



(11)

EP 1 857 529 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
08.07.2015 Patentblatt 2015/28

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/197** ^(2006.01)
C10L 1/236 ^(2006.01) **C10L 10/14** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07008847.1**

(22) Anmeldetag: **02.05.2007**

(54) **Kaltfliessverbesserer für pflanzliche oder tierische Brennstofföle**

Cold flow improver for fuel oils of animal or vegetable origin

Agent d'amélioration de l'écoulement à froid pour huiles combustibles d'origine végétale ou animale

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **16.05.2006 DE 102006022719**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.2007 Patentblatt 2007/47

(73) Patentinhaber: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Road Town, Tortola (VG)

(72) Erfinder:
• **Siggelkow, Bettina**
60327 Frankfurt (DE)
• **Neuhaus, Ulrike**
46147 Oberhausen (DE)
• **Kupetz, Markus**
46539 Dinslaken (DE)

• **Nagel, Waltraud**
46147 Oberhausen (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Patent & License Management Chemicals
Industriepark Höchst, G 860
65926 Frankfurt am Main (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 526 167 EP-A1- 0 926 168

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 857 529 B1

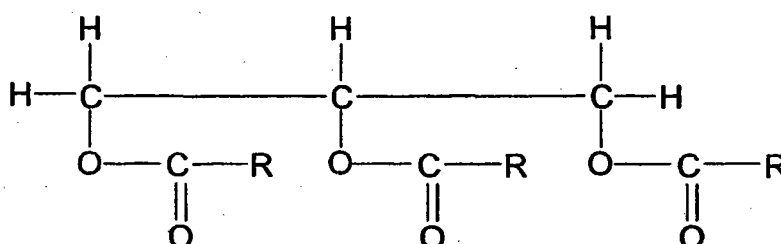
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, seine Verwendung als Kaltfließverbesserer für pflanzliche oder tierische Brennstofföle und entsprechend additivierte Brennstofföle.

[0002] Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die Umwelt beeinträchtigende Konsequenzen des Verbrauchs fossiler und mineralischer Brennstoffe steigt das Interesse an alternativen, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Energiequellen. Dazu gehören insbesondere native Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Diese sind in der Regel Triglyceride von Fettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen, die einen den herkömmlichen Brennstoffen vergleichbaren Heizwert haben, aber gleichzeitig als weniger schädlich für die Umwelt angesehen werden. Biokraftstoffe, d.h. von tierischem oder pflanzlichem Material abgeleitete Kraftstoffe werden aus erneuerbaren Quellen erhalten und erzeugen bei der Verbrennung somit nur soviel CO_2 , wie vorher in Biomasse umgewandelt wurde. Es ist berichtet worden, dass bei der Verbrennung weniger Kohlendioxid als durch äquivalente Mengen an Erdödestillatbrennstoff, z.B. Dieselmotorkraftstoff, gebildet wird und dass sehr wenig Schwefeldioxid gebildet wird. Zudem sind sie biologisch abbaubar.

[0003] Aus tierischem oder pflanzlichem Material erhaltene Öle sind hauptsächlich Stoffwechselprodukte, die Triglyceride von Monocarbonsäuren umfassen und im Allgemeinen der Formel



entsprechen, in der R ein aliphatischer Rest mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, der gesättigt oder ungesättigt sein kann.

[0004] Im Allgemeinen enthalten solche Öle Glyceride von einer Reihe von Säuren, deren Anzahl und Sorte mit der Quelle des Öls variiert, und sie können zusätzlich Phosphoglyceride enthalten. Solche Öle können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren erhalten werden.

[0005] Auf Grund der teilweise unbefriedigenden physikalischen Eigenschaften der Triglyceride ist die Technik dazu übergegangen, die natürlich vorkommenden Triglyceride in Fettsäureester niedriger Alkohole wie Methanol oder Ethanol zu überführen.

[0006] Als Hindernis bei der Verwendung von Triglyceriden wie auch von Fettsäureestern niedriger einwertiger Alkohole als Dieselmotorkraftstoffersatz alleine oder im Gemisch mit Dieselmotorkraftstoff hat sich deren Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen erwiesen. Ursache dafür ist die hohe Einheitlichkeit dieser Öle im Vergleich zu Mineralölmitteldestillaten. So weist z.B. Rapsölsäuremethylester (RME) einen Cold Filter Plugging Point (CFPP) von -14°C auf. Mit den Additiven des Standes der Technik ist es bisher nicht möglich, einen für die Verwendung als Winterdiesel in Mitteleuropa geforderten CFPP-Wert von -20°C sowie für spezielle Anwendungen von -22°C und darunter sicher einzustellen. Verschärft wird dieses Problem beim Einsatz von Ölen, die größere Mengen gesättigter Fettsäureester enthalten, wie sie in zum Beispiel in Sonnenblumenölmethylester, Altfettmethylester (AME) oder Soyaölmethylester enthalten sind.

[0007] EP-A-0 665 873 offenbart eine Brennstoffölszusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a) ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein Kammpolymer oder (c) eine polare Stickstoffverbindung oder (d) eine Verbindung, in der mindestens eine im wesentlichen lineare Alkylgruppe mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen mit einem nicht polymeren organischen Rest verbunden ist, um mindestens eine lineare Kette von Atomen zu liefern, die die Kohlenstoffatome der Alkylgruppen und ein oder mehrere nicht endständige Sauerstoffatome einschließt, oder (e) eine oder mehrere der Komponenten (a), (b), (c) und (d) umfasst.

