этилендиаминтетрауксусной кислоты с 4 эквивалентами
 диамина животного жира с образованием амид-аммонийной соли, полученной в
 соответствии с документом ЕР 0398101, 50% в относительно высококипящем
 ароматическом растворителе.

С5) Смесь равных частей продукта реакции фталевого ангидрида и 2 эквивалентов
 диамина гидрированного животного жира с сополимером дитетрадецилфумарата, 50%
 в относительно высококипящем ароматическом растворителе.

Значения CFPP для испытуемого масла 1 определяют после смешивания масла с 200
 ч/млн присадки С2 и 150 ч/млн присадки С3.

В примерах таблиц 3 и 4 используемая моющая присадка А1 представляет собой
 продукт реакции поли(изобутирил)этантарного ангидрида и пентаэтиленгексамина в
 соответствии с примером 4 в таблице 2, и используемая моющая присадка А2
 представляет собой продукт реакции поли(изобутирил)этантарного ангидрида и
 пентаэтиленгексамина в соответствии с примером 13 в таблице 2.

Таблица 2:									
Влияние инициатора образования зародышей на антагонизм, вызванный моющими присадками в испытуемом масле 1									
Пример	Моющая присадка (МП)					Значение CFPP испытуемого масла 1 [°C]			
	Полиолефин	Молекулярная масса полиолефина	Полиамин	Молярное отношение АЯА/полиамин	Дозировка МП/ч/млн	без МП	с МП	с МП + инициатор образования зародышей	
1	ПИБ	700	ТЭПА	1,0	150	-29	-25	50 ч/млн В2	-29

2	ПИБ	700	ТЭПА	1,4	150	-29	-26	50 ч/млн В2	-30
3	ПИБ	1000	ПЭГА	1,0	150	-29	-22	75 ч/млн В1	-28
4	ПИБ	1000	ПЭГА	1,5	150	-29	-21	75 ч/млн В3	-29
5	ПИБ	1000	ТПА	1,0	150	-29	-18	50 ч/млн В2	-27
6	ПИБ	1000	ТПА	1,3	150	-29	-15	50 ч/млн В2	-29
7	ПИБ	1000	ТПА	1,3	150	-29	-15	75 ч/млн В2	-30
8	ПИБ	1000	ТПА	1,3	150	-29	-15	100 ч/млн В2	-29
9	АПП	1150	ПЭГА	1,5	150	-29	-26	50 ч/млн В1	-30
10	АПП	1150	ТПА	1,0	150	-29	-20	50 ч/млн В1	-29
11	АПП	1150	ТПА	1,5	150	-29	-20	50 ч/млн В2	-28
12	П2Б	1000	ТПА	1,1	150	-29	-11	50 ч/млн В3	-29
13	П2Б	1000	ТПА	1,4	150	-29	-14	50 ч/млн В3	-28

МП = моющая присадка; ПИБ = поли(изобутилен); АПП = атактический поли(пропилен); П2Б = поли(бутен), полученный из смеси различных изомеров бутена с долей 2-бутена приблизительно 80%; ТЭПА = тетраэтиленпентамин; ПЭГА = пентаэтиленгексамин; ТПА = тяжелый полиамин

Улучшение хладотекучести испытываемого масла 2					Таблица 3:
Пример	Присадки				Испытуемое масло 2 CFPP [°C]
	A	B	C		
14 (сравн.)	-	-	75 ч/млн C2	-	-14
15 (сравн.)	-	-	100 ч/млн C2	-	-19
16 (сравн.)	-	-	150 ч/млн C1	-	-20
17 (сравн.)	-	-	75 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-21
18 (сравн.)	-	-	100 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-29
19 (сравн.)	-	-	150 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-31
20 (сравн.)	50 ч/млн A1	-	75 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-14
21 (сравн.)	50 ч/млн A1	-	100 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-19
22 (сравн.)	50 ч/млн A1	-	150 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-20
23 (сравн.)	50 ч/млн A1	-	150 ч/млн C1	250 ч/млн C3	-20
24	50 ч/млн A1	25 ч/млн B2	75 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-20
25	50 ч/млн A1	25 ч/млн B2	100 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-30
26	50 ч/млн A1	25 ч/млн B1	100 ч/млн C1	150 ч/млн C3	-28
27 (сравн.)	50 ч/млн A2	-	75 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-15
28 (сравн.)	50 ч/млн A2	-	100 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-12
29 (сравн.)	50 ч/млн A2	-	150 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-20
30 (сравн.)	50 ч/млн A2	-	150 ч/млн C1	250 ч/млн C4	-21
31	50 ч/млн A2	25 ч/млн B2	75 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-21
32	50 ч/млн A2	25 ч/млн B2	100 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-27
33	50 ч/млн A2	25 ч/млн B3	75 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-19
34	50 ч/млн A2	25 ч/млн B3	100 ч/млн C1	150 ч/млн C4	-26

