



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 473 353 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
03.11.2004 Patentblatt 2004/45

(51) Int Cl.7: **C10L 1/02**, C10L 1/18,
C10L 1/14

(21) Anmeldenummer: **04008585.4**

(22) Anmeldetag: **08.04.2004**

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

- **Reimann, Werner, Dr.**
65929 Frankfurt am Main (DE)
- **Neuhaus, Ulrike**
46147 Oberhausen (DE)
- **Braun, Renate**
46539 Dinslaken (DE)

(30) Priorität: **28.04.2003 DE 10319028**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al**
Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach/Ts. (DE)

(72) Erfinder:
• **Siggelkow, Bettina, Dr.**
46145 Oberhausen (DE)

(54) **Demulgatoren für Mischungen aus Mitteldestillaten mit Brennstofföle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus

ne freie Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g aufweist.

A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

B) einem Biobrennstofföl,

sowie einem kleineren Anteil

C) eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 Mol-% einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens ei-

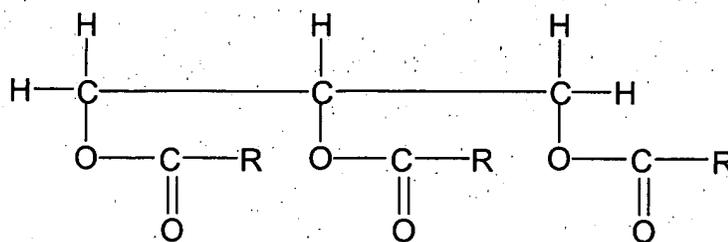
EP 1 473 353 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivs als Demulgator für Mischungen aus Mitteldestillaten mit pflanzlichen oder tierischen Brennstoffölen 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 biologisch abbaubar und umweltverträglich eingestuft werden.

[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 niederer Alkohole wie Methanol oder Ethanol zu überführen. Zum Stand der Technik gehören auch Mischungen aus Mitteldestillaten mit Ölen pflanzlicher oder tierischer Herkunft (im folgenden auch "Biobrennstofföle" genannt).

[0006] EP-B-0 665 873 offenbart eine Brennstoffölzusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a) ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein 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.

[0007] Ein Hindernis für die Verwendung von Mischungen aus Mitteldestillaten und Biobrennstoffölen ist deren starke Neigung, mit Wasser stabile Emulsionen einzugehen. Solche Emulsionen bewirken in der Verteilungskette der Brennstofföle sowie bei deren Verwendung in Kraftfahrzeugen Korrosionsprobleme.

[0008] Aufgabe dieser Erfindung war es somit, einen geeigneten Demulgator für Mischungen aus Mitteldestillaten und Biobrennstoffölen zu finden.

[0009] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Ethylencopolymere, die hydrophile Substituenten enthalten, ausgezeichnete Demulgatoren für solche Mischungen sind.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist ein Brennstofföl, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus

A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

B) einem Biobrennstofföl,

sowie einem kleineren Anteil

C) eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 mol-% einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g aufweist.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des unter C) definierten Copolymers als Demulgator in Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen mit Biobrennstoffölen.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Demulgierung von Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen mit Biobrennstoffölen, indem man den Mischungen das oben definierte Copolymer zusetzt.

[0013] Als Bestandteil A) werden Mitteldestillat-Brennstofföle verwendet. Damit bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Vorzugsweise werden solche Mitteldestillate verwendet, die weniger als 350 ppm Schwefel, besonders bevorzugt weniger als 200 ppm Schwefel insbesondere weniger als 50 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 10 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. Vorzugsweise haben die Mitteldestillate Aromatengehalte von unter 28 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-%.

