

(19)



(11)

EP 1 526 167 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
30.01.2019 Patentblatt 2019/05

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/18** ^(2006.01)
C10L 1/22 ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
20.05.2015 Patentblatt 2015/21

(21) Anmeldenummer: **04024234.9**

(22) Anmeldetag: **12.10.2004**

(54) **Kaltfliessverbesserer für Brennstofföle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs**

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:
CZ DE FR GB HU NL PL SE SK

(30) Priorität: **25.10.2003 DE 10349851**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.04.2005 Patentblatt 2005/17

(73) Patentinhaber: **Clariant Produkte (Deutschland)
GmbH
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias, Dr.
55296 Harxheim (DE)**
• **Siggelkow, Bettina, Dr.
46145 Oberhausen (DE)**
• **Hess, Martina
45479 Mülheim a. d. Ruhr (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 146 108 EP-A1- 0 100 248
EP-A1- 0 172 758 EP-A2- 0 184 083
WO-A-94/10267 WO-A1-00/32722
WO-A1-01/48122 WO-A1-93/18115
WO-A1-02/090470 FR-A1- 2 592 658
JP-A- S59 126 496 US-A- 2 615 845
US-A- 3 003 858 US-A- 4 121 026
US-A- 4 153 424 US-A- 4 985 048
US-A- 5 254 652 US-A- 5 391 632
US-A- 5 767 190 US-A- 6 106 584
US-A1- 2001 034 968 US-A1- 2003 163 951
US-A1- 2005 126 072 US-A1- 2007 266 620
US-B1- 6 409 778

• **CARBURANTS ET MOTEURS, ÉDITIONS
TECHNIP, 1997**

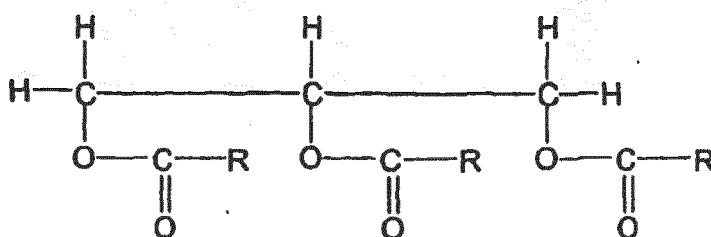
EP 1 526 167 B2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivs als Kaltfließverbesserer für pflanzliche oder tierische Brennstofföle und entsprechend additivierte Brennstofföle.

[0002] Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die Umwelt beeinträchtigenden 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. Dies 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 Menge 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, z.B. Säuren mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, und 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 das 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 der ebenfalls gut zugänglichen Öle von Sonnenblumen und Soja enthalten.

[0007] EP-B-0 665 873 offenbart eine Brennstoffölzusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a) ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein Kampmpolymer 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-B-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) Kampmpolymer, 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-B-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-B-0 153 176 offenbart die Verwendung von Polymeren auf Basis ungesättigter C₄-C₈-Dicarbonsäure-diAlkylester 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.

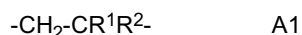
[0012] EP-B-0 153 177 offenbart ein Additivkonzentrat, das eine Kombination aus

- 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-1146108 lehrt: Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Mitteldestillaten, enthaltend 10 bis 95 Gew.-% Copolymere A), 5 bis 90 Gew.-% Copolymere B) und gegebenenfalls 0 bis 70 Gew.-% Copolymere C), die folgenden Formeln entsprechen

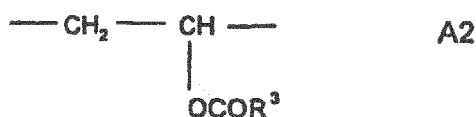
A) Copolymere aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

A1) 85 bis 97 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

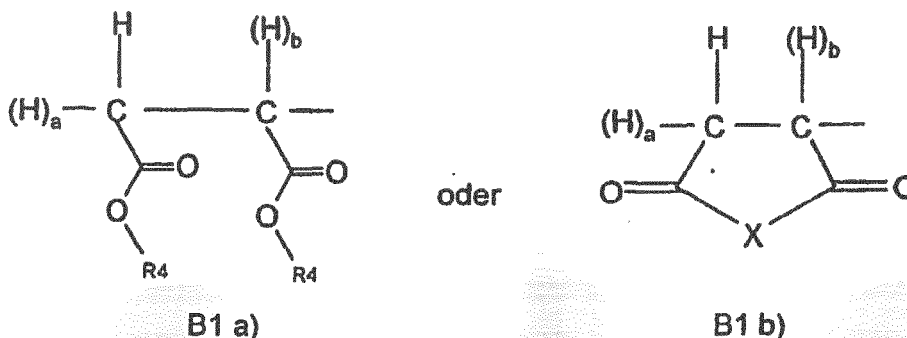
A2) mindestens 3 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass R³ mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist,

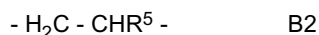
B) Copolymere, umfassend

B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



mit $X = O$ oder $N - R^4$,
worin $a, b = 0$ oder 1 und $a + b = 1$ sind, und

B2) 60 bis 40 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

- a) R^4 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und
b) R^5 einen Alkylrest mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeutet, und
c) die Zahl der Kohlenstoffatome der den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefinmoleküle zwischen 35 und 350 beträgt, und gegebenenfalls

C) ein weiteres von A) und B) verschiedenes Copolymer aus Ethylen und einem oder mehreren Vinyl- oder Acrylester, das allein Wirksamkeit als Kaltfließverbesserer für Mitteldestillate aufweist.

