



(11)

EP 1 526 168 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
23.12.2015 Patentblatt 2015/52

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

(21) Anmeldenummer: **04024235.6**

(22) Anmeldetag: **12.10.2004**

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

Cold flow improver for fuel oils of vegetable or animal origin

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL PL

(30) Priorität: **25.10.2003 DE 10349850**

(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)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 485 774 EP-A- 1 380 635
EP-A- 1 391 498 WO-A-01/38461
WO-A-94/10267

- **EL-GAMAL I M ET AL: "Polymeric structures as cold flow improvers for waxy residual fuel oil" FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, GB, Bd. 76, Nr. 14-15, November 1997 (1997-11), Seiten 1471-1478, XP004286979 ISSN: 0016-2361**

Bemerkungen:

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

EP 1 526 168 B1

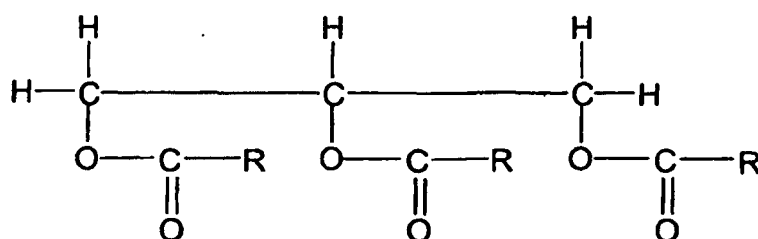
Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt,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

Beschreibung

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

[0002] Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die Umwelt 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 Erdöldestillatbrennstoff, 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 Brennstoffölszusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a) ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein Kammpolymer oder (c) eine polare Stickstoffverbindung oder (d) eine Verbindung, in der mindestens eine im wesentlichen lineare Alkylgruppe mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen mit einem nicht polymeren organischen Rest verbunden ist, um mindestens eine lineare Kette von Atomen zu liefern, die die Kohlenstoffatome der Alkylgruppen und ein oder mehrere nicht endständige Sauerstoffatome einschließt, oder (e) eine oder mehrere der Komponenten (a), (b), (c) und (d) umfasst.

[0008] EP-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) Kammpolymer, das Copolymer von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure und einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, wobei das Copolymer verestert sein kann, oder Polymer oder Copolymer von α -Olefin, oder Fumarat- oder Itaconatpolymer oder -copolymer ist,
- (II) Polyoxyalkylen-ester, -ester/ether oder eine Mischung derselben,
- (III) Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer,
- (IV) polarer, organischer, stickstoffhaltiger Paraffinkristallwachstumshemmstoff,
- (V) Kohlenwasserstoffpolymer,

(VI) Schwefelcarboxyverbindungen und

(VII) mit Kohlenwasserstoffresten versehenes aromatisches Stockpunktsenkungsmittel

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

[0009] EP-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-di-Alkylester mit mittleren Alkylkettenlängen von 12 bis 14 als Kaltfließverbesserer für bestimmte Erdöldestillatbrennstofföle. Als geeignete Comonomere werden ungesättigte Ester, insbesondere Vinylacetat, aber auch α-Olefine genannt.

[0012] EP-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] 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.

[0014] EP-1380635 lehrt ein Additiv, enthaltend

A) ein Copolymer aus Ethylen und 8-21 mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest und

B) ein Kammpolymer aus mindestens einem C₈-C₁₆-Alkylester einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure und mindestens einem C₁₀-C₂₀-Olefin, wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenverteilungen in den Alkylseitenketten der Olefine einerseits und den Fettalkoholen in den Estergruppen andererseits von 23 bis 27 beträgt, wobei w₁ und w₂ die molaren Anteile der einzelnen Kettenlängen in den Alkylseitenketten der Olefine einerseits und den Fettalkoholen in den Estergruppen andererseits sind und n₁ und n₂ für die Seitenkettenlängen, bei Olefinen ohne die ursprünglich olefinisch gebundenen C-Atome, der Alkylseitenketten der Olefine einerseits und der Fettalkohole in den Estergruppen andererseits stehen, und die Laufvariablen i und j für die einzelnen Seitenkettenlängen in den Alkylseitenketten der Olefine einerseits und der Fettalkohole in den Estergruppen andererseits stehen.

[0015] WO-94/10267 lehrt 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.

[0016] EP-A-485774 lehrt Erdölmitteldestillate mit verbesserten Fließeigenschaften in der Kälte, enthaltend geringe Mengen

- A) herkömmlicher Fließverbesserer auf Ethylenbasis und
B) Copolymere, die

- a) zu 10 bis 90 Mol-% aus einem oder mehreren Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten mit C₁- bis C₃₀-Alkylketten und
b) zu 5 bis 60 Mol-% aus einer oder mehreren ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Anhydride und
c) zu 5 bis 60 Mol-% aus einem oder mehreren Alkylvinylethern mit C₁₈- bis C₂₈-Alkylseitenketten bestehen und

das Gewichtsverhältnis von A zu B zu 60 bis 95 zu 5 beträgt.

[0017] EP-A-0 626 442 und EP-A-0 694 125 offenbaren Fettsäureester, die zur Verbesserung der Kälteeigenschaften Pour Point Depressanten enthalten. Als PPDs werden genannt: Styrol-MSA-Copolymere, verestert mit einer Mischung aus kurzkettigen (Butanol) und längerkettigen C₁₀-C₁₈-Alkoholen, neutralisiert mit Aminopropylmorpholin; Poly(C₄₋₂₄-alkyl)(meth)acrylate sowie deren Copolymere mit N-haltigen Monomeren; alkylverbrückte Alkylaromaten.