[0014] Als Bestandteil B) werden Biobrennstofföle verwendet. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Biobrennstofföl, das häufig auch als "Biodiesel" oder "Biotreibstoff" bezeichnet wird, um Fettsäurealkylester aus Fettsäuren mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Gewöhnlich enthält ein größerer Teil der Fettsäuren ein, zwei oder drei Doppelbindungen. Besonders bevorzugt handelt es sich z.B. um Rapsölsäuremethylester und speziell um Mischungen, die Raps-, Sonnenblumen- und/oder Sojaölsäuremethylester enthalten.

[0015] Beispiele für Öle, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, sind Rapsöl, Korianderöl, Baumwollsamensöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Sojaöl, Sensesamenöl, Rindertalg, Knochenöl und Fischöl. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich von Weizen, Jute, Sesam, Scheabaumnuß, Arachisöl und Leinöl ableiten und können aus diesen nach im Stand der Technik bekannten Verfahren abgeleitet werden. Außerdem können Öle verwendet werden, welche aus gebrauchten Altölen, wie Fritieröl gewonnen wurden. 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 Rapskörnern erhältlich ist. Des Weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0016] Als niedrigere Alkylester von Fettsäuren kommen die folgenden in Betracht, beispielsweise als handelsübliche Mischungen: Die Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure, 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.

[0017] Handelsübliche Mischungen der genannten Art werden beispielsweise durch Spaltung und Veresterung von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen durch ihre Umesterung mit niedrigeren aliphatischen Alkoholen erhalten. 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, Baumwollsamensöl, 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.

[0018] Das Mischungsverhältnis der Bestandteile A und B kann beliebig variieren. Es liegt vorzugsweise zwischen A:B = 99,9:0,1 und 0,1:99,9, insbesondere 99:1 und 1:99, speziell 95:5 und 5:95, beispielhaft 85:15 und 15:85 oder 80:20 und 20:80.

[0019] Bestandteil C) ist ein Ethylencopolymer. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Copolymer eine OH-Zahl von 20 bis 250, insbesondere 25 bis 200 mg KOH/g auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht M_w von 700 bis 10.000 g/mol auf.

[0020] Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen, die neben Ethylen im Copolymer enthalten sind, handelt es sich vorzugsweise um Vinyl-ester, Acryl-ester, Mono- und Di-ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Methacryl-ester, Alkylvinylether und/oder Alkene, die Hydroxyalkyl-, Hydroxyalkenyl-, Hydroxycycloalkyl- oder Hydroxyarylreste tragen. Diese Reste enthalten wenigstens eine Hydroxylgruppe, die an einer beliebigen Stelle des Restes stehen kann, bevorzugt aber am Kettenende (ω -Stellung) bzw. in para-Stellung bei Ringsystemen steht.

[0021] Bei den Vinyl-estern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1

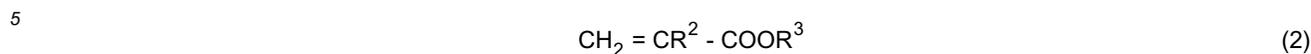


worin R^1 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl sowie die entspre-

EP 1 473 353 A1

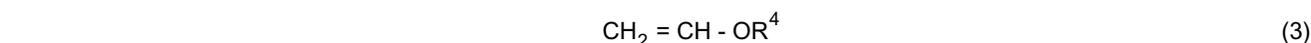
chenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Vinylester umfassen 2-Hydroxyethylvinylester, α -Hydroxypropylvinylester, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester sowie Diethylenglykolmonovinylester.

[0022] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R^2 Wasserstoff oder Methyl und R^3 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Glycerinmonoacrylat. Genauso geeignet sind die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, sowie Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit Diolen.

[0023] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



worin R^4 C_1 - C_{30} -Hydroxyalkyl, vorzugsweise C_1 - C_{12} -Hydroxyalkyl, speziell C_2 - C_6 -Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Alkylvinylether umfassen 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether und Cyclohexandimethanolmonovinylether.

[0024] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte Hydroxykohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-buten-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-buten-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol.