Улучшение хладотекучести испытываемого масла 3									Таблица 4:	
Пример	Присадки [ч/млн]				Испытуемое масло 3 (СР -4,4°С)					
	А	В	С		CFPP [°C]	Осадок [об. %]	Внешний вид фазы масла	СРсс [°C]		
35 (сравн.)	-	-	400 С2	200 С3	-20	2	непрозрачный	-3,1		
36 (сравн.)	-	-	535 С2	265 С3	-22	2	непрозрачный	-3,2		
37 (сравн.)	70 А2	-	400 С2	200 С3	-15	25	мутный	0,5		
38 (сравн.)	70 А2	-	535 С2	265 С3	-17	20	мутный	-0,5		
39	70 А2	40 В1	400 С2	200 С3	-20	3	непрозрачный	-2,9		
40	70 А2	40 В1	535 С2	265 С3	-23	2	непрозрачный	-3,1		
41	70 А2	25 В2	400 С2	200 С3	-19	3	непрозрачный	-2,8		
42	70 А2	25 В2	535 С2	265 С3	-21	2	непрозрачный	-3,0		

43	70 A2	50 B2	400 C2	200 C3	-22	0	непрозрачный	-3,0
44	70 A2	50 B2	535 C2	265 C3	-24	0	непрозрачный	-3,3
45	-	-	400 C3	200 C5	-19	4	непрозрачный	-2,8
46	50 A1	-	400 C3	200 C5	-15	30	почти прозрачный	0,8
47	50 A1	20 B3	400 C3	200 C5	-20	3	непрозрачный	-2,6

Эти испытания показали, что ухудшение характеристик хладотекучести, например, CFPP и диспергируемости парафина, у средних дистиллятов с присадками, улучшающими текучесть, может быть компенсировано только за счет добавления инициаторов образования зародышей согласно изобретению. Такой результат не может быть достигнут за счет добавления повышенных доз одной присадки, улучшающей текучесть.

Формула изобретения

1. Применение, по меньшей мере, одного маслорастворимого соединения В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина и которое выбирают из сополимеров этилена и от 5 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты для улучшения характеристики отклика присадок С) для улучшения хладотекучести минерального масла, отличающихся от В), в средних дистиллятах, которые содержат, по меньшей мере, одну беззольную азотсодержащую моющую присадку А), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, включающее в себя, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, где алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода, и полярная группа содержит 2 или больше атомов азота, причем в расчете на одну часть по массе азотсодержащей моющей присадки А) используется от 0,01 до 10 частей по массе маслорастворимого соединения В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина, средний дистиллят содержит от 10 до 10000 ч./млн беззольной азотсодержащей моющей присадки А), и используемые присадки С) для улучшения хладотекучести содержат маслорастворимые полярные азотистые соединения, которые являются продуктами реакции соединений, которые содержат, по меньшей мере, одну ацильную группу с соединениями формулы $NR^6R^7R^8$, где радикалы R^6 , R^7 и R^8 могут быть одинаковыми или различными, и, по меньшей мере, один из этих радикалов представляет собой C_8 - C_{36} -алкил, C_6 - C_{36} -циклоалкил, C_8 - C_{36} -алкенил, предпочтительно C_{12} - C_{24} -алкил, C_{12} - C_{24} -алкенил или циклогексил, а остальные радикалы означают водород, C_1 - C_{36} -алкил, C_2 - C_{36} -алкенил, циклогексил или группу формулы $-(A-O)_x-E$ или $-(CH_2)_n-NYZ$, в которой А является этильной или пропильной группой, х - число от 1 до 50, E=H, C_1 - C_{30} -алкил, C_5 - C_{12} -циклоалкил или C_6 - C_{30} -арил, и n=2, 3 или 4, причем каждый Y и Z независимо означает H, C_1 - C_{30} -алкил или $-(A-O)_x$.

2. Применение по п.1, в котором беззольная азотсодержащая моющая присадка А) содержит алкильный радикал, имеющий от 15 до 500 атомов углерода.

3. Применение по п.2, в котором алкильный радикал произведен из олигомеров низших олефинов, имеющих от 3 до 6 атомов углерода или их смеси.

4. Применение по п.3, в котором используют смеси олигомеров низших олефинов, имеющих от 3 до 6 атомов углерода, которые содержат больше, чем 70 мол.% 2-метил-2-бутена, 2,3-диметил-2-бутена и/или изобутилена.

5. Применение по п.1, в котором беззольную азотсодержащую моющую присадку А) получают с использованием реакционноспособных низкомолекулярных

полиолефинов, выбранных из группы, состоящей из поли(изобутилена), поли(2-бутена), поли(2-метил-2-бутена), поли(2,3-диметил-2-бутена), сополимера этилена с изобутиленом и атактического поли(пропилена), и имеющих долю концевых двойных связей, по меньшей мере, 75 мол. %.