[0018] EP-A-1 032 620 offenbart Poly(alkyl(meth)acrylate) mit breiter C-Kettenverteilung und hydroxyfunktionellen Comonomeren als Zusatz für Mineralöl und Biodiesel.

[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 Kältewechselbeständigkeit der additvierten Öle, d.h. 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 Ethylencopolymer 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 im Gewichtsverhältnis A:B = 10:1 bis 1:10

- A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8-21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest und
B) mindestens ein Kammpolymer mit zahlenmittlerem Molekulargewicht M_w von 1000 bis 100.000 g/mol, gemessen mittels GPC gegen Polystyrol, enthaltend mindestens 80 mol-% Struktureinheiten mit C₈-C₁₆-Alkylresten, wobei die Struktureinheiten ausgewählt sind aus C₈-C₁₆-Alkyl(meth)acrylaten, C₈-C₁₆-Alkylvinylestern, C₈-C₁₆-Alkylvinylethern, C₈-C₁₆-Alkyl(meth)acrylamiden, C₈-C₁₆-Alkylallylethern und C₈-C₁₆-Alkyldiketen

wobei die Summe R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten der Monomere B) 11,0 bis 14,0 beträgt, worin

- m₁, m₂, ... m_g die Molenbrüche der oben genannten Monomere B) im Polymer sind, wobei die Summe der Molenbrüche m₁ bis m_g = 1 ist,
w_{1i}, w_{1j}, ... w_{2j}, w_{2j}, ... w_{gp} die Gewichtsanteile der einzelnen Kettenlängen i, j, ... p der Alkylreste der verschiedenen Monomeren B) 1 bis g sind, und
n_{1i}, n_{1j}, ... n_{2i}, n_{2j}, ... n_{gp} die Kettenlängen der Alkylreste i, j, ... p der Monomere B) 1 bis g sind.

[0023] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Additiv wie oben definiert.

[0024] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Additivs zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat R Werte von 11,5 bis 13,5 und speziell 12,0 bis 13,0.

[0026] 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 30 C-Atomen und bevorzugt 1 bis 18, speziell 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, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen aus zwei, drei, vier oder auch mehreren dieser Comonomere.

[0027] 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 Vinylesters, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 Mol-%, bevorzugt zwischen 12 und 18 Mol-% liegt. Weitere bevorzugte Copolymere 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.

[0028] 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.

[0029] Die Copolymere (A) sind durch übliche 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.

[0030] 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.

[0031] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die im wesentlichen lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Bevorzugte Moderatoren sind beispielsweise Wasserstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan oder Propen, Aldehyde wie beispielsweise Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder iso-Butyraldehyd, Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Alkohole wie beispielsweise Butanol. Die Comonomeren wie auch die Moderatoren können dabei sowohl gemeinsam mit Ethylen als auch getrennt über Seitenströme in den Reaktor dosiert werden. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738 und EP-A-0 922 716).

[0032] Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen: Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10 - 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 - 90 Gew.-% Ethylen; die aus DE-A-34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere; die in EP-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymere; die aus EP-B-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat und einem Ethylen-Ninylacetat-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/isoButylvinyl-

ether-Terpolymere; die aus EP-B-0 493 769 bekannten EthylenNinylacetat/Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10 - 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 - 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten; die in EP-0 778 875 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, einem ersten Vinylester mit bis zu 4 C-Atomen und einem zweiten Vinylester, der sich von einer verzweigten Carbonsäure mit bis zu 7 C-Atomen oder einer verzweigten aber nicht tertiären Carbonsäure mit 8 bis 15 C-Atomen ableitet; die in DE-A-196 20 118 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1; die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en; die in EP-A-0 926 168 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen und wenigstens einem olefinisch ungesättigten Comonomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

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

[0034] Die Copolymere B leiten sich von Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Alkylacrylamiden, Alkylmethacrylamiden, Alkylvinylestern, Alkylvinylethern, Alkylallylethern sowie Alkyldiketenen mit 8 bis 16 C-Atomen im Alkylrest ab. Diese Comonomere werden im folgenden als Comonomere B1) bezeichnet.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Copolymeren, die Bestandteil B ausmachen, um solche, welche Comonomere enthalten, die von Estern, Amiden und/oder Imiden ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Alkoholen bzw. Aminen abgeleitet sind, worin die Alkohole bzw. Amine Alkylreste mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen tragen.

[0036] Gegebenenfalls können die Copolymere B) auch Comonomere B2) enthalten, welche i) Ester, Amide und/oder Imide aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen und Alkoholen bzw. Aminen mit 8 bis 16 C-Atomen in den Alkylresten und/oder ii) C₁₀- bis C₂₀-Olefine sind.

[0037] Die Alkylreste der Comonomere B1 und B2 sind bevorzugt linear, können aber auch untergeordnete Mengen an verzweigten Isomeren von bis zu 30 mol.-%, bevorzugt bis zu 20 mol.-% und insbesondere 2 bis 5 mol.-% enthalten.