[0014] US-2003/0163951 lehrt multifunktionelle Kälteadditive enthaltend Copolymere aus Dicarbonsäurederivaten und Olefinen, worauf stickstoffhaltige Verbindungen oder Ester aufgepropt sind.

[0015] US-5391632 lehrt Terpolymere auf Basis von α, β -ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden, α, β -ungesättigten Verbindungen und Polyoxyalkylenethern gemäß Anspruch 1 der US-5391632, sowie ein Verfahren zur Herstellung derselben gemäß Anspruch 5 der US-5391632.

[0016] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist eine Mischung aus mindestens einem Terpolymer gemäß Anspruch 1 und mindestens einem Ethylen-Vinylester-Copolymeren. Die erfindungsgemäßen Terpolymere, sowie deren Mischungen, werden als Paraffininhibitoren in Rohölen und Erdölprodukten verwendet.

[0017] US-4985048 lehrt Polymermischungen aus einem Copolymer (A_1) aus 10-60 Gew.-% Vinylacetat und 40-90 Gew.-% Ethylen oder einem Copolymer (A_2) aus 15-50 Gew.-% Vinylacetat, 0,5-20 Gew.-% C_6 - C_{24} - α -Olefin und 30-70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10-90 Gew.-% C_6 - C_{24} - α -Olefin und 10-90 Gew.-% N- C_6 - C_{12} -Alkylmaleinsäureimid, wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A_1) oder (A_2) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt. Diese Polymermischungen werden eingesetzt als Fließverbesserer bei Mineralöldestillaten.

[0018] WO 95/22300 (= EP 0 746 598) offenbart Kammpolymere, bei denen die Alkylreste im Durchschnitt weniger als 12 C-Atome aufweisen. Diese Additive sind insbesondere für Öle mit Cloud Points von weniger als -10°C geeignet, wobei es sich bei den Ölen auch um native Kohlenwasserstofföle handeln kann (Seite 21, Zeile 16 ff.). Native Öle haben jedoch Cloud Points von etwa -2°C aufwärts.

[0019] Mit den bekannten Additiven ist es bisher oftmals nicht möglich, Fettsäureester auf 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. Problematisch bei den bekannten Additiven ist darüber hinaus eine mangelnde Käl-

tewechselbeständigkeit der additvierten Öle, das heißt der eingestellte CFPP-Wert der Öle steigt allmählich an, wenn das Öl längere Zeit bei wechselnden Temperaturen im Bereich des Cloud Points oder darunter gelagert wird.

[0020] Es bestand somit die Aufgabe, Additive zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens von Fettsäureestern, die beispielsweise aus Raps-, Sonnenblumen- und/oder Sojaöl abgeleitet sind, zur Verfügung zu stellen, wobei CFPP-Werte von -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.

[0021] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ein Ethylencopolymere und Kammpolymere enthaltendes Additiv ein ausgezeichneter Fließverbesserer für solche Fettsäureester ist.

[0022] Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und 0,001 bis 5 Gew.-% eines Additivs, enthaltend die Bestandteile A und B im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 1:10

A) ein Copolymer aus Ethylen und 8-21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest 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 Imidgruppierung gebundenen C₈-C₁₆-Alkylrest trägt,

wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 andererseits von 23 bis 27 beträgt, im molaren Verhältnis B1):B2) = 1,5:1 bis 1:1,5, worin

w₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen 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 einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und
j die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 sind.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von 0,001 bis 5 Gew.-% des oben definierten Additivs zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

[0024] 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 in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% zusetzt.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat Q Werte von 24 bis 26.

[0026] Unter Seitenkettenlänge von Olefinen wird hier der vom Polymerrückgrat abgehende Alkylrest verstanden, also die Kettenlänge des monomeren Olefins abzüglich der beiden olefinisch gebundenen C-Atome. Bei Olefinen mit nicht endständigen Doppelbindungen wie z.B. Olefinen mit Vinylidengruppierung ist entsprechend die Gesamtkettenlänge des Olefins abzüglich der ins Polymerrückgrat übergehenden Doppelbindung zu berücksichtigen.

[0027] Als Ethylen-Copolymere A) eignen sich solche, die 8 bis 21 Mol-% eines oder mehrerer Vinyl- und/oder (Meth)acrylester und 79 bis 92 Gew.-% Ethylen enthalten. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Copolymere mit 10 bis 18 Mol-% und speziell 12 bis 16 Mol-% mindestens eines Vinylesters. Geeignete Vinylester leiten sich von Fettsäuren mit linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen und bevorzugt 1 bis 12 C-Atomen ab. Als Beispiele seien genannt 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. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat. 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, Pro-

pyl(meth)acrylat, n- und isoButyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen aus zwei, drei, vier oder auch mehreren dieser Comonomere.

[0028] Besonders bevorzugte Terpolymerisate des 2-Ethylhexansäurevinylesters, des Neononansäurevinylesters bzw. des Neodecansäurevinylesters enthalten außer Ethylen bevorzugt 3,5 bis 20 Mol-%, insbesondere 8 bis 15 Mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 Mol-%, insbesondere 0,2 bis 5 Mol-% mindestens eines langkettigen enthalten neben Ethylen und 8 bis 18 Mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 Mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

[0029] Die Copolymere A haben bevorzugt Molekulargewichte, die Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas insbesondere 30 bis 5.000 mPas und speziell 50 bis 1.000 mPas entsprechen. Die mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 CH₃/100 CH₂-Gruppen wie beispielsweise 2,5 bis 5 CH₃/100 CH₂-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

[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 220°C durchgeführt. In einer besonders bevorzugten Herstellungsvariante erfolgt die Polymerisation in einem Mehrzonenreaktor, wobei die Temperaturdifferenz zwischen den Peroxiddosierungen 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.