[0008] EP-A-0 629 231 offenbart eine Zusammensetzung, die einen größeren Anteil Öl, das im wesentlichen aus Alkylestern von Fettsäuren besteht, die sich von pflanzlichen oder tierischen Ölen oder beiden ableiten, gemischt mit einem geringen Anteil Mineralölkaltfließverbesserer umfasst, der ein oder mehrere der folgenden:

- (I) Kammpolymer, das Copolymer von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure und einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, wobei das Copolymer verestert sein kann, oder Polymer oder Copolymer von α -Olefin, oder Fumarat- oder Itaconatpolymer oder -copolymer ist,
- (II) Polyoxyalkylen-ester, -ester/ether oder eine Mischung derselben,
- (III) Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer,

- (IV) polarer, organischer, stickstoffhaltiger Paraffinkristallwachstumshemmstoff,
- (V) Kohlenwasserstoffpolymer,
- (VI) Schwefelcarboxyverbindungen und
- (VII) mit Kohlenwasserstoffresten versehenes aromatisches Stockpunktsenkungsmittel

umfasst, mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzung keine Mischungen von polymeren Estern oder Copolymeren von Estern von Acryl- und/oder Methacrylsäure umfasst, die von Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

[0009] EP-A-0 543 356 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen mit verbessertem Tieftemperaturverhalten zum Einsatz als Kraftstoffe oder Schmiermittel, ausgehend von den Estern der aus natürlichen Vorkommen erhaltenen langkettigen Fettsäuren mit einwertigen C₁-C₆-Alkoholen (FAE) dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) an sich bekannte, zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens von Mineralölen verwendete Additive PPD ("Pour Point Depressant") in Mengen von 0,0001 bis 10 Gew.-% bezogen auf die langkettigen Fettsäureester FAE zusetzt und
- b) auf eine Temperatur unterhalb des Cold Filter Plugging Point der nichtadditvierten, langkettigen Fettsäureester FAE abkühlt und
- c) die entstehenden Niederschläge (FAN) abtrennt.

[0010] DE-A-40 40 317 offenbart Mischungen von Fettsäureniedrigalkylestern mit verbesserter Kältestabilität enthaltend

- a) 58 bis 95 Gew.-% mindestens eines Esters im Iodzahlbereich 50 bis 150, der sich von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und niederen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ableitet,
- b) 4 bis 40 Gew.-% mindestens eines Esters von Fettsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und niederen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
- c) 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines polymeren Esters.

[0011] EP-A-0 153 176 offenbart die Verwendung von Polymeren auf Basis ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäure-di-Alkylester mit mittleren Alkylkettenlängen von 12 bis 14 als Kaltfließverbesserer für bestimmte Erdöldestillatbrennstofföle. Als geeignete Comonomere werden ungesättigte Ester, insbesondere Vinylacetat, aber auch α -Olefine genannt.

[0012] EP-A-0 153,177 offenbart ein Additivkonzentrat, das eine Kombination aus

- I) einem Copolymer mit mindestens 25 Gew.-% eines n-Alkylesters einer monoethylenisch ungesättigten C₄-C₈-Mono- oder Dicarbonsäure, wobei die durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome in den n-Alkylresten 12 - 14 ist und einem anderen ungesättigten Ester oder einem Olefin enthält, mit
- II) einem anderen Niedertemperaturfließverbesserer für Destillatbrennstofföle umfasst.

[0013] EP-A-1 491 614 offenbart Öle pflanzlicher oder tierischer Herkunft sowie deren Abmischungen mit Erdöldestillatbrennstoffölen, die zur Verbesserung ihrer Tieftemperatureigenschaften ein Ethylen/Vinylester-Copolymer enthalten, welches mindestens 17 mol-% Vinylester enthält, und einen Verzweigungsgrad von 5 oder mehr Alkylverzweigungen pro 100 Methylengruppen aufweist.

[0014] EP-A-1 526 167 offenbart Kaltfließverbesserer für Brennstofföle Pflanzlichen oder tierischen Ursprungs.

[0015] Mit den bekannten Additiven ist es oft nicht möglich, Fettsäureester, insbesondere solche die in der Summe mehr als 7 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten, auf einen für die Verwendung als Winterdiesel im südlichen Mitteleuropa geforderten CFPP von -10°C und im nördlichen Mitteleuropa von -20°C, sowie für spezielle Anwendungen von -22°C und darunter sicher einzustellen. Problematisch bei den bekannten Additiven ist darüber hinaus eine mangelnde Kältewechselbeständigkeit der additvierten Öle, das heißt der eingestellte CFPP-Wert der Öle steigt allmählich an, wenn das Öl längere Zeit bei wechselnden Temperaturen im Bereich seines Cloud Points oder darunter gelagert wird. Außerdem zeigen insbesondere Öle mit einem hohen Gehalt von Palmitin- und Stearinsäuremethylester eine starke Neigung zur Sedimentation bei Lagerung bei tiefen Temperaturen. Aus der Praxis ist bekannt, dass in Laborversuchen auftretende Sedimentationen der additvierten Fettsäureester in der Kälte, trotz erreichtem CFPP, zu Filterverstopfungen im Motor führen kann und somit die Verkehrsfähigkeit des Kraftstoffes nicht gegeben ist.

[0016] Es bestand somit die Aufgabe, Additive zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens von Fettsäureestern, die beispielsweise aus Raps-, Altfett-, Sonnenblumen- und/oder Sojaöl abgeleitet sind und die mindestens 7 Gew.-% Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten, zur Verfügung zu stellen, wobei CFPP-Werte von -10°C bzw. -20 °C und darunter einzustellen sind und der eingestellte CFPP-Wert auch bei längerer Lagerung des Öls im Bereich seines Cloud Points bzw. darunter konstant bleibt. Außerdem sollten diese Additive dazu beitragen, die Sedimentationsneigung dieser

Öle zu verhindern, so dass, auch nach mehrtägiger Lagerung der Fettsäureester, diese homogen und fließfähig bleiben und auch ihr CFPP sich nicht verändert.

[0017] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ein Ethylencopolymere und Kammpolymere enthaltendes Additiv ein ausgezeichneter Fließverbesserer für solche Fettsäureester ist.

[0018] Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv, enthaltend im Gewichtsverhältnis A:B = 10:1 bis 1:10

A) ein Copolymer aus Ethylen und 13 bis 17 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest und einer Schmelzviskosität V₁₄₀ von höchstens 80 mPas, und

B) ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen, über eine Amid- und/oder Imidgruppe gebundenen, C₈-C₁₆-Alkylrest trägt,

worin der Parameter Q

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

worin

w₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n₁ in den Alkylresten von Monomer 1,

w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n₂ in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,

n₁ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

n₂ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,

i die Laufvariable für die Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und

j die Laufvariable für die Kettenlängen in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2 sind,

[0019] Werte von 23 bis 27 annimmt.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und das oben definierte Additiv.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Additivs zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, indem man Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs das oben definierte Additiv zusetzt.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nimmt Q Werte von 24 bis 26 an.