[0038] Bevorzugt beträgt der Anteil der Comonomere B1) und gegebenenfalls B2) im Polymer mehr als 50 mol.-%, insbesondere mehr als 70 mol.-% und speziell mindestens 80 mol.-% wie beispielsweise 90 bis 95 mol.-%. Der Anteil der Monomere B2), sofern anwesend, liegt bevorzugt bei weniger als 80 mol.-%, insbesondere weniger als 50 mol.-% und speziell bei weniger als 20 mol.-% wie beispielsweise bei 2 bis 10 mol.-% der Gesamtmenge der Monomere B1) und B2). Besonders bevorzugt bestehen die Polymere B) nur aus den Monomeren B1) und gegebenenfalls B2), die sich dann zu 100 mol.-% addieren.

[0039] Bevorzugte Monomere der Copolymere B) sind Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol und deren Mischungen. Bevorzugte Monomere sind weiterhin Amide und gegebenenfalls Imide dieser Säuren mit Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen.

[0040] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere, welche Ester und/oder Ether aus ethylenisch ungesättigten Alkoholen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, und Carbonsäuren bzw. Alkoholen, welche Alkylreste mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen tragen, sind.

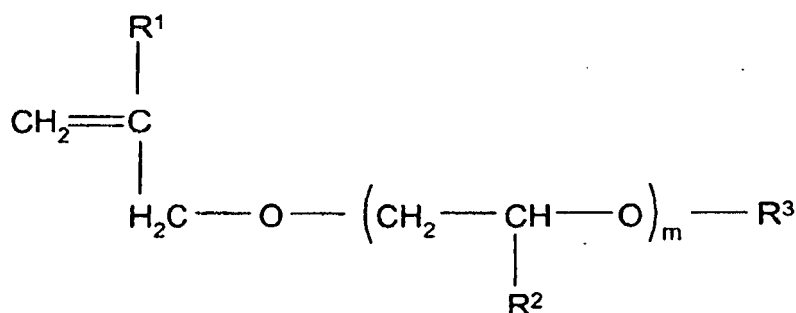
[0041] Solche bevorzugten Monomere der Copolymere B) sind beispielsweise Ester des Vinylalkohols mit Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Neononansäure, Decansäure, Neodecansäure, Undecansäure, Neoundecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure und deren Mischungen.

[0042] Weitere bevorzugte Monomere der Copolymere B) sind beispielsweise Ether des Allyl- und insbesondere des Vinylalkohols mit Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol und deren Mischungen.

[0043] Als Comonomere B2 sind ebenfalls Olefine mit 10-20 C-Atomen, bevorzugt mit 12-18 C-Atomen und insbesondere mit 10-16 C-Atomen geeignet. Hierbei handelt es sich bevorzugt um lineare α -Olefine mit endständiger Doppelbindung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um verzweigte Olefine wie insbesondere Oligomere des Isobutylens und des Propylens mit 10 bis 20 C-Atomen.

[0044] Weitere Monomere wie Alkyl(meth)acrylate, Alkylvinylester, Alkylvinylether mit 1 bis 5 C-Atomen im Alkylrest sowie ethylenisch ungesättigte freie Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie funktionelle Gruppen wie beispielsweise -OH, -SH, -N-, -CN tragende Monomere können in untergeordneten Mengen von < 20 mol.-%, < 10 mol.-%, < 5 mol.-%, ebenfalls in den Copolymeren B anwesend sein. In untergeordneten Mengen von bis zu 20 mol.-%, bevorzugt < 10 mol.-%, speziell < 5 mol.-% können auch weitere Comonomere enthalten sein, die mit den genannten Monomeren copolymerisierbar sind, wie z.B. Allylpolyglykoether, Vinylaromaten und höhermolekulare Olefine wie Poly(isobutylen).

[0045] Allylpolyglykolether entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl,

R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

m eine Zahl von 1 bis 100,

R³ C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₈-Aryl oder -C(O)-R⁴,

R⁴ C₁-C₄₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₈-Aryl, bedeuten.

[0046] Alle nicht unter die oben angegebenen Definitionen von B1) und/oder B2) fallenden Comonomere werden bei der Berechnung des Faktors R nicht berücksichtigt.

[0047] Die erfindungsgemäßen Polymere können durch direkte Polymerisation aus den genannten Monomeren in bekannten Polymerisationsverfahren wie Masse-, Lösungs-, Emulsions-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation hergestellt werden.

[0048] Des gleichen können sie durch Derivatisierung eines z.B. Säure- oder Hydroxylgruppen tragenden Basispolymers mit entsprechenden Fettsäuren, Fettalkoholen oder Fettaminen mit 8 bis 16 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Die Veresterungen, Veretherungen, Amidierungen und/oder Imidierungen erfolgen nach bekannten Kondensationsverfahren. Dabei kann die Derivatisierung vollständig oder partiell sein. Partiiell veresterte oder amidierte, säurebasierende Polymere haben (lösemittelfrei) bevorzugt Säurezahlen von 60 - 140 mg KOH/g und insbesondere von 80 - 120 mg KOH/g. Copolymere mit Säurezahlen von weniger als 80, speziell weniger als 60 mg KOH/g werden als vollständig derivatisiert betrachtet. Partiiell veresterte oder veretherter Hydroxylgruppen tragende Polymere haben OH-Zahlen von 40 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 60 bis 150 mg KOH/g; Copolymere mit Hydroxylzahlen von weniger als 60 und insbesondere weniger als 40 mg KOH/g werden als vollständig derivatisiert betrachtet. Besonders bevorzugt sind partiell derivatisierte Polymere.

