(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 935 967 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.2008 Patentblatt 2008/26

(21) Anmeldenummer: **07014469.6**

(22) Anmeldetag: **24.07.2007**

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 *(2006.01)* ***C10L 1/197*** *(2006.01)*
C10L 1/236 *(2006.01)* ***C10L 10/16*** *(2006.01)*
C10L 10/14 *(2006.01)*

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(30) Priorität: **22.11.2006 DE 102006054909**

(71) Anmelder: **Clariant International Ltd.**
4132 Muttenz (CH)

(72) Erfinder:
- **Siggelkow, Bettina**
  60327 Frankfurt am Main (DE)
- **Reimann, Werner**
  65929 Frankfurt am Main (DE)
- **Neuhaus, Ulrike**
  46147 Oberhausen (DE)
- **Kupetz, Markus**
  46539 Dinslaken (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus**
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Group Intellectual Property
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(54) **Pour Point Verbesserer für pflanzliche oder tierische Brennstofföle**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstofföl-zusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, worin in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten sind, und als Additiv

A) mindestens ein Copolymer, welches 10 - 20 mol-% Struktureinheiten mindestens eines Vinylesters und 80 - 90 mol-% Struktureinheiten von Ethylen enthält, und

B) mindestens ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C_8-C_{18}-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen, über eine Amid- und/oder Imidgruppe gebundenen, C_8-C_{16}-Alkylrest trägt,

worin der Parameter Q

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

worin

w_1

der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n_1 in den Alkylresten von Monomer 1,

w_2

der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n_2 in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,

n_1

die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

n_2

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.

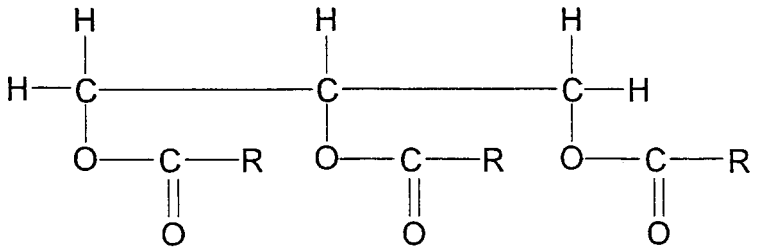
EP 1 935 967 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Additiv, seine Verwendung als Pour Point Verbesserer 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 Menge an Erdöldestillatbrennstoff, z.B. Dieselkraftstoff, 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 niederer Alkohole wie Methanol oder Ethanol zu überführen.

[0006] Triglyceride und Fettsäureester niederer einwertiger Alkohole haben die Eigenschaft bei niedrigen Temperaturen zu kristallisieren und Gelstrukturen auszubilden, welche die Fähigkeit des Öls zu fließen einschränkt oder ganz verhindert. Die niedrigste Temperatur, bei welcher das Öl noch fließfähig ist, wird Pour Point genannt. Mit sinkender Öltemparatur reduziert sich auch die Fähigkeit des Öls zu fließen, und damit die Möglichkeit das Öl durch Pipelines zu fördern, bzw. zu pumpen oder in Tanken, Containern etc. ohne Beheizung flüssig zu bevorraten.
Dieses Phänomen ist bekannt für Mineraldiesel und Heizöl, sowie für Roh- und Rückstandsöle. Die zur Reduzierung des Pour Points in diesen Ölen verwendeten Additive zeigen keine Pour Point Reduzierung in Fettsäureestern (FAME), welche als Biokraftstoffe eingesetzt werden.

[0007] Ursache dafür ist die hohe Einheitlichkeit dieser Öle im Vergleich zu Mineralölmitteldestillaten, sowie die Polarität der Methylester. Diese führen zu einem veränderten Kristallisationsverhalten als ein Gemisch verschiedener Paraffine, wie sie in Kraftstoffen auf Basis von mineralischen Ölen existieren. So weist z.B. Soyaölsäuremethylester (SME) einen Pour Point (PP) von -3°C - + 3°C auf. Mit den Additiven des Standes der Technik ist es bisher nicht möglich, den Pour Point von Biodiesel (FAME) auf einen für die Verwendung als Winterdiesel praktischerweise geforderte PP-Wert von -25°C sowie für spezielle Anwendungen von -30°C und darunter sicher einzustellen. Verschärft wird dieses Problem beim Einsatz von Ölen, die größere Mengen gesättigter Fettsäureester enthalten, wie sie zum Beispiel in Sonnenblumenölmethylester, Altfettmethylester oder Palmölmethylester enthalten sind.