[0032] 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).

[0033] 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-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymere;

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

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

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

die aus EP-B-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 0778875 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 Como-

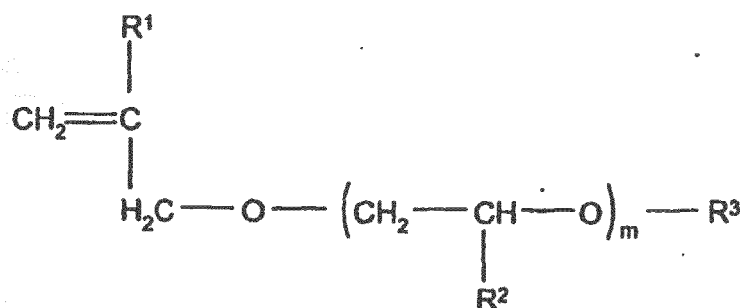
nomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

[0034] 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.

[0035] Die Copolymere B leiten sich bevorzugt von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivaten wie Estern und Anhydriden ab. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, itaconsäure und deren Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen sowie deren Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid. Als Comonomere sind Monoolefine mit 10 bis 20, insbesondere mit 12 bis 18 C-Atomen besonders geeignet. Diese sind bevorzugt linear und die Doppelbindung ist Dicarbonsäuren und deren Derivaten wie Estern und Anhydriden ab. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und deren Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen sowie deren Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid. Als Comonomere sind Monoolefine 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 Verhältnis von Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäurederivat zu Olefin bzw. Olefinen im Polymer ist im Bereich 1: 1,5 bis 1,5:1, speziell ist es equimolar.

[0036] 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 Dicarbonsäuren und den genannten Olefinen copolymerisierbar sind, wie z.B. kürzer- und längerkettige Olefine, Allylpolyglykolether, C₁-C₃₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten oder C₁-C₂₀-Alkylvinylether. Desgleichen 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 Faktors Q nicht berücksichtigt.

[0037] Allylpolyglykolether entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl,
R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
m eine Zahl von 1 bis 100,

[0038] 170°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.

[0039] Die mittlere Molekülmasse 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.

[0040] 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 Monomergemisch, eingesetzt.

[0041] Die Copolymere können entweder durch Umsetzung von Malein-, Fumar- und/oder itaconsäure bzw. deren Derivaten 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.

[0042] 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 Imide.

[0043] Geeignete Amine sind primäre und sekundäre Amine mit einem oder zwei C₈-C₁₆-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. Kürzer- wie auch länger-kettige 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.

[0044] Besonders bevorzugt als primäre Amine sind Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen.

[0045] 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 C₈-C₁₆-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 Q-Faktors als Alkylkettenlänge n der Mittelwert der Alkylkettenlängen von C₈ bis C₁₆ berücksichtigt. Kürzere wie längere Alkylreste, sofern anwesend, werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da sie nicht zur Wirksamkeit der Additive beitragen.

[0046] Besonders bevorzugte Copolymere B sind Halbamide und Imide primärer Monoamine.

[0047] 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.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform können die Additive neben den Bestandteilen A und B noch Polymere und Copolymere auf Basis von C₁₀-C₂₄-Alkylacrylaten oder -methacrylaten enthalten (Bestandteil C). Diese Poly(alkylacrylate) und -methacrylate weisen Molekulargewichte 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.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen der erfindungsgemäßen Copolymere B eingesetzt, mit der Maßgabe, dass der Mittelwert der Q-Werte der Mischungskomponenten wiederum Werte von 23 bis 27 und bevorzugt Werte von 24 bis 26 annimmt.

[0050] Das Mischungsverhältnis der Additive A und B beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:2. 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.-%.

[0051] Die Additive werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% und speziell 0,01 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst bzw. dispergiert in Lös- mittein, 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, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®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 Additive 1 - 80 %, speziell 10 - 70 %, insbesondere 25 - 60 % Lösemittel.

[0052] 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.

[0053] 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 Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0054] 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, Petroselinäure, 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.

[0055] 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.

[0056] 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 Pflanzenölderivate bevorzugt, wobei besonders bevorzugte Biokraftstoffe Alkylesterderivate von Rapsöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl oder Palmöl sind, wobei Rapsölsäuremethylester, Sonnenblumenölsäuremethylester und Sojaölsäuremethylester ganz besonders bevorzugt sind. Besonders bevorzugt als Biokraftstoff bzw. als Komponente im Biokraftstoff sind darüber hinaus auch Altfettester wie beispielsweise Altfettmethylester.

[0057] 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.

[0058] Mit den Additiven lässt sich der CFPP-Wert von Biodiesel auf Werte von 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 Additive herabgesetzt. Die Additive sind besonders vorteilhaft in problematischen Ölen, die einen hohen Anteil an Estern gesättigter Fettsäuren von mehr als 4 % insbesondere von mehr als 5 % und speziell mit 7 bis 25 % wie beispielsweise mit 8 bis 20 %, wie sie beispielsweise in Ölen aus Sonnenblumen und Soja enthalten sind. Derartige Öle sind charakterisiert durch Cloud Points von über -5°C und speziell von über -3°C. Es gelingt mit den Additiven somit auch, Mischungen aus Rapsölsäuremethylester und Sonnenblumen- und/oder Sojaölsäuremethylester auf CFPP-Werte von -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.