[0049] Für die Derivatisierung mit Fettalkoholen und/oder Aminen zu Estern und/oder Amiden geeignete Säuregruppen tragende Polymere sind Homo- und Copolymere ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure bzw. deren reaktive Äquivalente wie niedere Ester oder Anhydride wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid untereinander wie auch mit weiteren mit diesen Säuren copolymerisierbaren Monomeren. Geeignete Beispiele sind Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(maleinsäure), Poly(maleinsäureanhydrid), Poly(acrylsäure-co-maleinsäure).

[0050] Geeignete Fettalkohole und Fettamine sind insbesondere linear, sie können jedoch auch untergeordnete Mengen, z. B. bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und speziell bis zu 10 Gew.-% verzweigte Alkylreste enthalten. Die Verzweigungen befinden sich bevorzugt in 1- oder 2-Position. Kürzer- wie auch längerkettige Fettalkohole bzw. Fettamine 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.

[0051] Besonders bevorzugte Fettalkohole sind Octanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol und Hexadecanol.

[0052] 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. Besonders bevorzugt als primäre Amine sind Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen. 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 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. Daher liegt der Anteil kürzerer und längerer Alkylketten bevorzugt unter 20 mol.-%, bevorzugt unter 10 mol.-% bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Amin. Besonders

bevorzugt sind von primären Monoaminen abgeleitete Amide und Imide.
[0053] Für die Derivatisierung mit Fettsäuren und/oder Fettalkoholen zu Estern und/oder Ethern besonders geeignete Hydroxylgruppen tragende Polymere sind Homo- und Copolymere Hydroxylgruppen tragender Monomere wie Vinylalkohol, Allylalkohol oder auch Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Geeignete Fettsäuren haben 8 bis 16 Kohlenstoffatome im Alkylrest. Der Alkylrest ist im wesentlichen linear, kann aber auch untergeordnete Mengen, z. B. bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und speziell bis zu 10 Gew.-% an verzweigten Isomeren enthalten. Besonders geeignet sind Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure, Heptadecansäure und Octadecansäure und Nonadecansäure sowie deren Mischungen.

[0054] Durch Einsatz von Mischungen verschiedener Fettsäuren, Alkohole und/oder Amine bei der Veresterung, Veretherung, Amidierung bzw. Imidierung kann die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive weiter auf spezielle Fettsäureesterzusammensetzungen angepasst werden.

[0055] Die Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Copolymere B liegen zwischen 1.000 und 100.000, insbesondere zwischen 2.000 und 50.000 und insbesondere zwischen 2.500 und 25.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Poly(styrol). Erfindungsgemäße Copolymere B müssen in praxisrelevanten Dosiermengen öllöslich sein, das heißt sie müssen sich in dem zu additivierenden Öl bei 50°C rückstandsfrei lösen.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen der erfindungsgemäßen Copolymere B eingesetzt, mit der Maßgabe, dass der Mittelwert der R-Werte der Mischungskomponenten wiederum Werte von 11 bis 14, bevorzugt von 11,5 bis 13,5 und insbesondere Werte von 12,0 bis 13,0 annimmt.

[0057] Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additive A und B beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:2.

[0058] Die erfindungsgemäßen Additive werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% und speziell 0,01 bis 0,5 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, ®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 erfindungsgemäßen Additive 1 - 80 %, speziell 10 - 70 %, insbesondere 25 - 60 % (m/m) Lösemittel.

[0059] 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.

[0060] 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 Rapssamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0061] 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, Petroselinolsäure, 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] Mit den erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäßen Additive herabgesetzt. Die erfindungsgemäßen 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 erfindungsgemäßen Additiven somit auch, Mischungen aus Rapsölsäuremethylester und Sonnenblumen- und/oder Sojaölsäuremethylester auf CFPP-Werte von -20°C und darunter einzustellen. Darüberhinaus haben die so additivierten Öle eine gute Kältewechselstabilität, das heißt der CFPP-Wert bleibt auch bei Lagerung unter winterlichen Bedingungen konstant.

[0066] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispargierung bewirken (Paraffindispargatoren) sowie öllösliche Amphiphile.

[0067] Paraffindispargatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispargatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsäuren und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispargatoren 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 Paraffindispargatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Des gleichen sind Amide und Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure mit sekundären Aminen als Paraffindispargatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere Paraffindispargatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177) und die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP 0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole.

[0068] Das Mischverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispargatoren beträgt 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0069] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispergatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamminhibitoren, Odorantien, und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

Charakterisierung der Testöle:

[0070] Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

EP 1 526 168 B1

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:

[0071] Ethylen-Copolymere A

[0072] 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 /100CH 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

[0073] Es wurden verschiedene Co- und Terpolymere mit den in Tabelle 3 angegebenen molaren Verhältnissen der Monomere und den daraus berechneten Faktoren R untersucht. Die Polymere wurden als 50%ige Einstellungen in einem höhersiedenden aromatischen Lösemittel eingesetzt. Die ermittelten Säurezahlen beziehen sich auf diese 50 % igen Einstellungen.