6. Применение по п.1, в котором беззольная азотсодержащая моющая присадка А) содержит полярный компонент, который произведен из полиаминов формулы $(R^9)_2N-[A-N(R^9)]_q-(R^9)$, в которой каждый R^9 независимо представляет собой водород, алкильный или гидроксильный радикал, имеющий до 24 атомов углерода, полиоксильный радикал $-(A-O)_r-$ или полииминоалкильный радикал $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, но, по меньшей мере, один заместитель R^9 является водородом, q означает целое число от 1 до 19, А означает алкильный радикал, имеющий от 1 до 6 атомов углерода, и каждый r и s независимо является целым числом от 1 до 50.

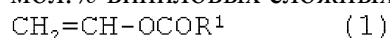
7. Применение по п.6, в котором R^9 означает водород и q принимает значения, по меньшей мере 3.

8. Применение по п.1, в котором беззольная азотсодержащая моющая присадка А) содержит маслорастворимый алкильный радикал и полярную головную группу, причем маслорастворимый алкильный радикал и полярная головная группа соединены между собой с помощью С-Н связи или посредством сложноэфирной, амидной или имидной связи.

9. Применение по п.1, в котором беззольная азотсодержащая моющая присадка А) имеет среднюю молекулярную массу, найденную методом осмометрии давления паров, больше, чем 800 г/моль.

10. Применение по п.1, в котором используемые присадки С) для улучшения хладотекучести дополнительно содержат сополимеры этилена и от 8 до 21 мол. % олефиново ненасыщенных соединений, выбранных из виниловых сложных эфиров, акриловых эфиров, метакриловых эфиров, алкилвиниловых простых эфиров и/или алкенов, причем упомянутые соединения могут быть замещены гидроксильными группами, и в полимере может присутствовать один или несколько из этих сомономеров, и присадки С) для улучшения хладотекучести имеют содержание сомономера, по меньшей мере, на 1 мол. % больше, чем инициатор образования зародышей из группы В).

11. Применение по п.10, в котором используемые дополнительные присадки С) для улучшения хладотекучести представляют собой сополимеры этилена и от 8 до 21 мол. % виниловых сложных эфиров формулы 1



в которой R^1 означает алкил C_1-C_{30} , и упомянутые алкильные группы могут быть замещены одной или несколькими гидроксильными группами.

12. Применение по п.11, в котором R^1 представляет собой разветвленный алкильный радикал или неоалкильный радикал, имеющий от 7 до 11 атомов углерода.

13. Применение по п.11, в котором этиленовые сополимеры содержат винилацетат и, по меньшей мере, один дополнительный виниловый сложный эфир формулы 1, в которой R^1 означает алкил от C_4 до C_{30} .

14. Применение по п.1, в котором используемые присадки С) для улучшения хладотекучести дополнительно содержат алкилфенол-альдегидные смолы, которые являются продуктами конденсации алкилфенолов, имеющих один или два алкильных радикала в орто- и/или параположениях к группе -ОН, с альдегидами, имеющими от 1 до 12 атомов углерода.

15. Применение по п.1, в котором этиленово ненасыщенный эфир карбоновой кислоты представляет собой сложный эфир винилового спирта с карбоновыми кислотами C_1-C_{20} .

16. Применение по п.15, в котором этиленово ненасыщенный эфир карбоновой кислоты выбирают из винилацетата, винилпропионата, винилбутирата, винилизобутирата, винилпентаноата, винилпивалата, винилгексаноата, винил-н-октаноата, винил-2-этилгексаноата, винилнеононаноата, винилизододеканоата, винилнеодеканоата, винилнеоундеканоата и винилизотридецилата.

17. Применение по п.1, в котором этиленово ненасыщенный эфир карбоновой кислоты является эфиром ненасыщенных карбоновых кислот со спиртами C_1-C_{20} .

18. Применение по п.17, в котором этиленово ненасыщенный эфир карбоновой кислоты выбирают из метилакрилата, этилакрилата, пропилакрилата, бутилакрилата, 2-этилгексилакрилата, лаурилакрилата и соответствующих эфиров метакриловой кислоты.

19. Применение по п.1, в котором сополимеры этилена и этиленово ненасыщенных эфиров карбоновых кислот содержат до 3 мол.% структурных звеньев, которые произведены из олефинов, имеющих от 3 до 8 атомов углерода, при условии, что суммарное содержание сомономеров составляет не больше, чем 10,5 мол.%.

20. Применение по п.1, в котором измеренная при 140°C вязкость расплава сополимеров этилена В), которые действуют как инициаторы образования зародышей при кристаллизации парафина, находится между 100 и 5000 мПа·с.