[0059] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich all in die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren) sowie öllösliche Amphiphile, mit der Maßgabe, dass sie sich von den Kammpolymeren B unterscheiden.

[0060] Additive können in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren reduzieren

die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsäuren und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 20 bis 44 C-Atomen, insbesondere Dicocosamin, Ditalgfettamin, Distearylamin und Dibehenylamin mit Carbonsäuren und deren Derivaten. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersatoren, 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 Paraffindispersatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere Paraffindispersatoren 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.

[0061] Das Mischverhältnis (in Gewichtsteilen) der Additive mit Paraffindispersatoren beträgt 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0062] 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, Dispersatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

Charakterisierung der Testöle:

[0063] Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 1: Charakterisierung der eingesetzten Testöle

Öl Nr.		CP	CFPP
E 1	Rapsölsäuremethylester	-2,3	-14°C
E 2	80% Rapsölsäuremethylester + 20 % Sonnenblumenölsäuremethylester	-1,6	-10°C
E 3	90% Rapsölsäuremethylester + 10 % Sojaölsäuremethylester	-2,0	-8°C

Tabelle 2: C-Kettenverteilung der zur Herstellung der Testöle eingesetzten Fettsäuremethylester (Hauptbestandteile; Fl.-% gemäß GC):

	C ₁₆	C ₁₆ '	C ₁₈	C ₁₈ '	C ₁₈ "	C ₁₈ '''	C ₂₀	C ₂₀ '	C ₂₂	Σ gesättigt
RME	4,4	0,4	1,6	57,8	21,6	8,8	1,5	0,7	0,2	7,7
SBME	6,0	0,1	3,8	28,7	58,7	0,1	0,3	0,3	0,7	10,8
SojaME	10,4	0,1	4,1	24,8	51,3	6,9	0,5	0,4	0,4	15,4
RME = Rapsölsäuremethylester; SBME = Sonnenblumenölsäuremethylester; SojaME = Sojaölsäuremethylester										

Folgende Additive wurden eingesetzt:

Ethylen-Copolymere A

[0064] Bei den eingesetzten Ethylen-Copolymeren handelt es sich um kommerzielle Produkte mit den in Tabelle 2 angegebenen Charakteristika. Die Produkte wurden als 65 %ige bzw. 50 %ige (A3) Einstellungen in Kerosin eingesetzt.

Tabelle 3: Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere

Beispiel	Comonomer(e)	V140	CH ₃ /100 CH ₂
A1	13,6 Mol-% Vinylacetat	130 mPas	3,7
A2	13,7 Mol-% Vinylacetat und 1,4 Mol-% Neodecansäurevinylester	105 mPas	5,3
A3	9,4 Mol-% Vinylacetat	220 mPas	6,2
A4	Mischung aus EVA-Copolymer mit 16 mol-% Vinylacetat und EVA mit 5 mol-% Vinylacetat im Verhältnis 13:1	95 mPas 350 mPas	3,2 5,7

Kammpolymere B

[0065] Die Polymerisation von Maleinsäureanhydrid (MSA) mit α -Olefinen erfolgt in einem höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch bei 160°C in Gegenwart einer Mischung gleicher Teile tert.-Butyl-peroxybenzoat und tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat als Radikalkettenstarter. In Tabelle 3 sind beispielhaft verschiedene Copolymere und die zu ihrer Herstellung eingesetzten molaren Anteile der Monomere sowie Kettenlänge (R) und molare Menge (bezogen auf MSA) des zur Derivatisierung eingesetzten Amins und der daraus berechnete Faktor Q aufgeführt. Bei den eingesetzten Aminen handelt es sich, sofern nichts anderes angegeben ist, um Monoalkylamine.

[0066] Die Umsetzungen mit Aminen erfolgen in Gegenwart von Solvent Naphtha (50 Gew.-%) bei 50 bis 100°C zum Halbamid bzw. zum Amid-Ammoniumsalz und bei 160 bis 200°C unter azeotropem Auskreisen von Reaktionswasser zum Imid bzw. Diamid. Der Amidierungsgrad ist der Säurezahl umgekehrt proportional.

Tabelle 4: Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere

Beispiel	Comonomere	Amin		Q	Säurezahl [mg KOH/g]
		R	Mol		
B1	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₀	1	23,0	60
B2	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂	1	25,0	58
B3	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₄	1	27,0	56
B4 (V)	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₆	1	29,0	55
B5	MSA-co-C _{12/14} - α -olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₄	1	25,0	57
B6	MSA-co-C _{12/14} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂	1	23,0	55
B7	MSA-co-C ₁₆ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₂	1	26,0	56
B8	MSA-co-C ₁₄ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₄	1	26,0	58
B10	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin-co-Allyl-methylpolyglykol (1:0,45 : 0,45:0,1)	C ₁₂	1	25,0	56
B11 (V)	MSA-co-C ₁₀ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₂	1	20,0	57
B12	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂	2	25,0	0,32
B13	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂	1	25,0	1,5
B14	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	di-C ₁₂	1	25,0	50
B15 (V)	Fumarat-Vinylacetat (1 : 1)	C ₁₄	2	n.a.	0,4
n.a. = nicht	anwendbar (V) = Vergleichsbeispiel				

Poly(alkyl(meth)acrylate) C

[0067] Als Poly(alkyl(meth)acrylat) wurden die in der Tabelle aufgeführten Verbindungen als 50 %ige Einstellungen in höhersiedendem Lösemittel eingesetzt. Die Bestimmung der K-Werte erfolgt nach Ubbelohde bei 25°C in 5%iger toluolischer Lösung.