[0008] Die im Stand der Technik bekannten Kaltfließverbesserer für Biodiesel erzielen teilweise eine Reduzierung des CFPP auf die geforderten Spezifikationswerte. Sie sind jedoch nicht in der Lage, den Pour Point von Methylestern abgeleitet von Soyaöl, Palmöl, Sonnenblumenöl, Altfettöl etc. zu reduzieren.

[0009] EP-A-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 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.

[0010] 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.

[0011] 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 C_1-C_6-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 nichtadditivierten, langkettigen Fettsäureester FAE abkühlt und
c) die entstehenden Niederschläge (FAN) abtrennt.

[0012] 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.

[0013] EP-A-0 153 176 offenbart die Verwendung von Polymeren auf Basis ungesättigter C_4-C_8-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.

[0014] 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 C_4-C_8-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.

[0015] 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.

[0016] Mit den bekannten Additiven ist es ist es oftmals nicht möglich, Fettsäureester, insbesondere solche die in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten, auf einen für eine problemlose Handhabung notwendigen Pour Point von -25°C bzw. -30°C einzustellen. 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 additivierten Fettsäureester in der Kälte, trotz Pumpfähigkeit und erreichtem CFPP, zu Filterverstopfungen im Motor führen können und somit die Verkehrsfähigkeit des Kraftstoffes nicht gegeben ist. Die Sedimentation führt dazu, dass mittels den bekannten Pour Point Messgeräten für Laboratorien, wie z.B. die von der Fa. Herzog bekannten Geräte MC 850, HCP 852 und MP 852, der Pour Point gemessen wird, bis die gesamte Probe fest ist. Bei einigen Additiven kann dadurch ein tiefer Pour Point vorgetäuscht werden, obwohl die Probe bereits einen wesentlichen Anteil festen Sedimentes besitzt. Aufgabe der Erfindung war es demzufolge, Brennstofföle bereit zu stellen, die geringere Sedimentationsneigung zeigen. Eine weitere Aufgabe war es, die Ungenauigkeit der Pour Point-Messung aufgrund der Sedimentation zu vermindern.

[0017] Es bestand weiterhin die Aufgabe, Additive zur Verbesserung des Handlings von Fettsäureestern, die beispielsweise aus Altfett-, Sonnenblumen-, Sojaöl und/oder Palmöl abgeleitet sind und die mindestens 6 Gew.-% Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten, zur Verfügung zu stellen, wobei eine Fließfähigkeit von -25°C und darunter einzustellen sind. Die Fließfähigkeit soll nach der unten beschriebenen "modifizierten Pour Point"-Methode bestimmt werden. Die additivierte Ölprobe soll also nach Lagerung bei -25°C über mehrere Stunden den Test eindeutig bestehen.

[0018] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass ein Ethylencopolymere und Kammpolymere enthaltendes Additiv ein ausgezeichneter Fließverbesserer für solche Fettsäureester ist.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, worin in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten sind, und als Additiv

A) mindestens ein Copolymer, welches 10 - 20 mol-% Struktureinheiten mindestens eines Vinylesters und 80 - 90 mol-% Struktureinheiten von Ethylen enthält, und

B) mindestens ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C_8-C_{18}-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen, über eine Amid- und/oder Imidgruppe gebundenen, C_8-C_{16}-Alkylrest trägt,

worin der Parameter Q

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

worin

W_1 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n_1 in den Alkylresten von Monomer 1,
W_2 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n_2 in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,
n_1 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
n_2 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.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Additivs zur Verbesserung der Pour Point-Eigenschaften in der Kälte von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, worin in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten sind.