[0025] Zur Verwendung als Demulgator sind ebenfalls Copolymere, enthaltend Struktureinheiten, die sich aus Ethylen und Vinylalkohol ableiten, geeignet. Copolymere dieser Art können hergestellt werden, indem man ein Copolymer, enthaltend Struktureinheiten, die sich von Ethylen und Vinylacetat ableiten, teilweise oder vollständig hydrolysiert.

[0026] Desgleichen können Copolymere, die sich von Ethylen und Glycidylresten tragenden Monomeren, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat oder Glycidylallylether ableiten, nach Hydrolyse mit Wasser, Alkoholen, wie Methanol oder Glykol bzw. Aminen, wie z.B. Ammoniak, Methylamin, Ethanolamin oder Diethanolamin erfindungsgemäß verwendet werden.

[0027] Weiterhin lässt sich eine Demulgierung in erfindungsgemäßer Weise durch Verwendung von Ethylencopolymeren erzielen, die oxalkylierte Säuregruppen enthalten. Dazu geeignete Ethylencopolymere sind beispielsweise solche mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid. Dazu werden diese säuregruppenhaltigen Copolymere an den Säuregruppen mit C_1 - bis C_{10} -Alkylenoxiden oxalkyliert. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Oxalkylierung erfolgt vorzugsweise mit einem Einsatz von 0,5 bis 10 mol, insbesondere 1 bis 5 mol und speziell 1 bis 2 mol Alkylenoxid pro mol Säuregruppe.

[0028] Der molare Anteil an hydroxyfunktionalisierten Comonomeren am Copolymeren beträgt vorzugsweise 0,5 bis 15 %, insbesondere 1 bis 12 %.

[0029] Die Schmelzviskositäten der erfindungsgemäßen Copolymere bei 140°C liegen vorzugsweise unterhalb 10.000 mPas, insbesondere zwischen 10 und 1000 mPas und speziell zwischen 15 und 500 mPas.

[0030] Die erfindungsgemäßen Copolymere enthalten neben Ethylen mindestens ein Comonomer mit Hydroxylgruppen. Sie können noch weitere, beispielsweise ein, zwei oder drei weitere olefinisch ungesättigte Comonomere enthalten. Solche olefinisch ungesättigten Comonomere sind beispielsweise Vinylester, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylester, Methacrylester, Vinylether oder Olefine. Besonders bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylester von Neocarbonsäuren mit 8, 9, 10, 11 oder 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Acryl- und Methacrylester sind solche mit Alkoholen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Methanol, Ethanol, Propanol, n-Butanol, iso-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugte Vinylether, sind Hydroxyvinylether. Besonders bevorzugte Olefine sind solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, speziell Propen, Isobutylen, Diisobutylen, Norbornen, 4-Methylpenten-1 und Hexen. Besonders bevorzugt sind Terpolymere aus Ethylen, einem hydroxyfunktionalisierten Comonomer und entweder Vinylacetat oder einem Vinylester einer Neocarbonsäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen. Enthalten die Copolymeren ein weiteres Comonomer, so beträgt dessen molarer Anteil vorzugsweise bis zu 18 %, insbesondere bis zu 12 %.

[0031] Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seiten 169 bis 178). Geeignet sind die Polymerisation in

Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Hochdruckmassepolymerisation. Vorzugsweise wendet man die Hochdruckmassepolymerisation an, die bei Drücken von 50 bis 400 MPa, vorzugsweise 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 50 bis 350°C, vorzugsweise 100 bis 300°C, durchgeführt wird. Die Reaktion der Comonomeren 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)-peroxidicarbonat, 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 Comonomerengemisch, eingesetzt.

[0032] Die gewünschte Schmelzviskosität der Copolymerisate wird bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

[0033] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein, wengleich sich die lösungsmittelfreie Arbeitsweise besonders bewährt hat. Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Comonomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Comonomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-B-0 271 738).