[0024] Unter Kettenlänge von Olefinen wird hier die Kettenlänge des monomeren Olefins abzüglich der beiden olefinisch gebundenen C-Atome verstanden. Bei Olefinen mit nicht endständigen Doppelbindungen, wie z.B. Olefinen mit Vinylidengruppierung, ist die Kettenlänge gleich der Gesamtkettenlänge des Olefins, abzüglich der beiden olefinisch gebundenen Kohlenstoffatome.

[0025] Betrachtet man nicht die monomeren Olefine, sondern die aus den Olefinen B1) und den Dicarbonsäureamiden/imiden B2) gebildeten Polymere, so ist die Kettenlänge die Länge der Alkylreste, die - durch das Olefin in das Polymer eingebracht - vom Polymerrückgrat abgehen.

[0026] Als Ethylen-Copolymere A) eignen sich vorzugsweise solche, die 13 bis 17 Mol-% eines oder mehrerer Vinyl- und/oder (Meth)acrylester und 83 bis 87 Gew.-% Ethylen enthalten. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Copolymere mit 15 bis 17 Mol-% mindestens eines Vinylesters. Geeignete Vinylester leiten sich von Fettsäuren mit linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen ab. Bevorzugte Ethylen-Copolymere weisen eine Schmelzviskosität V₁₄₀ von mindestens 5, vorzugsweise 10 bis 80, insbesondere 20 bis 60 mPas auf.

[0027] Beispiele für geeignete Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Vinyllaurat und Vinylstearat sowie auf verzweigten Fettsäuren basierende Ester des Vinylalkohols wie Vinyl-iso-butyrat, Pivalinsäurevinylester, Vinyl-2-ethylhexanoat, iso-Nonansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und Neoundecansäurevinylester. Als Comonomere ebenfalls geeignet sind Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und isoButyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat. Geeignet sind auch Mischungen aus zwei, drei, vier oder auch mehreren dieser Comonomere.

[0028] Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 13 bis 17 Mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 Mol-% Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen, wie beispielsweise Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

[0029] Die Copolymere A haben bevorzugt gewichtsmittlere Molekulargewichte M_w , gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF von 1000 bis 10000, insbesondere 1500 bis 5000 g/mol. Ihre mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (400 MHz mit CDCl_3 als Lösungsmittel) bestimmten Verzweigungsgrade sind vorzugsweise kleiner als 6, insbesondere kleiner als 5 $\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$ -Gruppen. Die Methylgruppen stammen aus den Kurz- und Langkettenverzweigungen, und nicht aus einpolymerisierten Comonomeren.

[0030] Die Copolymere A sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt wird die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von 50 bis 400 MPa, bevorzugt 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 100 bis 300°C, bevorzugt 150 bis 250°C durchgeführt. In einer besonders bevorzugten Herstellungsverfahren erfolgt die Polymerisation in einem Mehrzonenreaktor, wobei die Temperaturdifferenz zwischen den Peroxidosierungen entlang des Rohrreaktors möglichst niedrig gehalten wird, d.h. < 50°C, bevorzugt < 30°C, insbesondere < 15°C. Bevorzugt differieren die Temperaturmaxima in den einzelnen Reaktionszonen dabei um weniger als 30°C, besonders bevorzugt um weniger als 20°C und speziell um weniger als 10°C.

[0031] Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch, eingesetzt.

Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die im Wesentlichen lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Bevorzugte Moderatoren sind beispielsweise Wasserstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan oder Propen, Aldehyde wie beispielsweise Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder iso-Butyraldehyd, Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Alkohole wie beispielsweise Butanol. Die Comonomeren wie auch die Moderatoren können dabei sowohl gemeinsam mit Ethylen als auch getrennt über Seitenströme in den Reaktor dosiert werden. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738 und EP-A-0 922 716).

[0032] Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10 - 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen;

die aus DE-A-34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;

die in EP-A-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymere;

die aus EP-A-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisat und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer;

die in EP-A-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;

die in EP-A-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/iso-Butylvinylether-Terpolymere;

die aus EP-A-0 493 769 bekannten Ethylen/Vinylacetat/Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10 - 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 - 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;

die in EP-A-0 778 875 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, einem ersten Vinylester mit bis zu 4 C-Atomen und einem zweiten Vinylester, der sich von einer verzweigten Carbonsäure mit bis zu 7 C-Atomen oder einer verzweigten, aber nicht tertiären Carbonsäure mit 8 bis 15 C-Atomen ableitet;

die in DE-A-196 20 118 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1;

die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en;

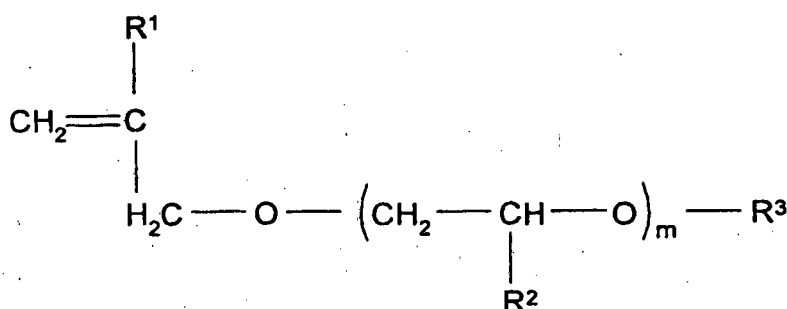
die in EP-A-0 926 168 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen und wenigstens einem olefinisch ungesättigten Comonomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

[0033] Bevorzugt werden Mischungen gleicher oder verschiedener Ethylencopolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen. Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Ethylencopolymere liegt dabei bevorzugt zwischen 20:1 und 1:20, bevorzugt 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:5.

[0034] Die Copolymere B leiten sich von den Amiden und Imiden von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren ab. Bevorzugt als Dicarbonsäuren sind Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Als Comonomere sind Monoolefine B1 mit 10 bis 20, insbesondere mit 12 bis 18 C-Atomen besonders geeignet. Diese sind bevorzugt linear, und die Doppelbindung ist vorzugsweise endständig, wie beispielsweise bei Dodecen, Tridecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Heptadecen und Octadecen. Das molare Verhältnis von Dicarbonsäureamid/imid zu Olefin bzw. Olefinen im Polymer ist bevorzugt im Bereich 1: 1,5 bis 1,5:1, speziell ist es equimolar.