[0021] Vorzugsweise wird der Pour Point bestimmt, indem eine Probe des zu untersuchenden Kraftstoffes mit Fliessverbesserer additiviert und in ein farbloses, transparentes Probengefäß eingebracht wird, diese Probe auf eine Prüftemperatur temperiert und bei dieser Prüftemperatur mindestens 24 Stunden gelagert wird, und die Probe anschließend daraufhin beurteilt wird, ob sie eine homogen flüssige Konsistenz besitzt.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Pour Point-Eigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, welche in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten, indem man den Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs das oben

definierte Additiv zusetzt.

[0023] Um einen zuverlässigen Test zur Bestimmung der notwendigen Fliessfähigkeit zur Verfügung zu haben, wurde ein neuer Test entwickelt, welcher eine nachfolgend als "modifizierter Pour Point" bezeichnete Größe bestimmt. Folgende Methode wurde zur Bestimmung des "modifizierten Pour Point" entwickelt. Hierzu wird eine Probe (meist 50 oder 250 ml) des zu untersuchenden Kraftstoffes mit Fliessverbesserer additiviert (der Fließverbesserer wird eingebracht) und in ein farbloses, transparentes Probengefäß gefüllt. Anschließend wird diese Probe in eine Kältekammer gestellt, welche bereits auf die Prüftemperatur temperiert wurde. Die Probe wird so, ohne sie zwischenzeitlich zu bewegen, bei einer vorher ausgewählten Prüftemperatur, welche vorzugsweise bei -5°C, -10°C, -15°C, -20°C, -25°C, -30°C, oder -35°C liegt über eine bestimmte Zeit, vorzugsweise 24 h, 48 h, oder 72h, gelagert. Anschließend wird die Probe durch Anheben (ohne Schütteln) optisch beurteilt. Durch leichtes Hin- und Herschwenken wird beurteilt, ob die Probe eine homogen flüssige Konsistenz besitzt. Der Test gilt als bestanden, wenn die Probe homogen in ihrem Aussehen und ihrer Konsistenz ist, und durchgehend flüssig, ohne Sedimentbildung.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat Q Werte von 24 bis 26.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] Als Ethylen-Copolymere A) eignen sich solche, die 10 - 20 Mol-%, vorzugsweise 13 bis 18 Mol-% eines oder mehrerer Vinyl- und/oder (Meth)acrylester und 80 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 82 bis 87 Mol-% Ethylen enthalten. Geeignete Vinylester leiten sich von Fettsäuren mit linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen ab. Die bevorzugten Ethylen-Copolymere weisen ein Molekulargewicht Mw von 3000 - 20 000 g/mol auf. Vorzugsweise liegt ihre Schmelzviskosität bei 140°C bei 80 bis 300 mPas.

[0028] 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.

[0029] Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 13 bis 18 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.

[0030] Die Copolymere A haben bevorzugt Molekulargewichte Mw von 3000 - 20 000 g/mol gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF. Die mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade sind vorzugsweise kleiner als 6 CH_3/100 CH_2-Gruppen. Die Methylgruppen stammen aus den Kurz- und Langkettenverzweigungen, und nicht aus einpolymerisierten Comonomeren.

[0031] 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 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.

[0032] 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 Monomerengemisch, eingesetzt.

[0033] 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).

[0034] 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 C_2- bis C_{20}-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1 ;

die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C_2- bis C_{20}-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]jhept-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.

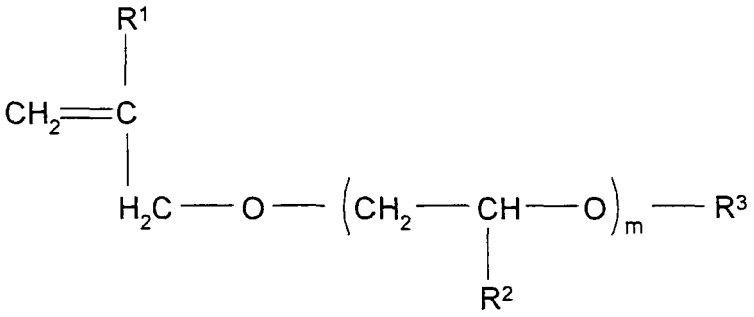
[0035] Bevorzugt werden Mischungen gleicher oder verschiedener Ethylencopolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, 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.

[0036] 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 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.

[0037] 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. kürzer- und längerkettige Olefine (unterhalb C_{10} und oberhalb C_{20}), Allylpolyglykolether, C_1-C_{30}-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten oder C_1-C_{20}-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.