[0034] Die Copolymere C) werden den A) und B) enthaltenden Mischungen in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% und speziell 0,01 bis 0,05 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 % Lösemittel.

[0035] Die Copolymere C) können dem zu additivierenden Öl gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren zugeführt werden. Wenn mehr als eine Copolymerkomponente verwendet werden soll, können solche Komponenten zusammen oder separat in beliebiger Kombination in das Öl eingebracht werden.

[0036] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die Copolymere C) auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Eigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren), Alkylphenol-Aldehydharze, polymere Kaltfließverbesserer sowie öllösliche Amphiphile.

[0037] So haben sich Mischungen der Copolymere C) mit solchen Copolymerisaten hervorragend bewährt, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymeren, Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymeren zur gleichzeitigen Verbesserung der Fließfähigkeit und Schmierwirkung von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerisate der 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 8 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 40 Gew.-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 40 Gew.-% Vinylestern und/oder 1 bis 40 Gew.-% langkettige Vinylester noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen wie z.B. Isobutylene, Diisobutylene, Propylene, Methylpentene oder Norbornene.

[0038] Bei den Paraffindispersatoren handelt es sich vorzugsweise um niedermolekulare oder polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze, Imide und/oder Amide. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocosefettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspiroisactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279 B1) und

nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxylalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

[0039] Als Co-Additive, die eine Paraffindispargierung bewirken sind beispielsweise Ester geeignet. Diese Ester leiten sich von Polyolen mit 3 oder mehr OH-Gruppen ab, insbesondere von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten wie z.B. Polyglycerin. Die Polyole sind im allgemeinen mit 1 bis 100 mol Alkylenoxid, bevorzugt 3 bis 70, insbesondere 5 bis 50 mol Alkylenoxid pro mol Polyol umgesetzt. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Alkoxylierung erfolgt nach bekannten Verfahren.

[0040] Die für die Veresterung der alkoxylierten Polyole geeigneten Fettsäuren haben vorzugsweise 8 bis 50, insbesondere 12 bis 30, speziell 16 bis 26 C-Atome. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margaritin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure, Öl- und Erucasäure, Palmitlein-, Myristolein, Ricinolsäure, sowie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen. Bevorzugte Fettsäuremischungen enthalten mehr als 50% Fettsäuren mit mindestens 20 C-Atomen. Bevorzugt enthalten weniger als 50 % der zur Veresterung verwendeten Fettsäuren Doppelbindungen, insbesondere weniger als 10 %; speziell sind sie weitestgehend gesättigt. Unter weitestgehend gesättigt soll hier eine Iodzahl der verwendeten Fettsäure von bis zu 5 g I pro 100 g Fettsäure verstanden werden. Die Veresterung kann auch ausgehend von reaktiven Derivaten der Fettsäuren wie Estern mit niederen Alkoholen (z.B. Methyl- oder Ethylester) oder Anhydriden erfolgen.

[0041] Zur Veresterung der alkoxylierten Polyole können auch Gemische obiger Fettsäuren mit fettlöslichen, mehrwertigen Carbonsäuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete mehrwertige Carbonsäuren sind Dimerfettsäuren, Alkenylbernsteinsäuren und aromatische Polycarbonsäuren sowie deren Derivate wie Anhydride und C_1 - bis C_5 -Ester. Bevorzugt sind Alkenylbernsteinsäuren und deren Derivate mit Alkylresten mit 8 bis 200, insbesondere 10 bis 50 C-Atomen. Beispiele sind Dodeceny-, Octadeceny- und Poly(isobutenyl)bernsteinsäureanhydrid. Bevorzugt werden die mehrwertigen Carbonsäuren dabei zu untergeordneten Anteilen von bis zu 30 Mol-%, bevorzugt 1 bis 20 Mol-%, insbesondere 2 bis 10 Mol-% eingesetzt.