Tabelle 5: Charakterisierung der eingesetzten Poly(acrylate)

C1	Poly(octadecylacrylat), K-Wert 32
C2	Poly(dodecylacrylat), K-Wert 35,6
C3	Poly(behenylacrylat), K-Wert 22,4

Wirksamkeit der Terpolymerisate

[0068] Es wurde der CFPP-Wert (gemäß EN 116, in °C) verschiedener Biobrennstoffe gemäß obiger Tabelle nach Zusatz von 1200 ppm, 1500 ppm sowie 2000 ppm Additivmischung bestimmt. Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtanteile in den jeweiligen Mischungen. Die in den Tabellen 5 bis 7 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, dass Kammpolymere mit dem erfindungsgemäßen Faktor Q schon bei niedrigen Dosieraten hervorragende CFPP-Absenkungen erzielen und bei höheren Dosieraten zusätzliches Potential bieten.

Tabelle 6: CFPP-Austestung in Testöl E1

Bsp.	Kammpolymer	EthylenCopolymer	Polyacrylat	CFPP in Testöl 1		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
1	20 % B1	80 % A2	-	-19	-21	-23
2	20 % B2	80 % A2	-	-24	-24	-24
3	20 % B3	80 % A2	-	-19	-20	-23
4 (V)	20 % B4	80 % A2	-	-15	-16	-17
5	20 % B7	80 % A2	-	-21	-22	-24
7	20 % B10	80 % A2	-	-23	-23	-25
8	20 % B10	80 % A3	-	-18	-20	-21
9	10 % B10	90 % A1	-	-21	-22	-23
10 (V)	20 % B11	80 % A2	-	-17	-19	-18
11	20 % B12	80 % A2	-	-19	-22	-21
12	20 % B13	80 % A2	-	-23	-24	-24
13	20 % B14	80 % A2	-	-21	-23	-24
14 (V)	20 % B15	80 % A2	-	-18	-17	-17
15	19 % B2	76 % A2	5% C1	-20	-24	-26
16	19 % B2	76 % A2	5% C2	-21	-23	-25
17	19 % B2	76 % A2	5% C3	-22	-23	-24
18 (V)	-	A2	-	-15	-18	-17
19 (V)	-	-	C1	-9	-11	-12
20 (V)	-	-	C3	-18		-17

Tabelle 7: CFPP-Austestung in Testöl E2

Bsp.	Kammpolymer	Ethylen-Copolymer	CFPP in Testöl 2	
			1500 ppm	2000 ppm
22	25 % B2	75 % A4	-20	-24
23	25 % B3	75 % A4	-21	-22
24 (V)	25 % B4	75 % A4	-13	-15

EP 1 526 167 B2

(fortgesetzt)

Bsp.	Kammpolymer	Ethylen-Copolymer	CFPP in Testöl 2	
			1500 ppm	2000 ppm
25	25 % B5	75 % A4	-21	-23
21	25 % B6	75 % A4	-19	-22
26	25 % B7	75 % A4	-21	-24
27	25 % B8	75 % A4	-20	-23
29	20 % B10	80 % A3	-20	-22
30 (V)	25 % B11	75 % A2	-15	-16
31	25 % B12	75 % A4	-20	-22
32	25 % B13	75 % A4	-22	-25
33	25 % B14	75 % A4	-18	-20
34 (V)	25 % B15	75 % A4	-15	-17
37 (V)	-	100 % A4	-12	-12

Tabelle 8: CFPP-Austestung in Testöl E3

Bsp.	Kammpolymer	EthylenCopolymer	Polyacrylat	CFPP in Testöl 3		
				1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
21	20 % B1	80 % A1	-	-18	-20	-21
22	20 % B2	80 % A1	-	-20	-21	-23
23	20 % B3	80 % A1	-	-20	-22	-21
24 (V)	20 % B4	80 % A1	-	-11	-15	-16
25	20 % B5	80 % A1	-	-20	-20	-22
26	20 % B7	80 % A1	-	-20	-21	-23
27	20 % B8	80 % A1	-	-19	-21	-22
29	15 % B10	85 % A3	-	-18	-18	-20
30 (V)	20%B11	80 % A2	-	-15	-17	-17
31	20%B12	80 % A1	-	-19	-20	-20
32	20%B13	80 % A1	-	-21	-22	-23
33	20%B14	80 % A1	-	-19	-20	-20
34 (V)	20%B15	80 % A1	-	-15	-17	-18
35	19%B2	76 % A1	5% C1	-19	-21	-22
36	19 % B2	76 % A1	5% C3	-20	-21	-23
37 (V)	-	A1	-	-13	-13	-11
38 (V)	-	-	C3	-14	-16	-16

Kältewechselbeständigkeit von Fettsäuremethylestern

[0069] Zur Bestimmung der Kältewechselbeständigkeit eines Öls werden der CFPP-Wert nach DIN EN 116 vor und nach einer standardisierten Kältewechselbehandlung verglichen.