[0035] In untergeordneten Mengen von bis zu 20 Mol-%, bevorzugt < 10 Mol-%, speziell < 5 Mol-% können auch weitere Comonomere im Copolymer B enthalten sein, die mit ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureamiden/imiden und den genannten Olefinen copolymerisierbar sind, wie z.B. Olefine mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Allylpolyglykoether, C₁-C₃₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten oder C₁-C₂₀-Alkylvinylether. Des gleichen werden in untergeordneten Mengen Poly(isobutylene) mit Molekulargewichten von bis zu 5.000 g/mol eingesetzt, wobei hochreaktive Varianten mit hohem Anteil an endständigen Vinylidengruppen bevorzugt sind. Diese weiteren Comonomere werden bei der Berechnung des für die Wirksamkeit entscheidenden Parameters Q nicht berücksichtigt.

[0036] Allylpolyglykoether entsprechen der allgemeinen Formel



worin

- R¹ Wasserstoff oder Methyl,
R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
m eine Zahl von 1 bis 100,
R³ C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₈-Aryl oder -C(O)-R⁴,
R⁴ C₁-C₄₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₈-Aryl, bedeuten.

[0037] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere B) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 220°C, insbesondere 100 bis 190°C. Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die lösemittelfreie Massepolymerisation, es ist jedoch auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart aprotischer Lösemittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder von höhersiedenden aromatischen, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen wie Kerosin oder Solvent Naphtha durchzuführen. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in wenig moderierenden, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln. Der Lösemittelanteil im Polymerisationsgemisch liegt im Allgemeinen zwischen 10 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 35 und 60 Gew.-%. Bei der Lösungspolymerisation kann die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des Lösemittels oder durch Arbeiten unter Unter- oder Überdruck besonders einfach eingestellt werden.

[0038] Die mittlere Molekülmasse M_w der erfindungsgemäßen Copolymere B beträgt im allgemeinen zwischen 1.200 und 200.000 g/mol, insbesondere zwischen 2.000 und 100.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF. Erfindungsgemäße Copolymere B müssen in praxisrelevanten Dosiermengen öllöslich sein, das heißt sie müssen sich in dem zu additivierenden Öl bei 50°C rückstandsfrei lösen.

[0039] Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide und Peroxide wie z.B. Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, sowie Azoverbindungen wie z.B. 2,2'-Azo-bis(2methylpropanonitril) oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt.

[0040] Die Copolymere können entweder durch Umsetzung von Malein-, Fumar- und/oder Itaconsäure bzw. deren Anhydriden mit dem entsprechenden Amin und anschließende Copolymerisation oder durch Copolymerisation von Olefin bzw. Olefinen mit mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Derivat wie beispielsweise Itacon- und/oder Maleinsäureanhydrid und anschließende Umsetzung mit Aminen hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Copolymerisation mit Anhydriden durchgeführt und das entstandene Copolymer nach der Herstellung in ein Amid und/oder ein Imid überführt.

[0041] Die Umsetzung mit Aminen erfolgt in beiden Fällen beispielsweise durch Umsetzung mit 0,8 bis 2,5 mol Amin pro mol Anhydrid, bevorzugt mit 1,0 bis 2,0 mol Amin pro mol Anhydrid bei 50 bis 300°C. Bei Einsatz von ca. 1 mol Amin pro mol Anhydrid entstehen bei Reaktionstemperaturen von ca. 50 bis 100°C bevorzugt Halbamide, die zusätzlich eine Carboxylgruppe pro Amidgruppe tragen. Bei höheren Reaktionstemperaturen von ca. 100 bis 250°C entstehen aus primären Aminen unter Wasserabspaltung bevorzugt Imide. Bei Einsatz größerer Mengen Amin, bevorzugt 2 Mol Amin pro Mol Anhydrid entstehen bei ca. 50 bis 200°C Amid-Ammoniumsalze und bei höheren Temperaturen von beispielsweise 100 - 300°C, bevorzugt 120 - 250°C Diamide. Das Reaktionswasser kann dabei mittels eines Inertgasstroms abdestilliert oder in Gegenwart eines organischen Lösemittels mittels azeotroper Destillation ausgetragen werden. Bevorzugt werden dazu 20-80, insbesondere 30-70, speziell 35-55 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels eingesetzt. Als Halbamide werden hier (50 %ig in Lösemittel eingestellte) Copolymere mit Säurezahlen von 30 - 70 mg KOH/g, bevorzugt von 40 - 60 mg KOH/g betrachtet. Entsprechende Copolymere mit Säurezahlen von weniger als 40, speziell weniger als 30 mg KOH/g werden als Diamide bzw. Imide betrachtet. Besonders bevorzugt sind Halbamide und Diamide.

[0042] Geeignete Amine sind primäre und sekundäre Amine mit einem oder zwei C_8 - C_{16} -Alkylresten. Sie können eine, zwei oder drei Aminogruppen tragen, die über Alkylreste mit zwei oder drei C-Atomen verknüpft sind. Bevorzugt sind Monoamine. Insbesondere tragen sie lineare Alkylreste, sie können jedoch auch untergeordnete Mengen, z. B. bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und speziell bis zu 10 Gew.-% (in 1- oder 2-Position) verzweigte Amine enthalten. Kürzerwie auch längerkettige Amine können eingesetzt werden, doch liegt ihr Anteil bevorzugt unter 20 mol-% und speziell unter 10 mol-% wie beispielsweise zwischen 1 und 5 mol-% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Amine.

[0043] Besonders bevorzugt als primäre Amine sind Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen.

[0044] Bevorzugte sekundäre Amine sind Dioctylamin, Dinonylamin, Didecylamin, Didodecylamin, Ditetradecylamin, Dihexadecylamin, sowie Amine mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen wie beispielsweise N-Octyl-N-decylamin, N-Decyl-N-dodecylamin, N-Decyl-N-tetradecylamin, N-Decyl-N-hexadecylamin, N-Dodecyl-N-tetradecylamin, N-Dodecyl-N-hexadecylamin, N-Tetradecyl-N-hexadecylamin. Auch sekundäre Amine, die neben einem C_8 - C_{16} -Alkylrest kürzere Seitenketten mit 1 bis 5 C-Atomen wie beispielsweise Methyl- oder Ethylgruppen tragen, sind erfindungsgemäß geeignet. Bei sekundären Aminen wird für die Berechnung des Parameters Q als Alkylkettenlänge n der Mittelwert der Alkylkettenlängen von C_8 bis C_{16} berücksichtigt. Kürzere wie längere Alkylreste, sofern anwesend, werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da sie nicht zur Wirksamkeit der Additive beitragen.