[0042] Ester und Fettsäure werden für die Veresterung bezogen auf den Gehalt an Hydroxylgruppen einerseits und Carboxylgruppen andererseits im Verhältnis 1,5:1 bis 1:1,5 eingesetzt, bevorzugt 1,1:1 bis 1:1,1, insbesondere equimolar. Die paraffindispargierende Wirkung ist besonders ausgeprägt, wenn mit einem Säureüberschuss von bis zu 20 Mol-%, speziell bis zu 10 Mol-%, insbesondere bis zu 5 Mol-% gearbeitet wird.

[0043] Die Veresterung wird nach üblichen Verfahren durchgeführt. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung von Polyolalkoxyolat mit Fettsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. para-Toluolsulfonsäure, C_2 - bis C_{50} -Alkylbenzolsulfonsäuren, Methansulfonsäure oder sauren Ionenaustauschern. Die Abtrennung des Reaktionswassers kann destillativ durch Direktkondensation oder bevorzugt mittels azeotroper Destillation in Anwesenheit organischer Lösemittel, insbesondere aromatischer Lösemittel wie Toluol, Xylol oder auch höher siedender Gemische wie Shellol A, Shellol B, Shellol AB oder Solvent Naphtha erfolgen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt vollständig, d.h. für die Veresterung werden 1,0 bis 1,5 mol Fettsäure pro mol Hydroxylgruppen eingesetzt. Die Säurezahl der Ester liegt im allgemeinen unter 15 mg KOH/g, bevorzugt unter 10 mg KOH/g speziell unter 5 mg KOH/g.

[0044] Besonders bevorzugte Paraffindispargatoren werden durch Reaktion von Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten, mit einem Amin hergestellt. Bei diesem Amin handelt es sich um eine Verbindung der Formel $NR^6R^7R^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für C_8 - C_{36} -Alkyl, C_6 - C_{36} -Cycloalkyl, C_8 - C_{36} -Alkenyl, insbesondere C_{12} - C_{24} -Alkyl, C_{12} - C_{24} -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, C_1 - C_{36} -Alkyl, C_2 - C_{36} -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(A-O)_x$, E oder $-(CH_2)_n$ -NYZ bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, C_1 - C_{30} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{30} -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, C_1 - C_{30} -Alkyl oder $-(A-O)_x$ bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



[0045] Die Paraffindispargatoren können den Copolymeren C) beigemischt oder separat dem zu additivierenden Mitteldestillat zugesetzt werden.

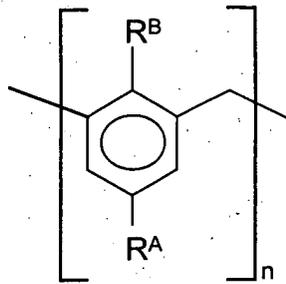
[0046] Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben. Die Alkyl- oder Alkenylreste des Alkylphenols besitzen 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 Kohlenstoffatome. Sie können linear oder bevorzugt verzweigt sein, wobei die Verzweigung sekundäre wie auch tertiäre Strukturelemente enthalten kann. Bevorzugt handelt es sich um n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl sowie Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl und Polyisobutenyl bis C_{24} . Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 20 Mol-% Phenoleinheiten und/oder Alkylphenole mit kurzen Alkylketten wie z. B. Butylphenol ent-

halten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden.

[0047] Der Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz besitzt 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome und kann weitere funktionelle Gruppen tragen. Bevorzugt ist er ein aliphatischer Aldehyd, besonders bevorzugt ist er Formaldehyd.

[0048] Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt vorzugsweise 350 - 10.000, insbesondere 400 - 5000 g/mol. Bevorzugt entspricht dies einem Kondensationsgrad n von 3 bis 40, insbesondere von 4 bis 20. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^A für C_6 - C_{24} -Alkyl oder -Alkenyl, R^B für OH oder $O-(A-O)_x-H$ mit $A = C_2$ - C_4 -Alkylen und $x = 1$ bis 50, und n für eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 steht.