[0070] 500 ml Biodiesel (Testöl E1) werden mit dem entsprechenden Kälteadditiv behandelt, in einen Standzylinder gegeben und in einer programmierbaren Kältekammer für eine Woche gelagert. In dieser Zeit wird ein Programm

EP 1 526 167 B2

durchlaufen, welches wiederholt auf -13°C abkühlt um dann wieder auf -3°C aufwärmt. Es werden nacheinander 6 dieser Zyklen durchlaufen (Tabelle 8).

Tabelle 9: Kühlprogramm zur Bestimmung der Kältewechselbeständigkeit:

Abschnitt	Start	Ende	Dauer	Beschreibung
A → B	+5°C	-3°C	8 h	Vorkühlung auf Zyklus-Starttemperatur
B → C	-3°C	-3°C	2 h	stationäre Temperatur, Zyklusbeginn
C → D	-3°C	-13°C	14 h	Temperaturabsenkung, beginnende Kristallbildung
D → E	-13°C	-13°C	2 h	Stationäre Temperatur, Kristallwachstum
E → F	-13°C	-3°C	6 h	Temperaturerhöhung, Aufschmelzen der Kristalle
F → B				Es werden weitere 6 Zyklen B → F durchgeführt

[0071] Anschließend wird die additierte Ölprobe ohne zu Schütteln auf Raumtemperatur aufgewärmt. Aus dem oberen, mittleren und unteren Abschnitt des Standzylinders wird je eine Probe von 50 ml für CFPP-Messungen gezogen.

[0072] Eine Abweichung zwischen den Mittelwerten der CFPP-Werte nach der Lagerung zum CFPP-Wert vor Lagerung sowie zwischen den einzelnen Phasen von weniger als 3 K zeigt eine gute Kältewechselbeständigkeit.

Tabelle 10: Kältewechselbeständigkeit des additvierten Öls:

Beispiel	Additiv		Dosierrate	CFPP vor Lagerung	CFPP nach Lagerung					
	Kammpolymer	Ethylencopolymer			unten	Δ CFPP (unten)	Mitte	Δ CFPP (mittele)	oben	Δ CFPP (oben)
39	20%B2	80 % A2	1500 ppm	-24°C	-23°C	1 K	-24°C	0 K	-25°C	-1 K
40	19 % B2 5% C1	76 % A2	1500 ppm	-24°C	-22°C	2 K	-23°C	1 K	-24°C	0 K
41	20%B14	80 % A4	1500 ppm	-23°C	-22°C	1 K	-21°C	2K	-22°C	1 K
42	25 % B13	75 % A4	1500 ppm	-23°C	-22°C	1 K	-23°C	0 K	-23°C	0 K
43 (V)	-	A4	2500 ppm	-20°C	-12°C	8 K	-12,5°C	7,5 K	-14°C	6 K
Bei den angegebenen CFPP-Werten handelt es sich um Mittelwerte einer Doppelbestimmung										

Patentansprüche

1. Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und 0,001 bis 5 Gew.-% eines Additivs, enthaltend Bestandteile A) und B) im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 1:10

A) ein Copolymer aus Ethylen und 8 bis 21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest 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 wenigstens einen über eine Amid- und/oder Imidgruppierung gebundenen C₈-C₁₆-Alkylrest trägt, wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 andererseits von 23 bis 27 beträgt, im molaren Verhältnis B1):B2) = 1:1,5 bis 1,5:1, worin

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

w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen 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 einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und

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

2. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1, worin Q von 24 bis 26 beträgt.

3. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin in Bestandteil A außer Ethylen 3,5 bis 20 Mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 Mol-% 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester und/oder Neodecansäurevinylester enthalten sind, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 Mol-% liegt.

4. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin in Bestandteil A neben Ethylen und 8 bis 18 Mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 Mol-% Olefine, ausgewählt aus Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen oder Norbornen enthalten sind.

5. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Schmelzviskositäten zwischen 20 und 10.000 mPas aufweisen.

6. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Verzweigungsgrade zwischen 1 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen, aufweisen.

7. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von Amiden und/oder Imiden der Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure abgeleitet sind.

8. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Amide und/oder Imide des Bestandteils B von primären Aminen abgeleitet sind.

9. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Amide und/oder Imide des Bestandteils B von Aminen mit linearen Alkylresten abgeleitet sind.

10. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Amide und/oder Imide des Bestandteils B von Monoaminen abgeleitet sind.
11. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von α -Olefinen abgeleitet sind.
12. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, worin neben den Bestandteilen A und B als Bestandteil C ein Polymer oder Copolymer, welches (C₁₀-C₂₄-Alkyl)acrylateinheiten oder-methacrylateinheiten umfasst, mit einem Molekulargewicht von 800 bis 1.000.000 g/mol in einer Menge von bis zu 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A, B und C enthalten ist.
13. Brennstoffölzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend polare stickstoffhaltige Paraffindis-pergatoren.
14. Brennstoffölzusammensetzung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs einen oder mehrere Ester aus Monocarbonsäure mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthält.
15. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Alkohol Methanol oder Ethanol ist.
16. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mehr als 5 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthält.
17. Verwendung eines Additivs, enthaltend Bestandteile A) und B) im Gewichtsverhältnis 10:1 bis 1:10

- A) ein Copolymer aus Ethylen und 8 bis 21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest 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 Imidgruppierung gebundenen C₈-C₁₆-Alkylrest trägt, wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 andererseits von 23 bis 27 beträgt, im molaren Verhältnis B1):B2) = 1:1,5 bis 1,5:1, worin

w₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen 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 einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und

j die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 sind, in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-% zur Verbesserung der Kaltfließ-eigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