[0045] Besonders bevorzugte Copolymere B enthalten Halbamide und Diamide primärer Monoamine als Monomer 2.

[0046] Durch Einsatz von Mischungen verschiedener Olefine bei der Polymerisation und Mischungen verschiedener Amine bei der Amidierung bzw. Imidierung kann die Wirksamkeit weiter auf spezielle Fettsäureesterzusammensetzungen angepasst werden.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Additive neben den Bestandteilen A und B noch Polymere und Copolymere auf Basis von C_{10} - C_{24} -Alkylacrylaten oder -methacrylaten enthalten (Bestandteil C). Diese Poly(alkylacrylate) und -methacrylate weisen Molekulargewichte M_w von 800 bis 1.000.000 g/mol auf, und leiten sich vorzugsweise von Capryl-, Caprin-, Undecyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl-, Palmitoleyl-, Stearylalkohol oder deren Mischungen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Behenylalkohol ab.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen verschiedener Copolymere B eingesetzt, wobei der Mittelwert (Gewichtsmittel) der Parameter Q der Mischungskomponenten Werte von 23 bis 27 und bevorzugt Werte

von 24 bis 26 annimmt.

[0049] Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additivbestandteile A und B beträgt (in Gewichtsteilen) 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:5. Der Anteil der Komponente C an den Formulierungen aus A, B und C kann bis zu 40 Gew.-% betragen; bevorzugt ist er weniger als 20 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A, B und C.

[0050] Die erfindungsgemäßen Additive werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% und speziell 0,01 bis 0,6 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst bzw. dispergiert in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z. B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan, Benzinfraktionen, Kerosin, Naphtha, Diesel, Heizöl, Isoparaffine oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, [®]Hydrosol A 200 N, [®]Shellsol A 150 ND, [®]Caromax 20 LN, [®]Shellsol AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 150 ND, [®]Solvesso 200, [®]Exxsol-, [®]Isopar- und [®]Shellsol D-Typen eingesetzt werden. Bevorzugt sind sie in Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs auf Basis von Fettsäurealkylestern gelöst. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 1 - 80 %, speziell 10 - 70 %, insbesondere 25 - 60 % Lösemittel.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Brennstofföl, das häufig auch als "Biodiesel" oder "Biokraftstoff" bezeichnet wird, um Fettsäurealkylester aus Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Gewöhnlich enthält ein größerer Teil der Fettsäuren ein, zwei oder drei Doppelbindungen.

[0052] Beispiele für Öle, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und in denen das erfindungsgemäße Additiv verwendet werden kann, sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl, Fischöle und gebrauchte Speiseöle. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich von Weizen, Jute, Sesam, Scheabaumnuß, Arachisöl und Leinöl ableiten. Die auch als Biodiesel bezeichneten Fettsäurealkylester können aus diesen Ölen nach im Stand der Technik bekannten Verfahren abgeleitet werden. Rapsöl, das eine Mischung von mit Glycerin partiell veresterten Fettsäuren ist, ist bevorzugt, da es in großen Mengen erhältlich ist und in einfacher Weise durch Auspressen von Rapsamen erhältlich ist. Des Weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Altfett, Palmöl, Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0053] Besonders geeignet als Biokraftstoffe sind niedrige Alkylester von Fettsäuren. Hier kommen beispielsweise handelsübliche Mischungen der Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure in Betracht, die bevorzugt eine Iodzahl von 50 bis 150, insbesondere 90 bis 125 haben. Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind solche, die hauptsächlich, d. h. zu mindestens 50 Gew.-%, Methylester von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten. Die bevorzugten niedrigeren Alkylester von Fettsäuren sind die Methylester von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

[0054] Handelsübliche Mischungen der genannten Art werden beispielsweise durch Spaltung und Veresterung bzw. durch Umesterung von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen mit niedrigen aliphatischen Alkoholen erhalten. Des gleichen sind auch gebrauchte Speiseöle als Ausgangsprodukte geeignet. Zur Herstellung von niedrigeren Alkylestern von Fettsäuren ist es vorteilhaft, von Fetten und Ölen mit hoher Iodzahl auszugehen, wie beispielsweise Sonnenblumenöl, Rapsöl, Korianderöl, Castoröl (Ricinusöl), Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Erdnussöl oder Rindertalg. Niedrigere Alkylester von Fettsäuren auf Basis einer neuen Rapsölsorte, deren Fettsäurekomponente zu mehr als 80 Gew.-% von ungesättigten Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, sind bevorzugt.

[0055] Somit ist ein Biokraftstoff ein Öl, das aus pflanzlichem oder tierischem Material oder beidem erhalten wird oder ein Derivat derselben, welches als Kraftstoff und insbesondere als Diesel oder Heizöl verwendet werden kann. Obwohl viele der obigen Öle als Biokraftstoffe verwendet werden können, sind zum einen Pflanzenölderivate bevorzugt, wobei besonders bevorzugte Biokraftstoffe Alkylesterderivate von Rapsöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl oder Palmöl sind, wobei Rapsölsäuremethylester, Sonnenblumenölsäuremethylester, Palmölsäuremethylester und Sojaölsäuremethylester ganz besonders bevorzugt sind. Auf Grund der hohen Nachfrage nach Biokraftstoffen, weichen immer mehr Hersteller von Fettsäuremethylestern auf andere Rohstoffquellen mit höherer Verfügbarkeit aus. Besonders zu erwähnen ist hier Altfettöl, welches als Altfettölmethylester als Biodiesel alleine oder in Abmischung mit anderen Fettsäuremethylestern, wie z.B. Rapsölsäuremethylester, Sonnenblumenölsäuremethylester, Palmölsäuremethylester und Sojaölsäuremethylester verwendet wird. Außerdem sind Mischungen aus Rapsölmethylester mit Sojaölmethylester oder Rapsölmethylester mit einer Mischung aus Sojaölmethylester und Palmölmethylester besonders zu erwähnen.