[0050] Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

[0051] Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

[0052] Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein Alkylphenol mit 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9-18 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und mindestens ein Aldehyd miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise 0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

[0053] Geeignete Alkylphenole sind insbesondere *n*- und iso-Hexylphenol, *n*- und iso-Octylphenol, *n*- und iso-Nonylphenol, *n*- und iso-Decylphenol, *n*- und iso-Dodecylphenol, Tetradecylphenol, Hexadecylphenol, Octadecylphenol, Eicosylphenol, Tripropenylphenol, Tetrapropenylphenol und Poly(isobutenyl)phenol bis C_{24} .

[0054] Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Die Alkylphenole können einen oder mehrere Alkylreste tragen. Vorzugsweise sind sie zu höchstens 5 Mol-%, insbesondere zu höchstens 20 Mol-% und speziell höchstens 40 Mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert. Bevorzugt tragen höchstens 40 Mol-%, insbesondere höchstens 20 Mol-% der eingesetzten Alkylphenole in ortho-Position einen Alkylrest. Speziell sind die Alkylphenole in ortho-Position zur Hydroxylgruppe nicht mit tertiären Alkylgruppen substituiert.

[0055] Der Aldehyd kann ein Mono- oder Dialdehyd sein und weitere funktionelle Gruppen wie $-COOH$ tragen. Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Glutardialdehyd und Glyoxalsäure, bevorzugt ist Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20 - 40 gew.-%igen wässrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

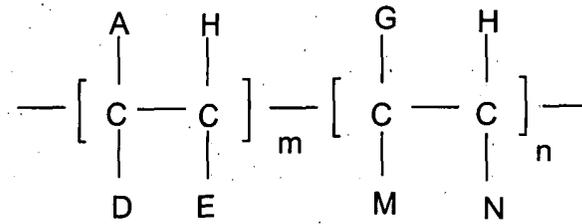
[0056] Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamidosen oder Halogenessigsäuren, und in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höheren Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100 - 160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z.B. Benzinfraktionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie ® Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ®

EP 1 473 353 A1

Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol, ® ISOPARund ® Shellsol D-Typen.

[0057] Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8,117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆-C₂₄-α-Olefin und einem N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0058] Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
- D H, CH₃, A oder R;
- E H oder A;
- G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
- M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
- N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
- R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
- R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
- n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

[0059] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Copolymere C) mit polymeren Kaltfließverbesserern, Paraffindispersatoren, Kammpolymeren bzw. Harzen beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0060] Die Copolymere C) können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z. B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven Schlamminhibitoren, Dehazern und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

Charakterisierung der Testöle:

[0061] Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116, die der Siedekenndaten gemäß ASTM D-86 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

Tabelle 1:

Analyse des verwendeten Biodiesel (im Folgenden auch "RME" genannt)	
Kettenlängen	Anteil
Vorlauf	0,12
C ₁₂	0,01

EP 1 473 353 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Analyse des verwendeten Biodiesel (im Folgenden auch "RME" genannt)	
Kettenlängen	Anteil
C ₁₃ + iso C ₁₄	0,01
C ₁₄ : 0	0,05
C ₁₄ :1	0,0
C ₁₅ + iso-C ₁₆	0,05
C ₁₆ : 0	4,64
C ₁₆ : 1/2/3	0,28
C ₁₇ + iso-C ₁₈	0,11
C ₁₈ : 0	0,37
C ₁₈ : 1 trans + cis	61,72
C ₁₈ : 2 trans + cis	19,16
C ₁₈ : 3	9,01
C ₁₉ + iso-C ₂₀	0,29
C ₂₀ : 0	0,70
C ₂₀ :1/2/3	1,57
C ₂₁ + iso C ₂₂	0,26
C ₂₂ : 0	0,36
C ₂₂ : 1/2/3	0,39
C ₂₄ 0	0,15
C ₂₃ + iso C ₂₄	0,16
C ₂₄ : 1/2/3	0,18
Nachlauf	0,41
	100,00