Tabelle 4: Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere

Beispiel	Comonomere	R	Säurezahl [mg KOH/g]
B1	Poly(decylacrylat-co-tetradecylacrylat) aus 50 % Decylacrylat und 50 % Tetradecylacrylat, Mw 9.200	12,0	2,5
B2	Poly(dodecylacrylat-co-Tetradecylacrylat) aus 70 % Dodecylacrylat und 30 % Tetradecylacrylat mit Mw 10.500	12,6	1,2
B3	Poly(dodecylmethacrylat) mit Mw 22.000	12,0	1,7
B4	Poly(vinylaurat-co-decylacrylat) aus 40 % Laurinsäurevinylester und 60 % Decylacrylat, Mw 7.500	11,6	3,0

EP 1 526 168 B1

(fortgesetzt)

Beispiel	Comonomere	R	Säurezahl [mg KOH/g]
B5	Poly(2-ethylhexanoat-co-tetradecylacrylat) aus 10% 2-Ethylhexylacrylat und 90% Tetradecylacrylat mit Mw 6.400	13,4	10
B6	Poly(dodecylvinylether-co-Decylmethacrylat) aus gleichen Anteilen Dodecylvinylether und Decylmethacrylat mit Mw 5.200	11,0	2,8
B7	Poly(acrylsäure) mit verestert mit Mischung aus 75% Dodecanol und 25% Hexadecanol, Mw 15.000	13,0	43
B8	Poly(acrylsäure) verestert mit Mischung aus 40% Decanol, 30 % Dodecanol und 30 % Tetradecanol, Mw 24.000	11,8	51
B10(Vgl.)	Poly(acrylsäure) verestert mit Mischung aus 30% Octanol, 30 % Decanol und 40 % Dodecanol, Mw 23.000	10,2	42
B11 (Vgl.)	Poly(decylacrylat) mit Mw 19.000	10,0	2,3
B12 (Vgl.)	Poly(tetradecylacrylat-co-hexadecylacrylat) mit gleichen Anteilen Tetradecyl- und Hexadecylacrylat, Mw 24.000	15,0	1,6
B13 (Vgl.)	Alternierendes Poly(ditetradecylfumarat-alt-vinylacetat)	14,0	0,4

Wirksamkeit der Terpolymerisate

[0074] 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 Additivmischungen. Die in den Tabellen 5 bis 7 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß Kammppolymere mit dem erfindungsgemäßen Faktor R schon bei niedrigen Dosieraten hervorragende CFPP-Absenkungen erzielen und bei höheren Dosieraten zusätzliches Potential bieten.

Tabelle 5: CFPP-Austestung in Testöl E1

Bsp.	EthylenCopolymer A	Kammpolymer B	CFPP in Testöl 1		
			1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
1	80%A1	20 % B1	-20	-23	-24
2	80%A1	20 % B2	-21	-24	-27
3	80%A1	20 % B3	-21	-24	-26
4	80%A1	20 % B4	-20	-23	-25
5	80%A1	20 % B5	-20	-21	-23
6	80%A1	20 % B6	-19	-20	-22
7	80%A1	20 % B7	-21	-24	-28
8	80%A1	20 % B8	-21	-25	-27
9	80%A1	20 % B9	-21	-24	-28
10 (Vgl.)	80 % A3	20 % B9	-19	-19	-21
11 (Vgl.)	80%A1	20 % B10	-17	-17	-18
12 (Vgl.)	80%A1	20 % B12	-18	-17	-19
13 (Vgl.)	80%A1	20 % B13	-18	-18	-17
14 (Vgl.)	100%A1	---	-16	-18	-17
15 (V)		100 % A2	-15	-18	-17

Tabelle 6: CFPP-Austestung in Testöl E2

Bsp.	EthylenCopolymer A	Kammpolymer B	CFPP in Testöl 2		
			1200 ppm	1500 ppm	2000 ppm
16	70 % A2	30 % B1	-21	-25	-27
17	70 % A2	30 % B2	-21	-24	-28
18	70 % A2	30 % B3	-21	-23	-26
19	70 % A2	30 % B4	-20	-23	-24
20	70 % A2	30 % B5	-20	-22	-23
21	70 % A2	30 % B6	-19	-21	-22
22	70 % A2	30 % B7	-20	-23	-25
23	70 % A2	30 % B8	-20	-23	-26
24	70 % A2	30 % B9	-21	-24	-27
25	50 % A2	50 % B9	-20	-23	-25
26 (Vgl.)	70 % A2	30 % B11	-15	-17	-19
27 (Vgl.)	70 % A2	30 % B12	-12	-14	-15
28 (Vgl.)	70 % A2	30 % B13	-16	-18	-19
29 (Vgl.)	100 % A2	---	-12	-13	-12

Tabelle 7: CFPP-Austestung in Testöl E3

Bsp.	Ethylen-Copolymer A	Kammpolymer B	CFPP in Testöl E3	
			1500 ppm	2000 ppm
30	70 % A2	30 % B2	-20	-25
31	70 % A2	30 % B3	-19	-24
32	70 % A2	30 % B4	-20	-26
33	70 % A2	30 % B9	-20	-25
34 (Vgl.)	70 % A2	30 % B11	-16	-17
35 (Vgl.)	70 % A2	30 % B12	-16	-13
36 (Vgl.)	70 % A2	30 % B13	-15	-15
36 (Vgl.)	100 % A2	---	-14	-13

Kältewechselbeständigkeit von Fettsäuremethylestern

[0075] Zur Bestimmung der Kältewechselbeständigkeit eines Öls werden der CFPP-Wert nach DIN EN 116 vor und nach einer standardisierten Kältewechselbehandlung verglichen.

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

Tabelle 8: Kühlprogramm zur Bestimmung der Kältewechselbeständigkeit:

Abschnitt	Start	Ende	Dauer	Beschreibung
A → B	+5°C	-3°C	8 h	Vorkühlung auf Zyklus-Start-Temperatur

EP 1 526 168 B1

(fortgesetzt)

Abschnitt	Start	Ende	Dauer	Beschreibung
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.