[0056] Das Additiv kann dem zu additivierenden Öl gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren eingebracht werden. Wenn mehr als eine Additivkomponente oder Coadditivkomponente verwendet werden soll, können solche Komponenten zusammen oder separat in beliebiger Kombination in das Öl eingebracht werden.

[0057] Mit den erfindungsgemäßen Additiven lässt sich der CFPP-Wert von Biodiesel auf Werte von -10°C und unter -20°C und zum Teil auf Werte von unter -25°C einstellen, wie sie für die Vermarktung für einen Einsatz insbesondere

im Winter gefordert werden. Des gleichen wird der Pour Point von Biodiesel durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Additive herabgesetzt. Die erfindungsgemäßen Additive sind besonders vorteilhaft in problematischen Ölen, die einen hohen Anteil an Estern der gesättigten Fettsäuren Palmitinsäure und Stearinsäure von mehr als 7 Gew.-% wie sie beispielsweise in Fettsäuremethylestern aus Altfettöl, Sonnenblumen und Soja enthalten sind. Es gelingt mit den erfindungsgemäßen Additiven somit auch, Mischungen aus Rapsölsäuremethylester und/ oder Altfettölmethylester und/oder Sonnenblumen- und/oder Sojaölfettsäuremethylester auf CFPP-Werte von -10°C bzw. -20°C und darunter einzustellen. Es gelingt mit den erfindungsgemäßen Additiven somit auch, Altfettölmethylester oder Sonnenblumen- oder Sojaölfettsäuremethylester auf CFPP-Werte von -10°C bzw. -20°C und darunter einzustellen. Darüber hinaus haben die so additivierten Öle eine gute Kältewechselstabilität, das heißt der CFPP-Wert bleibt auch bei Lagerung unter winterlichen Bedingungen konstant und neigen bei konstanten tiefen Temperaturen (z. B. -10°C oder -22°C) nicht zur Sedimentation.

[0058] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispargierung bewirken (Paraffindispargatoren) sowie öllösliche Amphiphile.

[0059] Die erfindungsgemäßen Additive können in Mischung mit Paraffindispargatoren eingesetzt werden. Paraffindispargatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispargatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z. B. Aminsäuren und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispargatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 20 bis 44 C-Atomen, insbesondere Dicosamin, Ditalgfettamin, Distearylamin und Dibehenylamin mit Carbonsäuren und deren Derivaten. Besonders bewährt haben sich Paraffindispargatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Des gleichen sind Amide und Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure mit sekundären Aminen als Paraffindispargatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere Paraffindispargatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177) und die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

[0060] Das Mischverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispargatoren beträgt 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0061] Die mit dem erfindungsgemäßen Additiv behandelten Öle können auch aus Erdöl gewonnenen Mitteldestillaten zugesetzt werden. Die so erhaltenen Mischungen aus Biokraftstoff und Mitteldestillat können ihrerseits mit Kälteadditiven wie Fließverbesserer oder Wachsdispargatoren, sowie Performance Packages versetzt werden.

[0062] Das Mischungsverhältnis zwischen Biokraftstoff und Mitteldestillaten kann zwischen 1:99 und 99:1 liegen. Besonders bevorzugt sind Mischungsverhältnisse von Biobrennstoff:Mitteldestillat = 3:97 bis 30:70.

[0063] Als Mitteldestillat bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C sieden, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Vorzugsweise werden solche Mitteldestillate verwendet, die 0,05 Gew.-% Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im Allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um solche Mitteldestillate, die 95 %-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Auch synthetische Treibstoffe, wie sie zum Beispiel nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren zugänglich sind, sind als Mitteldestillate geeignet.

[0064] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispargatoren, Entschäumen, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

[0065]

Tabelle 1 Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere

Beispiel	Comonomer(e)	V ₁₄₀	CH ₃ /100 CH ₂	Gehalt an Vinylester
A1 (V)	Ethylen / VAC / Neodecansäurevinylester	110 mPas	4,2	13,3 mol%
A2	Ethylen/VAC	35 mPas	3,9	16,6 mol%
A3 (V)	Ethylen / VAC	154 mPas	3,0	16,7 mol%
A4 (V)	Ethylen / VAC	125 mPas	3,0	13,8 mol%

VAC = Essigsäurevinylester
 Der Vinylestergehalt wurde mittels Pyrolyse und anschließender Titration bestimmt.
 Die Viskosität (V₁₄₀) wurde mit einem Haake Reostress 600 Viskosimeter gemessen.
 Der Verzweigungsgrad (CH₃/100CH₂) wurde an einem ¹H-NMR-Gerät mit 400 MHz in CDCl₃ gemessen, und mittels Integration der einzelnen Signale errechnet.

Tabelle 2 Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere

Beispiel	Comonomere	Amin	Q	Säurezahl [mg KOH/g]
B1	MSA-co-C _{14/16} -α-Olefin (1:0,5:0,5)	C ₁₂ Amin	25	2
B2	MSA-co-C _{14/16} -α-Olefin (1:0,5:0,5)	C ₁₄ Amin	25,0	57

Tabelle 3 Acrylate

C1	Poly(octadecylacrylat), K-Wert 32
C2	Poly(behenylacrylat), K-Wert 18

Tabelle 4 Charakterisierung der Testöle

Öl - Nr.:	CFPP [°C]	Zusammensetzung
E1	-8	SoyaMe / RME 30:70
E2	-7	RME / PME 85:15
E3	-11	RME / AME 60:40
E4	-10	RME / AME 50:50
E5	-8	RME / AME 40:60
E6	-8	RME / AME 45:55

SoyaME = Soyamethylester
 RME = Rapsölmethylester
 PME = Palmölmethylester
 AME = Altfettmethylester

Tabelle 5 Methylesterverteilung der Testöle

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
C16:0	6,53	6,21	6,74	7,33	8,13	7,76
C18:0	1,19	2,36	2,71	2,97	3,32	3,16
C18:1	45,19	48,73	52,56	50,84	45,36	46,77
C18:2	36,33	28,77	26,45	28,17	32,27	31,00

EP 1 857 529 B1

(fortgesetzt)

	E1	E2	E3	E4	E5	E6
C18:3	8,37	9,18	6,36	5,49	5,45	5,89
C20:1/2/3	0,79	1,25	1,14	1,04	0,97	1,03
C20:0	0,39	0,57	0,58	0,56	0,53	0,57
C22:0	0,15	0,39	0,48	0,51	0,50	0,49

[0066] In den folgenden Tabellen ist das Mischungsverhältnis nach Gewicht der Additive A, B und C wie A:B = 4:1, oder, wenn C in den Mischungen vorhanden ist, A:B:C = 4:1:0,2. Die Gesamtmenge an Additiv geht aus dem Tabellenkopf hervor.