[0038] Allylpolyglykolether entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R^1 Wasserstoff oder Methyl,
R^2 Wasserstoff oder C_1-C_4-Alkyl,
m eine Zahl von 1 bis 100,
R^3 C_1-C_{24}-Alkyl, C_5-C_{20}-Cycloalkyl, C_6-C_{18}-Aryl oder -C(O)-R^4,
R^4 C_1-C_{40}-Alkyl, C_5-C_{10}-Cycloalkyl oder C_6-C_{18}-Aryl, bedeuten.

[0039] 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] 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. Be-

vorzugt 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.

[0044] 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 Alkylenreste 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.

[0045] Besonders bevorzugt als primäre Amine sind Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen.

[0046] 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.

[0047] Besonders bevorzugte Copolymere B enthalten Halbamide und Diamide primärer Monoamine als Monomer 2.

[0048] 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.

[0049] 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 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.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen verschiedener Copolymere B eingesetzt, wobei der Mittelwert der Parameter Q der Mischungskomponenten Werte von 23 bis 27 und bevorzugt Werte von 24 bis 26 annimmt.

[0051] Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additivbestandteile A und B beträgt (in Gewichtsteilen) 20: 1 bis 1:20, vorzugsweise 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] Beispiele für Öle, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und in denen das erfindungsgemäße Additiv verwendet werden kann, sind Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl, Fischöle, Baumwollöl 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. Soyaöl, 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 Soyasamen erhältlich ist. Des Weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Altfett, Palmöl, Sonnenblumen und Cocosöl sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0056] 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, Petroselinsäure, 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.

[0057] 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 lodzahl auszugehen, wie beispielsweise Sonnenblumenöl, Rapsöl, Korianderöl, Castoröl (Ricinusöl), Sojaöl, Baumwollsamenöl, 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.

[0058] 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. Bevorzugt enthalten die Biokraftstoffe in der Summe mehr als 7, insbesondere mehr als 8 und speziell mehr als 9 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester.

[0059] 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.

[0060] Mit den erfindungsgemäßen Additiven lässt sich der "modifizierte Pour Point"-Wert von Biodiesel auf Werte von -25°C und zum Teil auf Werte von -30°C einstellen. Die erfindungsgemäßen Additive sind besonders vorteilhaft in problematischen Ölen, die einen hohen Anteil an Estern der gesättigten Fettsäuren Palmitinsäure und Stearinsäure von mehr als 6 % aufweisen, wie sie beispielsweise in Fettsäuremethylestern aus Altfettöl, Sonnenblumenöl, Palmöl und Sojaöl enthalten sind.

[0061] 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 KaltFließeigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispergierung bewirken (Paraffindispergatoren) sowie öllösliche Amphiphile.

[0062] Die erfindungsgemäßen Additive können in Mischung mit Paraffindispergatoren eingesetzt werden. Paraffindispergatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispergatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispergatoren 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 Paraffindispergatoren, 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 Paraffindispergatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere Paraffindispergatoren 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 Alkenylspirobislactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis a,β-ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, a,β-ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole.

[0063] Das Mischverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispergatoren beträgt 1:

10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0064] Die mit dem erfindungsgemäßen Additiv behandelten Öle, können auch in Mineraldiesel eingesetzt werden und dann wieder mit Kälteadditiven oder kältestabilisierende Additive, wie Fließverbesserer, Waxdispergatoren oder Performance Packages versetzt werden.

[0065] Das Mischungsverhältnis zwischen den Biobrennstoffölen und Mitteldestillaten kann zwischen 1:99 und 99:1 liegen. Besonders bevorzugt sind Mischungsverhältnisse von Biobrennstoff:Mitteldestillat = 3:97 bis 30:70.

[0066] 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.