Claims

1. A fuel oil composition, comprising a fuel oil of animal or vegetable origin and from 0.001 to 5% by weight of an additive, comprising constituents A) and B) in a weight ratio of from 10 : 1 to 1 : 10

A) a copolymer of ethylene and from 8 to 21 mol% of at least one acrylic or vinyl ester having a C₁-C₁₈-alkyl radical and

B) a comb polymer containing structural units of

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 moiety, wherein the sum Q

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

of the molar averages of the carbon chain length distributions in the alkyl radicals of monomer 1 on the one hand and the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2 on the other hand is from 23 to 27, in a molar B1) : B2) ratio of from 1 : 1.5 to 1.5 : 1 where

w₁ is the molar proportion of the individual chain lengths in the alkyl radicals of monomer 1,

w₂ is the molar proportion of the individual chain lengths 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 individual chain lengths in the alkyl radicals of monomer 1, and

j is the serial variable for the individual chain lengths in the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2.

2. The fuel oil composition as claimed in claim 1, wherein Q is from 24 to 26.

3. The fuel oil composition as claimed in claim 1 and/or 2, wherein, apart from ethylene, constituent A comprises from 3.5 to 20 mol% of vinyl acetate and from 0.1 to 12 mol% of vinyl 2-ethylhexanoate, vinyl neononanoate and/or vinyl neodecanoate, and the total comonomer content is between 8 and 21 mol%.

4. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 3, wherein, in addition to ethylene and from 8 to 18 mol% of vinyl esters, constituent A also comprises from 0.5 to 10 mol% of olefins selected from propene, butene, isobutylene, hexene, 4-methylpentene, octene, diisobutylene and norbornene.

5. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 4, wherein the copolymers which make up constituent A have melt viscosities of between 20 and 10 000 mPas.

6. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 5, wherein the copolymers which make up constituent A have degrees of branching of between 1 and 9 CH₃/100 CH₂ groups which do not stem from the comonomers.

7. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 6, where the copolymers which make up constituent B comprise comonomers which are derived from amides and/or imides of maleic acid, fumaric acid or itaconic acid.

8. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the amides and/or imides of constituent B are derived from primary amines.

9. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the amides and/or imides of constituent B are derived from amines having linear alkyl radicals.

10. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein the amides and/or imides of constituent B are derived from monoamines.

11. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein the copolymers which make up constituent B comprise comonomers which are derived from α -olefins.

12. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 11, wherein, in addition to constituents A and B, there is also present a constituent C which is a polymer or copolymer including (C₁₀-C₂₄-alkyl) acrylate units or methacrylate units and having a molecular weight of from 800 to 1 000 000 g/mol in an amount of up to 40% by weight, based on the total weight of A, B and C.

13. The fuel oil composition as claimed in any of claims 1 to 12, comprising polar nitrogen-containing paraffin dispersants.

14. The fuel oil composition as claimed in claim 1, wherein the fuel oil of animal or vegetable origin comprises one or more esters of monocarboxylic acid having from 14 to 24 carbon atoms and alcohol having from 1 to 4 carbon atoms.

15. The fuel oil composition as claimed in claim 14, wherein the alcohol is methanol or ethanol.

16. The fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1, 14 and 15, wherein the fuel oil of animal or vegetable origin contains more than 5% by weight of esters of saturated fatty acids.

17. The use of an additive comprising constituents A) and B) in a weight ratio of from 10 : 1 to 1 : 10

A) a copolymer of ethylene and from 8 to 21 mol% of at least one acrylic or vinyl ester having a C₁-C₁₈-alkyl radical and

B) a comb polymer containing structural units of

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 moiety, wherein the sum Q

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

of the molar averages of the carbon chain length distributions in the alkyl radicals of monomer 1 on the one hand and the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2 on the other hand is from 23 to 27, in a molar B1) : B2) ratio of from 1 : 1.5 to 1.5 : 1 where

w₁ is the molar proportion of the individual chain lengths in the alkyl radicals of monomer 1,

w₂ is the molar proportion of the individual chain lengths 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 individual chain lengths in the alkyl radicals of monomer 1, and

j is the serial variable for the individual chain lengths in the alkyl radicals of the amide and/or imide groups of monomer 2, in an amount of from 0.001 to 5% by weight, for improving the cold flow properties of fuel oils of animal or vegetable origin.

Revendications

1. Composition d'huile combustible, contenant une huile combustible d'origine animale ou végétale et 0,001 à 5 % en poids d'un additif contenant les constituants A) et B) en un rapport en poids de 10:1 à 1:10

A) un copolymère d'éthylène et de 8 à 21 % en moles d'au moins un ester acrylique ou vinylique comprenant un radical alkyle en C₁-C₁₈ et

B) un polymère en peigne, contenant des unités structurales de

B1) au moins une oléfine en tant que monomère 1, qui porte au moins un radical alkyle en C₈-C₁₈ sur la

double liaison oléfinique et

B2) au moins un acide dicarboxylique éthyléniquement insaturé en tant que monomère 2, qui porte au moins un radical alkyle en C₈-C₁₆ relié par un groupe amide et/ou imide, la somme Q

5

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

10

des moyennes molaires des distributions de longueurs de chaînes C dans les radicaux alkyle du monomère 1 d'un côté et les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2 d'un autre côté étant de 23 à 27, en un rapport molaire B1) : B2) de 1:1,5 à 1,5:1,

15

w₁ étant la proportion molaire des longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle du monomère 1,

w₂ étant la proportion molaire des longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

n₁ étant les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle du monomère 1,

n₂ étant les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

20

i étant la variable de contrôle pour les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle du monomère 1 et

j étant la variable de contrôle pour les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2.