Tabelle 6 CFPP - Austestung in Testöl E1

Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	2000 ppm	3000 ppm	4000 ppm
1	B1	A2	-	-18	-22	-20
2 (V)	B1	A1	-	-12	-16	-10
3	B1	A2	C3	-18	-21	-21

Tabelle 7 CFPP - Austestung in Testöl E2

Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	2000 ppm	3000 ppm	4000 ppm
4 (V)	B1	A4	-	-6	-10	-10
5	B1	A2	C1	-8	-10	-11

Tabelle 8 CFPP - Austestung in Testöl E3

Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	2000 ppm	3000 ppm
6	B1	A2	-	-20	-23
7 (V)	B1	A4	-	-17	-19

Tabelle 9 CFPP - Austestung in Testöl E4

Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	2000 ppm	3000 ppm
8	B1	A2	-	-17	-22
9 (V)	B2	A3	--	-14	-17

Tabelle 10 CFPP - Austestung in Testöl E5

Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	2000 ppm	3000 ppm
10	B1	A2	-	-13	-18
11	B1	A2	C2	-13	-18
12 (V)	B1	A3	--	-11	-13

Tabelle 11 CFPP - Austestung in Testöl E6

Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	4000 ppm
13	B1	A2	-	-19
14	B1	A2	C2	-19
15 (V)	B1	A3	--	-16

Patentansprüche

1. Brennstofföladditiv, enthaltend im Gewichtsverhältnis A:B = 10:1 bis 1:10

A) ein Copolymer aus Ethylen und 13 bis 17 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest und einer Schmelzviskosität V₁₄₀ von höchstens 80 mPas, und

B) ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen, über eine Amid- und/oder Imidgruppe gebundenen, C₈-C₁₆-Alkylrest trägt, worin der Parameter Q

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

worin

W₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n₁ in den Alkylresten von Monomer 1,

W₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n₂ in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,

n₁ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

n₂ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,

i die Laufvariable für die Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und

j die Laufvariable für die Kettenlängen in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2 sind,

Werte von 23 bis 27 annimmt.

2. Brennstofföladditiv nach Anspruch 1, worin Q Werte von 24 bis 26 annimmt.

3. Brennstofföladditiv nach Anspruch 1 und/oder 2, worin Bestandteil A) 15 bis 17 mol-% mindestens eines Vinylesters umfasst.

4. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin Bestandteil A) 0,5 bis 10 mol-% Olefine mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen umfasst.

5. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der Verzweigungsgrad des Bestandteils A) kleiner als 6 CH₃/100 CH₂-Gruppen, bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, ist.

6. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Olefine die Bestandteil B1) bilden, α-Olefine sind.

7. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin das molare Verhältnis der Comonomere B1) zu den Comonomeren B2) im Copolymer B) zwischen 1,5:1 und 1:1,5 liegt.

8. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin das Copolymer B neben den Como-

nomeren B1) und B2) noch bis zu 20 mol% weiterer, von B1) und B2) verschiedenen Comonomeren, ausgewählt aus Olefinen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Allylpolyglykolethern, C₁-C₃₀-Alkyl(meth)-acrylaten, Vinylaromaten oder C₁-C₂₀-Alkylvinylethern, sowie Polyisobutenen mit Molekulargewichten von bis zu 5.000 g/mol.

9. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin der Bestandteil A) eine Schmelzviskosität V₁₄₀ von 5 bis 80 mPas aufweist.
10. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin der Bestandteil A) ein Molekulargewicht von 1000 bis 10.000 g/mol aufweist.
11. Brennstofföladditiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin der Bestandteil B) ein Molekulargewicht von 1200 bis 200.000 g/mol aufweist.
12. Brennstoffölszusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und ein Brennstofföladditiv gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.
13. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 12, worin das Brennstofföl eine Mischung von Fettsäureestern von C₁- bis C₄-Alkoholen umfasst.
14. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 13, worin die Fettsäureester Stearinsäuremethylester und Palmitinsäuremethylester in einem Anteil von mindestens 7 Gew.-% umfassen.
15. Verwendung eines Brennstofföladditivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Verbesserung des Kälteverhaltens von Brennstoffölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs.

Claims

1. A fuel oil additive comprising, in an A:B weight ratio = 10:1 to 1:10,

A) a copolymer of ethylene and from 13 to 17 mol% of at least one acrylic ester or vinyl ester having a C₁-C₁₈-alkyl radical and a melt viscosity V₁₄₀ of not more than 80 mPas, and
 B) a comb polymer comprising structural units formed from
 B1) at least one olefin as monomer 1, which bears at least one C₈-C₁₈-alkyl radical on the olefinic double bond, and
 B2) at least one ethylenically unsaturated dicarboxylic acid as monomer 2, which bears at least one C₈-C₁₆-alkyl radical bonded via an amide and/or imide group, in which the parameter Q

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

in which

W₁ is the molar proportion of the individual chain lengths n₁ in the alkyl radicals of monomer 1,
 w₂ is the molar proportion of the individual chain lengths n₂ in the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2,
 n₁ are the individual chain lengths in the alkyl radicals of monomer 1,
 n₂ are the individual chain lengths in the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2,
 i is the serial variable for the chain lengths in the alkyl radicals of monomer 1, and
 j is the serial variable for the chain lengths in the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2

assumes values of from 23 to 27.