[0076] Anschließend wird die additivierte 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. 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 9: Kältewechselbeständigkeit des additvierten Öls:

Beispiel	Additiv		CFPP vor Lagerung		CFPP nach Lagerung			
	Ethylenopolymer A	Kammopolymer B	Dosierrate		unten	Δ CFPP (unten)	mitte	oben
37	80 % A1	20 % B2	1500 ppm	-24°C	-23°C	+1K	-24°C	-24,5°C
38	80 % A4	20 % B9	1500 ppm	-24°C	-23,5°C	0,5 K	-24°C	-25°C
39 (V)	A4	---	2500 ppm	-20°C	-12°C	8 K	-12,5°C	-14°C
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 im Gewichtsverhältnis A:B = 10:1 bis 1:10

A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8-21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C₁-C₁₈-Alkylrest und

B) mindestens ein Kammpolymer mit zahlenmittlerem Molekulargewicht M_w von 1000 bis 100.000 g/mol, gemessen mittels GPC gegen Polystyrol, enthaltend mindestens 80 mol-% Struktureinheiten mit C₈-C₁₆-Alkylresten, wobei die Struktureinheiten ausgewählt sind aus C₈-C₁₆-Alkyl(meth)acrylaten, C₈-C₁₆-Alkylvinylestern, C₈-C₁₆-Alkylvinylethern, C₈-C₁₆-Alkyl(meth)acrylamiden, C₈-C₁₆-Alkylallylethern und C₈-C₁₆-Alkyldiketenen wobei die Summe R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten der Monomere B) 11,0 bis 14,0 beträgt, worin

m_1, m_2, \dots, m_g die Molenbrüche der oben genannten Monomere B) im Polymer sind, wobei die Summe der Molenbrüche m_1 bis $m_g = 1$ ist,

$w_{1i}, w_{1j}, w_{2i}, w_{2j}, \dots, w_{gp}$ die Gewichtsanteile der einzelnen Kettenlängen i, j, ..., p der Alkylreste der verschiedenen Monomeren B) 1 bis g sind, und

$n_{1i}, n_{1j}, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{gp}$ die Kettenlängen der Alkylreste i, j, ..., p der Monomere B) 1 bis g sind.

2. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1, worin R 11,5 bis 13,5 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-% Neononansäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester 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 bei 140°C 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, mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmte 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 Estern, Amiden und/oder Imiden von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und Alkoholen bzw. Aminen mit 8 bis 16 C-Atomen in den Alkylresten abgeleitet sind.
8. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von Estern und/oder Ethern ethylenisch ungesättigter Alkohole mit 2 bis 10 C-Atomen und Carbonsäuren bzw. Alkoholen mit 8 bis 16 C-Atomen in den Alkylresten abgeleitet sind.
9. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von Estern, Amiden und/oder Imiden von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen und Alkoholen bzw. Aminen mit 8 bis 16 C-Atomen in den Alkylresten abgeleitet sind.

10. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von α -Olefinen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

11. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die Comonomere, aus denen Bestandteil B aufgebaut ist, im wesentlichen lineare Alkylreste enthalten, wobei die wesentlichen lineare Alkylreste bis zu 30 Gew.-% an verzweigten isomeren umfassen.

12. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend polare stickstoffhaltige Paraffindispersatoren.

13. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **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.

14. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Alkohol Methanol oder Ethanol ist.

15. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mehr als 5 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthält.

16. Verwendung eines Additivs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs.

17. Additiv, enthaltend im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1

A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8-21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C_1 - C_{18} -Alkylrest und

B) mindestens ein Kammpolymer mit zahlenmittlerem Molekulargewicht M_w von 1000 bis 100.000 g/mol, gemessen mittels GPC gegen Polystyrol, enthaltend mindestens 80 mol-% Struktureinheiten mit C_8 - C_{16} -Alkylresten, wobei die Struktureinheiten ausgewählt sind aus C_8 - C_{16} -Alkyl(meth)acrylaten, C_8 - C_{16} -Alkylvinylestern, C_8 - C_{16} -Alkylvinylethern, C_8 - C_{16} -Alkyl(meth)acrylamiden, C_8 - C_{16} -Alkyfallylethern und C_8 - C_{16} -Alkyldiketenen, wobei die Summe R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten der Monomere B) 11,0 bis 14,0 beträgt, worin

m_1, m_2, \dots, m_g die Molenbrüche der oben genannten Monomere B) im Polymer sind, wobei die Summe der Molenbrüche m_1 bis $m_g = 1$ ist,

$W_{1i}, W_{1j}, \dots, W_{2i}, W_{2j}, \dots, W_{gp}$ die Gewichtsanteile der einzelnen Kettenlängen i, j, ..., p der Alkylreste der verschiedenen Monomeren B) 1 bis g sind, und

$n_{1i}, n_{1j}, \dots, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{gp}$ die Kettenlängen der Alkylreste i, j, ..., p der Monomere B) 1 bis g sind.