21. Применение по п.1, в котором соотношение между моющей присадкой А) и сополимерами этилена В), которые действуют как инициаторы образования зародышей при кристаллизации парафина, в масле с присадкой составляет от 0,01 до 10 частей по массе инициатора образования зародышей на 1 часть по массе моющей присадки, в каждом случае в расчете на активный компонент.

22. Присадка для средних дистиллятов, содержащая

а) по меньшей мере, одну беззольную азотсодержащую моющую присадку А), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, которое содержит, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, причем алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода, и полярная группа содержит 2 или больше атомов азота, и

б) по меньшей мере, одно маслорастворимое соединение В), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина и которое выбирают из сополимеров этилена и от 5 до 10,5 мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты, и

присадку С), улучшающую хладотекучесть минерального масла, которая отличается от В), причем используемые присадки С) для улучшения хладотекучести содержат маслорастворимые полярные азотистые соединения, которые являются продуктами реакции соединений, которые содержат, по меньшей мере, одну ацильную группу с соединениями формулы $NR^6R^7R^8$, где радикалы R^6 , R^7 и R^8 могут быть одинаковыми или различными, и, по меньшей мере, один из этих радикалов представляет собой C_8-C_{36} -алкил, C_6-C_{36} -циклоалкил, C_8-C_{36} -алкенил, предпочтительно $C_{12}-C_{24}$ -алкил, $C_{12}-C_{24}$ -алкенил или циклогексил, а остальные радикалы означают водород, C_1-C_{36} -алкил, C_2-C_{36} -алкенил, циклогексил или группу формулы $-(A-O)_x-E$ или $-(CH_2)_n-NYZ$, в которой А является этильной или пропильной группой, x - число от 1 до 50, E=H, C_1-C_{30} -алкил, C_5-C_{12} -циклоалкил или C_6-C_{30} -арил,

и $n=2, 3$ или 4 , причем каждый Y и Z независимо означает H , C_1-C_{30} -алкил или $-(A-O)_x$, и в расчете на одну часть по массе азотсодержащей моющей присадки A), используется от $0,01$ до 10 частей по массе маслорастворимого соединения B), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина.

23. Средний дистиллят, имеющий содержание серы меньше, чем 100 ч./млн и температуру выкипания 90% ниже, чем $360^\circ C$, содержащий

а) по меньшей мере, одну беззольную азотсодержащую моющую присадку A), которая представляет собой маслорастворимое амфифильное соединение, которое включает в себя, по меньшей мере, один алкильный или алкенильный радикал, который связан с полярной группой, причем алкильный или алкенильный радикал содержит от 10 до 500 атомов углерода, и полярная группа содержит 2 или больше атомов азота,

б) по меньшей мере, одно маслорастворимое соединение B), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина и которое выбирают из сополимеров этилена и от 5 до $10,5$ мол.%, по меньшей мере, одного этиленово ненасыщенного эфира карбоновой кислоты, и

с) по меньшей мере, одну присадку C), улучшающую хладотекучесть минерального масла, которая отличается от B), причем используемые присадки C) для улучшения хладотекучести содержат маслорастворимые полярные азотистые соединения, которые являются продуктами реакции соединений, которые содержат по меньшей мере, одну ацильную группу с соединениями формулы $NR^6R^7R^8$, где радикалы R^6 , R^7 и R^8 могут быть одинаковыми или различными, и по меньшей мере, один из этих радикалов представляет собой C_8-C_{36} -алкил, C_6-C_{36} -циклоалкил, C_8-C_{36} -алкенил, предпочтительно $C_{12}-C_{24}$ -алкил, $C_{12}-C_{24}$ -алкенил или циклогексил, а остальные радикалы означают водород, C_1-C_{36} -алкил, C_2-C_{36} -алкенил, циклогексил или группу формулы $-(A-O)_x-E$ или $-(CH_2)_n-NYZ$, в которой A является этильной или пропильной группой, x - число от 1 до 50 , $E=H$, C_1-C_{30} -алкил, C_5-C_{12} -циклоалкил или C_6-C_{30} -арил, и $n=2, 3$ или 4 , причем каждый Y и Z независимо означает H , C_1-C_{30} -алкил или $-(A-O)_x$, в расчете на одну часть по массе азотсодержащей моющей присадки A), используется от $0,01$ до 10 частей по массе маслорастворимого соединения B), которое действует как инициатор образования зародышей при кристаллизации парафина, и средний дистиллят содержит от 10 до 10000 ч./млн беззольной азотсодержащей моющей присадки A).

24. Средний дистиллят по п.23, который содержит до 40% по объему масла животного и/или растительного происхождения, представляющее собой триглицериды жирных кислот, имеющих от 10 до 24 атомов углерода, или эфиры жирных кислот и метанола или этанола, которые получают из этих кислот.