[0067] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunkterniedrigern, Kaltfließverbesserern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserem, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispergatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

[0068]

Tabelle 1 Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere

Beispiel	Comonomer(e)	V_{140}	CH_3/100 CH_2	Vinylester mit >C_2
A1 (V)	Ethylen / VAC / Neodecansäurevinylester	110 mPas	4,2	1,5
A2	Ethylen / VAC / Neodecansäurevinylester	127 mPas	3,3	8,1
A3	Ethylen / VAC / Neodecansäurevinylester	227 mPas	3,2	8,3
VAC = Essigsäurevinylester, Vinylestergehalt bestimmt mittels Pyrolyse und anschließender Titration V_{140} gemessen an einem Haake Reostress 600 Viskosimeter Verzweigungsgrad gemessen an einem ^{1}H-NMR-Gerät mit 400 MHz in $CDCl_3$ und ermittelt über die Integrale der einzelnen Signale.				

Tabelle 2 Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere

Beispiel	Comonomere	Alkohol/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 Charakterisierung der eingesetzten Acrylate

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

Tabelle 4 Charakterisierung der Testöle

Öl - Nr.:	CFPP [°C]	Zusammensetzung
E1	-5	SME
E2	-5	SME

(fortgesetzt)

Öl - Nr.:	CFPP [°C]	Zusammensetzung
E3	-6	SME
E4	-7	AME
SME = Soyaölmethylester AME = Altfettmethylester		

Tabelle 5 Methylesterverteilung der Testöle

Ketten	E1	E2	E3	E4
C16:0	10,54	10,11	10,71	1,61
C18:0	3,14	3,38	4,04	4,41
C18:1	24,02	26,68	24,50	35,99
C18:2	52,59	49,52	51,77	40,71
C18:3	5,49	7,21	5,44	2,52
C20:1/2/3	0,37	0,41	0,33	0,7
C20:0	0,19	0,39	0,43	0,5
C22:0	0,42	0,40	0,48	0,58

Tabelle 6 CFPP - Austestung in Testöl E1

Verhältnis A:B ist 1:5						
Verhältnis (A:B):C ist (1:5):0,05						
Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	Beurteilung bei		
				-5°C	-15°C	-25°C
1 (V)	B1	A1	--	flüssig	fest	fest
2	B1	A2	--	flüssig	füssig	flüssig
3	B1	A3	--	flüssig	füssig	flüssig
4 (V)	B2	A1	--	füssig	fest	fest
5	B2	A2	C1	flüssig	füssig	flüssig
6	B2	A3	--	flüssig	füssig	flüssig

Tabelle 7 CFPP - Austestung in Testöl E2

Verhältnis A:B ist 1:5					
Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Beurteilung bei		
			-5°C	-15°C	-25°C
7 (V)	B1	A1	fest	fest	fest
8	B1	A2	flüssig	flüssig	flüssig
9	B1	A3	flüssig	flüssig	flüssig

Tabelle 8 CFPP- Austestung in Testöl E3

Verhältnis A:B ist 1:5					
Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Beurteilung bei		
			-5°C	-15°C	-25°C
10 (V)	B1	A1	flüssig	flüssig	fest
11	B1	A2	flüssig	flüssig	flüssig
12	B1	A3	flüssig	flüssig	flüssig

Tabelle 9 CFPP - Austestung in Testöl E4

Verhältnis A:B ist 1:5						
Verhältnis (A:B):C ist (1:5):0,05						
Bsp.	Kammpolymer	Ethylencopolymer	Polyacrylat	Beurteilung bei		
				-5°C	-15°C	-25°C
13 (V)	B1	A1	--	flüssig	fest	fest
14	B1	A2	C2	flüssig	füssig	flüssig
15	B1	A3	--	flüssig	füssig	flüssig

Patentansprüche

1. Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, worin in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten sind, und als Additiv

A) mindestens ein Copolymer, welches 10 - 20 mol-% Struktureinheiten mindestens eines Vinylesters und 80 - 90 mol-% Struktureinheiten von Ethylen enthält, und
B) mindestens ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus
B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C_8-C_{18}-Alkylrest trägt, und
B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen, über eine Amid- und/oder Imidgruppe gebundenen, C_8-C_{16}-Alkylrest trägt,

worin der Parameter Q

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

worin

w_1 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n_1 in den Alkylresten von Monomer 1,
w_2 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen n_2 in den Alkylresten der Amid- und/oder Imidgruppen von Monomer 2,
n_1 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
n_2 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid- und/oder lmidgruppen 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. Brennstofföl nach Anspruch 1, worin Q Werte von 24 bis 26 annimmt.