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, in the weight ratio A:B = 10:1 to 1:10,

A) at least one copolymer of ethylene and 8 - 21 mol% of at least one acrylic or vinyl ester having a C_1 - C_{18} -alkyl radical and

B) at least one comb polymer having a number-average molecular weight M_w of from 1000 to 100 000 g/mol, measured by means of GPC against polystyrene, containing at least 80 mol% of structural units having

C₈-C₁₆-alkyl radicals, the structural units being selected from C₈-C₁₆-alkyl (meth)acrylates, C₈-C₁₆-alkyl vinyl esters, C₈-C₁₆-alkyl vinyl ethers, C₈-C₁₆-alkyl (meth) acrylamides, C₈-C₁₆-alkyl allyl ethers and C₈-C₁₆-alkyl diketenes,
 where the sum R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

of the molar averages of the carbon chain length distributions in the alkyl radicals of the monomers B) is from 11.0 to 14.0,
 where

m_1, m_2, \dots, m_g are the molar fractions of the abovementioned monomers B) in the polymer and the sum of the molar fractions m_1 to $m_g = 1$,
 $w_{1i}, w_{1j}, w_{2i}, w_{2j}, \dots, w_{gp}$ are the proportions by weight of the individual chain lengths i, j, \dots, p of the alkyl radicals of the different monomers B) 1 to g , and
 $n_{1i}, n_{1j}, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{gp}$ are the chain lengths of the alkyl radicals i, j, \dots, p of the monomers B) 1 to g .

2. A fuel oil composition as claimed in claim 1, wherein R is from 11.5 to 13.5.
3. A 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 neononanoate, vinyl 2-ethylhexanoate and/or vinyl neodecanoate, and the total comonomer content is between 8 and 21 mol%.
4. A 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. A 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 at 140°C of between 20 and 10 000 mPas.
6. A 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 determined by means of ¹H NMR spectroscopy of between 1 and 9 CH₃/100 CH₂ groups which do not stem from the comonomers.
7. A 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 esters, amides and/or imides of ethylenically unsaturated carboxylic acids having from 3 to 8 carbon atoms and alcohols or amines having from 8 to 16 carbon atoms in the alkyl radicals.
8. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 7, wherein the copolymers which make up constituent B contain comonomers which are derived from esters and/or ethers of ethylenically unsaturated alcohols having from 2 to 10 carbon atoms and carboxylic acids or alcohols having from 8 to 16 carbon atoms in the alkyl radicals.
9. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 8, wherein the copolymers which make up constituent B contain comonomers which are derived from esters, amides and/or imides of ethylenically unsaturated dicarboxylic acids having from 4 to 8 carbon atoms and alcohols or amines having from 8 to 16 carbon atoms in the alkyl radicals.
10. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 9, wherein the copolymers which make up constituent B comprise comonomers which are derived from α-olefins having 10 to 20 carbon atoms.
11. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 10, wherein the comonomers of which constituent B is composed contain substantially linear alkyl radicals, the substantially linear alkyl radicals comprising up to 30% by weight of branched isomers.
12. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 11, comprising polar nitrogen-containing paraffin dispersants.

13. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 12, 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.

14. A fuel oil composition as claimed in one or more of claims 1 to 13, wherein the alcohol is methanol or ethanol.

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

16. The use of an additive as claimed in one or more of claims 1 to 12 for improving the cold flow properties of fuel oils of animal or vegetable origin.

17. An additive comprising in the weight ratio 1:10 to 10:1

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

B) at least one comb polymer having a number-average molecular weight M_w of from 1000 to 100 000 g/mol, measured by means of GPC against polystyrene, containing at least 80 mol% of structural units having C₈-C₁₆-alkyl radicals, the structural units being selected from C₈-C₁₆-alkyl (meth)acrylates, C₈-C₁₆-alkyl vinyl esters, C₈-C₁₆-alkyl vinyl ethers, C₈-C₁₆-alkyl (meth) acrylamides, C₈-C₁₆-alkyl allyl ethers and C₈-C₁₆-alkyl diketenes, where the sum R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

of the molar averages of the carbon chain length distributions in the alkyl radicals of the monomers B) is from 11.0 to 14.0,

where

m₁, m₂, ... m_g are the molar fractions of the abovementioned monomers B) in the polymer and the sum of the molar fractions m₁ to m_g = 1,

w_{1i}, w_{1j}, ... w_{2i}, w_{2j}, ... w_{gp} are the proportions by weight of the individual chain lengths i, j, ... p of the alkyl radicals of the different monomers B) 1 to g, and

n_{1i}, n_{1j}, ... n_{2i}, n_{2j}, ... n_{gp} are the chain lengths of the alkyl radicals i, j, ... p of the monomers B) 1 to g.

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 en un rapport en poids A:B = 10:1 à 1:10,

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

B) au moins un polymère en peigne ayant un poids moléculaire moyen en nombre M_w de 1 000 à 100 000 g/mol, mesuré par CPG contre le polystyrène, contenant au moins 80 % en moles d'unités structurales comprenant des radicaux alkyle en C₈-C₁₆, les unités structurales étant choisies parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₈-C₁₆, les esters vinyliques d'alkyle en C₈-C₁₆, les éthers vinyliques d'alkyle en C₈-C₁₆, les (méth)acrylamides d'alkyle en C₈-C₁₆, les éthers allyliques d'alkyle en C₈-C₁₆ et les (alkyle en C₈-C₁₆) dicétènes,

la somme R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

de la moyenne molaire des distributions de longueurs de chaînes C dans les radicaux alkyle des monomères B) étant de 11,0 à 14,0,

avec

m_1, m_2, \dots, m_g représentant les fractions molaires des monomères B) susmentionnés dans le polymère, la somme des fractions molaires m_1 à $m_g = 1$,

$w_{1i}, w_{1j}, w_{2i}, w_{2j}, \dots, w_{gp}$ représentant les proportions en poids des longueurs de chaînes individuelles i, j, \dots, p des radicaux alkyle des différents monomères B) 1 à g , et

$n_{1i}, n_{1j}, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{gp}$ représentant les longueurs de chaînes des radicaux alkyle i, j, \dots, p des monomères B) 1 à g .