25

2. Composition d'huile combustible selon la revendication 1, dans laquelle Q vaut de 24 à 26.

30

3. Composition d'huile combustible selon la revendication 1 et/ou 2, dans laquelle, outre l'éthylène, le constituant A contient 3,5 à 20 % en moles d'acétate de vinyle et 0,1 à 12 % en moles d'ester vinylique de l'acide 2-éthylhexanoïque, d'ester vinylique de l'acide néononanoïque et/ou d'ester vinylique de l'acide néodécanoïque, la teneur totale en comonomères étant comprise entre 8 et 21 % en moles.

35

4. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans laquelle, outre l'éthylène et 8 à 18 % en moles d'esters vinyliques, le constituant A contient encore 0,5 à 10 % en moles d'oléfines, choisies parmi le propène, le butène, l'isobutylène, l'hexène, le 4-méthylpentène, l'octène, le diisobutylène ou le norbornène.

40

5. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant A présentent des viscosités à l'état fondu comprises entre 20 et 10 000 mPas.

6. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant A présentent des degrés de ramification compris entre 1 et 9 groupes CH₃/100 groupes CH₂, qui ne proviennent pas des comonomères.

45

7. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant B contiennent des comonomères qui dérivent d'amides et/ou d'imides de l'acide maléique, de l'acide fumarique et/ou de l'acide itaconique.

50

8. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans laquelle les amides et/ou les imides du constituant B dérivent d'amines primaires.

9. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, dans laquelle les amides et/ou les imides du constituant B dérivent d'amines à radicaux alkyle linéaires.

10. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, dans laquelle les amides et/ou les imides du constituant B dérivent de monoamines.

55

11. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant B contiennent des comonomères qui dérivent d' α -oléfines.

12. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, dans laquelle, outre les constituants A et B, un polymère ou copolymère qui comprend des unités acrylate ou méthacrylate d'alkyle en C₁₀-C₂₄, d'un poids moléculaire de 800 à 1 000 000 g/mol, est contenu en tant que constituant C en une quantité de jusqu'à 40 % en poids, par rapport au poids total de A, B et C.

13. Composition d'huile combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, contenant des dispersants paraffiniques azotés polaires.

14. Composition d'huile combustible selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'huile combustible d'origine animale ou végétale contient un ou plusieurs esters d'un acide monocarboxylique de 14 à 24 atomes C et d'un alcool de 1 à 4 atomes C.

15. Composition d'huile combustible selon la revendication 14, **caractérisée en ce que** l'alcool est le méthanol ou l'éthanol.

16. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1, 14 ou 15, **caractérisée en ce que** l'huile combustible d'origine animale ou végétale contient plus de 5 % en poids d'esters d'acides gras saturés.

17. Utilisation d'un additif contenant les constituants A) et B) en un rapport en poids de 10:1 à 1:10

A) un copolymère d'éthylène et de 8 à 21 % en moles d'au moins un ester acrylique ou vinylique comprenant un radical alkyle en C₁-C₁₈ et

B) un polymère en peigne, contenant des unités structurales de

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

B2) au moins un acide dicarboxylique éthyléniquement insaturé en tant que monomère 2, qui porte au moins un radical alkyle en C₈-C₁₆ relié par un groupe amide et/ou imide, la somme Q

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

des moyennes molaires des distributions de longueurs de chaînes C dans les radicaux alkyle du monomère 1 d'un côté et les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2 d'un autre côté étant de 23 à 27, en un rapport molaire B1) : B2) de 1:1,5 à 1,5 : 1,

w₁ étant la proportion molaire des longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle du monomère 1,

w₂ étant la proportion molaire des longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

n₁ étant les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle du monomère 1,

n₂ étant les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2,

i étant la variable de contrôle pour les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle du monomère 1 et

j étant la variable de contrôle pour les longueurs de chaînes individuelles dans les radicaux alkyle des groupes amide et/ou imide du monomère 2 en une quantité de 0,001 à 5 % en poids pour l'amélioration des propriétés d'écoulement à froid d'huiles combustibles d'origine animale ou végétale.

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 B [0007]
- EP 0629231 B [0008]
- EP 0543356 B [0009]
- DE 4040317 A [0010]
- EP 0153176 B [0011]
- EP 0153177 B [0012]
- EP 1146108 A [0013]
- US 20030163951 A [0014]
- US 5391632 A [0015]
- US 4985048 A [0017]
- WO 9522300 A [0018]
- EP 0746598 A [0018]
- EP 0271738 A [0032]
- EP 0922716 A [0032]
- DE 3443475 A [0033]
- EP 0203554 B [0033]
- EP 0254284 B [0033]
- EP 0405270 B [0033]
- EP 0463518 B [0033]
- EP 0493769 B [0033]
- EP 0778875 A [0033]
- DE 19620118 A [0033]
- DE 19620119 A [0033]
- EP 0926168 A [0033]
- US 4211534 A [0060]
- EP 0398101 A [0060]
- EP 0154177 A [0060]
- EP 0413279 B1 [0060]
- EP 0606055A2 A [0060]