3. Brennstofföl nach Anspruch 1 und/oder 2, worin Bestandteil A) 13 bis 18 mol-% mindestens eines Vinylesters umfasst.

4. Brennstofföl 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. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der Verzweigungsgrad des Bestandteils A) kleiner als 6 CH_3/100 CH_2-Gruppen, bestimmt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie, ist.

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

7. Brennstofföl 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. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin das Copolymer B neben den Comonomeren B1) und B2) noch bis zu 20 mol-% weiterer, von B1) und B2) verschiedenen Comonomeren, ausgewählt aus Olefinen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, Allylpolyglykolethern, C_1-C_{30}-Alkyl(meth)-acrylaten, Vinylaromaten oder C_1-C_{20}-Alkylvinylethern, sowie Polyisobutenen mit Molekulargewichten von bis zu 5.000 g/mol enthält.

9. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin der Bestandteil A) eine Schmelzviskosität V_{140} von 80 bis 300 mPas aufweist.

10. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin der Bestandteil A) ein Molekulargewicht von 3000 bis 20.000 g/mol aufweist.

11. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin der Bestandteil B) ein Molekulargewicht von 1200 bis 200.000 g/mol aufweist.

12. Verwendung des in Anspruch 1 definierten Additivs zur Verbesserung der Pour Point-Eigenschaften in der Kälte von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs, worin in der Summe mehr als 6 Gew.-% an Palmitin- und Stearinsäuremethylester enthalten sind.

13. Verwendung nach Anspruch 12, worin der Pour Point bestimmt wird, indem eine Probe des zu untersuchenden Kraftstoffes mit Fliessverbesserer additiviert und in ein farbloses, transparentes Probengefäß eingebracht wird, diese Probe auf eine Prüftemperatur temperiert und bei dieser Prüftemperatur mindestens 24 Stunden gelagert wird, und die Probe anschließend daraufhin beurteilt wird, ob sie eine homogen flüssige Konsistenz besitzt.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 07 01 4469

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 526 167 A (CLARIANT GMBH [DE]) 27. April 2005 (2005-04-27) * Absätze [0025], [0032]; Ansprüche 1,3,4,11,12; Beispiele 1-3,5-9,11-13,15-17; Tabellen 7,8,10 * -----	1-13	INV. C10L1/14 C10L1/197 C10L1/236 C10L10/16 C10L10/14
X	EP 1 541 662 A (CLARIANT GMBH [DE]) 15. Juni 2005 (2005-06-15) * Absatz [0030]; Ansprüche 1,4,6,11,12; Beispiele 2,-4,7-12,16-22,28-31 * -----	1-13	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C10L

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	6. September 2007	Bertrand, Samuel

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 07 01 4469

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-09-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1526167 A	27-04-2005	CA 2486035 A1	25-04-2005
		DE 10349851 A1	16-06-2005
		JP 2005126720 A	19-05-2005
		KR 20050039682 A	29-04-2005
		US 2005113266 A1	26-05-2005
EP 1541662 A	15-06-2005	CA 2490049 A1	11-06-2005
		DE 10357880 A1	28-07-2005
		JP 2005171256 A	30-06-2005
		KR 20050058223 A	16-06-2005
		US 2005126072 A1	16-06-2005

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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 **[0009]**
- EP 0629231 A **[0010]**
- EP 0543356 A **[0011]**
- DE 4040317 A **[0012]**
- EP 0153176 A **[0013]**
- EP 0153177 A **[0014]**
- EP 1491614 A **[0015]**
- EP 0271738 A **[0033]**
- EP 0922716 A **[0033]**
- DE 3443475 A **[0034]**
- EP 0203554 A **[0034]**
- EP 0254284 A **[0034]**
- EP 0405270 A **[0034]**
- EP 0463518 A **[0034]**
- EP 0493769 A **[0034]**
- EP 0778875 A **[0034]**
- DE 19620118 A **[0034]**
- DE 19620119 A **[0034]**
- EP 0926168 A **[0034]**
- US 4211534 A **[0062]**
- EP 0398101 A **[0062]**
- EP 0154177 A **[0062]**
- EP 0413279 B1 **[0062]**
- EP 0606055 A **[0062]**