2. Composition d'huile combustible selon la revendication 1, dans laquelle R vaut 11,5 à 13,5.
3. Composition d'huile combustible selon la revendication 1 et/ou 2, dans laquelle, dans le constituant A, outre l'éthylène, 3,5 à 20 % en moles d'acétate de vinyle et 0,1 à 12 % en moles d'ester vinylique de l'acide néononanoïque, d'ester vinylique de l'acide 2-éthylhexanoïque et/ou d'ester vinylique de l'acide néodécanoïque sont contenus, la teneur totale en comonomères étant comprise entre 8 et 21 % en moles.
4. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, dans laquelle, dans le constituant A, outre l'éthylène et 8 à 18 % en moles d'esters vinyliques, 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 sont contenues.
5. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans laquelle les copolymères qui constituent le constituant A présentent des viscosités à l'état fondu à 140 °C comprise entre 20 et 10 000 mPa·s.
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 ramifications déterminés par spectroscopie RMN ^1H compris entre 1 et 9 groupes $\text{CH}_3/100$ groupes CH_2 , qui ne proviennent pas des comonomères.
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'esters, d'amides et/ou d'imides d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés de 3 à 8 atomes C et d'alcools ou d'amines de 8 à 16 atomes C dans les radicaux alkyle.
8. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant B contiennent des comonomères qui dérivent d'esters et/ou d'éthers d'alcools éthyléniquement insaturés de 2 à 10 atomes C et d'acides carboxyliques ou d'alcools de 8 à 16 atomes C dans les radicaux alkyle.
9. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant B contiennent des comonomères qui dérivent d'esters, d'amides et/ou d'imides d'acides dicarboxyliques éthyléniquement insaturés de 4 à 8 atomes C et d'alcools ou d'amines de 8 à 16 atomes C dans les radicaux alkyle.
10. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, dans laquelle les copolymères qui composent le constituant B contiennent des comonomères qui dérivent d' α -oléfines de 10 à 20 atomes de carbone.
11. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 10, dans laquelle les comonomères à partir desquels le constituant B est formé contiennent principalement des radicaux alkyle linéaires, les radicaux alkyle principalement linéaires comprenant jusqu'à 30 % en poids d'isomères ramifiés.
12. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, contenant des dispersants paraffiniques polaires contenant de l'azote.
13. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **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.
14. Composition d'huile combustible selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisée en ce que** l'alcool est le méthanol ou l'éthanol.

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

16. Utilisation d'un additif selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12 pour améliorer les propriétés d'écoulement à froid d'huiles combustibles d'origine animale ou végétale.

17. Additif, contenant en un rapport en poids de 1:10 à 10:1

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

B) au moins un polymère en peigne ayant un poids moléculaire moyen en nombre M_w de 1 000 à 100 000 g/mol, mesuré par CPG contre le polystyrène, contenant au moins 80 % en moles d'unités structurales comprenant des radicaux alkyle en C₈-C₁₆, les unités structurales

étant choisies parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₈-C₁₆, les esters vinyliques d'alkyle en C₈-C₁₆, les éthers vinyliques d'alkyle en C₈-C₁₆, les (méth)acrylamides d'alkyle en C₈-C₁₆, les éthers allyliques d'alkyle en C₈-C₁₆ et les (alkyle en C₈-C₁₆) dicétènes, la somme R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

de la moyenne molaire des distributions de longueurs de chaînes C dans les radicaux alkyle des monomères B) étant de 11,0 à 14,0,

avec

m₁, m₂, ... m_g représentant les fractions molaires des monomères B) susmentionnés dans le polymère, la somme des fractions molaires m₁ à m_g = 1,

w_{1i}, w_{1j}, w_{2i}, w_{2j}, ... w_{gp} représentant les proportions en poids des longueurs de chaînes individuelles i, j, ... p des radicaux alkyle des différents monomères B) 1 à g, et

n_{1i}, n_{1j}, n_{2i}, n_{2j}, ... n_{gp} représentant les longueurs de chaînes des radicaux alkyle i, j, ... p des monomères B) 1 à g.

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]
- WO 9522300 A [0013]
- EP 0746598 A [0013]
- EP 1380635 A [0014]
- WO 9410267 A [0015]
- EP 485774 A [0016]
- EP 0626442 A [0017]
- EP 0694125 A [0017]
- EP 1032620 A [0018]
- EP 0271738 A [0031]
- EP 0922716 A [0031]
- DE 3443475 A [0032]
- EP 0203554 B [0032]
- EP 0254284 B [0032]
- EP 0405270 B [0032]
- EP 0463518 B [0032]
- EP 0493769 B [0032]
- EP 0778875 A [0032]
- DE 19620118 A [0032]
- DE 19620119 A [0032]
- EP 0926168 A [0032]
- US 4211534 A [0067]
- EP 0398101 A [0067]
- EP 0154177 A [0067]
- EP 0413279 B1 [0067]
- EP 0606055 A2 [0067]