2. The fuel oil additive as claimed in claim 1, wherein Q assumes values of from 24 to 26.

3. The fuel oil additive as claimed in claim 1 and/or 2, wherein constituent A) comprises from 15 to 17 mol% of at least one vinyl ester.
4. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein constituent A) comprises from 0.5 to 10 mol% of olefins having from 3 to 10 carbon atoms.
5. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the degree of branching of constituent A) is less than 6 CH₃/100 CH₂ groups, determined by means of ¹H NMR spectroscopy.
6. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the olefins which form constituent B1) are α-olefins.
7. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 6, wherein the molar ratio of comonomers B1) to comonomers B2) in copolymer B) is between 1.5:1 and 1:1.5.
8. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein copolymer B, as well as comonomers B1) and B2), also comprises up to 20 mol% of further comonomers other than B1) and B2), selected from olefins having from 2 to 50 carbon atoms, allyl polyglycol ethers, C₁-C₃₀-alkyl (meth)acrylates, vinylaromatics or C₁-C₂₀-alkyl vinyl ethers, and polyisobutenes having molecular weights of up to 5000 g/mol.
9. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein constituent A) has a melt viscosity V₁₄₀ of from 5 to 80 mPas.
10. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein constituent A) has a molecular weight of from 1000 to 10 000 g/mol.
11. The fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 10, in which constituent B) has a molecular weight of from 1200 to 200 000 g/mol.
12. A fuel oil composition comprising a fuel oil of vegetable or animal origin and a fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 11.
13. The fuel oil composition as claimed in claim 12, wherein the fuel oil comprises a mixture of fatty acid esters of C₁- to C₄-alcohols.
14. The fuel oil composition as claimed in claim 13, wherein the fatty acid esters include stearic acid methyl ester and palmitic acid methyl ester in a proportion of at least 7% by weight.
15. The use of a fuel oil additive as claimed in one or more of claims 1 to 11 for improving the cold behavior of fuel oils of vegetable or animal origin.

Revendications

1. Additif pour huile combustible, contenant dans un rapport pondéral A:B = 10:1 à 1:10

A) un copolymère d'éthylène et de 13-17% en mole d'au moins un ester d'acryle ou de vinyle présentant un radical C₁-C₁₈-alkyle et une viscosité de la masse fondue V₁₄₀ d'au plus 80 mPa.s et

B) un polymère en peigne contenant des unités structurales

B1) au moins une oléfine comme monomère 1 qui porte sur la double liaison oléfinique au moins un radical C₈-C₁₈-alkyle, et

B2) au moins un acide dicarboxylique éthyléniquement insaturé comme monomère 2, qui porte au moins un radical C₈-C₁₆-alkyle lié via un groupe amide et/ou imide, dans lequel le paramètre Q

$$Q = \sum_i w_{1i} * n_{1i} + \sum_j w_{2j} * n_{2j}$$

où

w_1 représente la proportion molaire des différentes longueurs de chaîne n_1 dans les radicaux alkyle du monomère 1,

w_2 représente la proportion molaire des différentes longueurs de chaîne n_2 dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

n_1 représente les différentes longueurs de chaîne dans les radicaux alkyle du monomère 1,

n_2 représente les différentes longueurs de chaîne dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

i représente la variable indépendante contrôlée pour les longueurs de chaîne dans les radicaux alkyle du monomère 1, et

j représente la variable indépendante contrôlée pour les longueurs de chaîne dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

présente des valeurs de 23 à 27.

2. Additif pour huile combustible selon la revendication 1, Q présentant des valeurs de 24 à 26.

3. Additif pour huile combustible selon la revendication 1 et/ou 2, le constituant A) comprenant 15 à 17% en mole d'au moins un ester de vinyle.

4. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, le constituant A) comprenant 0,5 à 10% en mole d'oléfines comprenant 3 à 10 atomes de carbone.

5. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, le degré de ramification du constituant A) étant inférieur à 6 $\text{CH}_3/100$ groupes CH_2 , déterminé au moyen de la spectroscopie ^1H -RMN.

6. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, les oléfines qui forment le constituant B1) étant des α -oléfines.

7. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, le rapport molaire des comonomères B1) aux comonomères B2) dans le copolymère B) se situant entre 1,5:1 et 1:1,5.

8. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, le copolymère B contenant, outre les comonomères B1) et B2), encore jusqu'à 20% en mole d'autres comonomères, différents de B1) et de B2), choisis parmi les oléfines comprenant 2 à 50 atomes de carbone, les allylpolyglycoléthers, les (méth)acrylates de C_1 - C_{30} -alkyle, les aromatiques de vinyle ou les C_1 - C_{20} -alkylvinyléthers, ainsi que les polyisobutènes présentant des poids moléculaires de jusqu'à 5000 g/mole.

9. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, le constituant A) présentant une viscosité de masse fondue V_{140} de 5 à 80 mPa.s.

10. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9, le constituant A) présentant un poids moléculaire de 1000 à 10 000 g/mole.

11. Additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 10, le constituant B) présentant un poids moléculaire de 1200 à 200 000 g/mole.

12. Composition d'huile combustible, contenant une huile combustible d'origine végétale ou animale et un additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11.

13. Composition d'huile combustible selon la revendication 12, l'huile combustible comprenant un mélange d'esters

d'acides gras d'alcools en C₁-C₄.

14. Composition d'huile combustible selon la revendication 13, les esters d'acides gras comprenant de l'ester méthylique de l'acide stéarique et de l'ester méthylique de l'acide palmitique en une proportion d'au moins 7% en poids.

15. Utilisation d'un additif pour huile combustible selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 11 pour améliorer la tenue au froid d'huiles combustibles d'origine végétale ou animale.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0665873 A [0007]
- EP 0629231 A [0008]
- EP 0543356 A [0009]
- DE 4040317 A [0010]
- EP 0153176 A [0011]
- EP 0153177 A [0012]
- EP 1491614 A [0013]
- EP 1526167 A [0014]
- EP 0271738 A [0031]
- EP 0922716 A [0031]
- DE 3443475 A [0032]
- EP 0203554 A [0032]
- EP 0254284 A [0032]
- EP 0405270 A [0032]
- EP 0463518 A [0032]
- EP 0493769 A [0032]
- EP 0778875 A [0032]
- DE 19620118 A [0032]
- DE 19620119 A [0032]
- EP 0926168 A [0032]
- US 4211534 A [0059]
- EP 0398101 A [0059]
- EP 0154177 A [0059]
- EP 0413279 B1 [0059]
- EP 0606055 A [0059]