Jod-Zahl errechnet aus GC 116

Tabelle 2:

Charakterisierung der verwendeten Mitteldestillate				
	F1	F2	F3	F4
Schwefelgehalt, ppm	7,9	4,9	32,0	900
Dichte, g/cm ³	0,8436	0,8306	0,8348	0,8487
Siedebeginn, °C	209,9	143,9	209,1	203,7
Siedeende, °C	334,6	363,2	347,8	365,6
Siedebereich (90-20), °C	63,5	87,6	83,8	94,9
Aromatengehalt, Gew.-%	25,7	16,5	20,5	29,9

Charakterisierung der Copolymere

[0062] Folgende Copolymere wurden verwendet:

P1	E/VA 4-Hydroxybutylvinylether (4-HBVE)-Terpolymer	(3577)
P2	E/VeoVa-10/Hydroxypropylacrylat (HPA)-Terpolymer	(3365)

EP 1 473 353 A1

(fortgesetzt)

5

10

P3	E/VA/Hydroxybutylvinylether (HBVE)- Terpolymer	(3659)
P4	E/VA/Hydroxybutylvinylether (HBVE)- Terpolymer	(3636)
P5	ENA/Hydroxyethylvinylether (HEVE)- Terpolymer	(3691)
P6	E/VA/Hydroxypropylmethacrylat-Terpolymer	(3373)
P7	E/VA/2-Metyl-3-buten-2-ol-Terpolymer	(3503)
P8	E/VA-Copolymer	(3905)
P9	E/VA/Veova10-Terpolymer	(4134)
P10	E/VA/Veova10-Terpolymer	(4302)
VA = Vinylacetat		
Veova 10 = Neodecansäurevinylester		

15

[0063] Die OH-Zahlen werden für die Zwecke vorliegender Erfindung gemäß DIN 53240 durch Umsetzung mit einer definierten Menge überschüssigem Acetanhydrid und anschließende Titration der gebildeten Essigsäure bestimmt.

Tabelle 3:

20

25

30

Charakterisierung der Copolymere					
Polymer	Vinylacetat	Gehalte in Gew.-% an		V ₁₄₀ , mPa·s	OH-Zahl
		Veova 10	Hydroxy-Comonomer		
P1	29,1	-	4,2	53	20
P2	-	23,6	34,8	135	121
P3	22,2	-	13,7	88	66
P4	24,1	-	7,3	99	35
P5	21	-	11,5	96	71
P6	11,3	-	36,6	169	112
P7	26,4	-	0,77	131	5
P8	32	-	-	125	0
P9	31	8	-	110	0
P10	31,5	4,1	-	170	0

35

Wirksamkeit als Demulgator

40

[0064] Die Prüfung der Emulgierneigung von Additiven erfolgt gemäß ASTM D 1094-85. 80 ml eines Dieselmotorkraftstoffs werden in einem 100 ml Standzylinder mit 250 ppm des zu testenden Additivs versetzt und 15 Minuten bei 60°C temperiert und dann geschüttelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2 ml Pufferlösung hinzugegeben und 2 Minuten geschüttelt. Nach 5 Minuten wird die Probe optisch nach folgenden Kriterien beurteilt:

45

50

55

Bewertung der Trennschicht		Bewertung der Phasentrennung	
1	Klar und sauber	1	Komplette Abwesenheit aller Emulsionen und/oder Abscheidungen in beiden Phasen oder oben auf der Öl-Phase.
1b	kleine, klare Blasen, die schätzungsweise nicht mehr als 50 % der Trennschicht bedecken. Keine Schlieren, keine Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht.	2	Wie (1), aber zusätzlich kleine Luftbläschen oder kleine Wassertröpfchen in der Öl-Phase.
2	Schlieren, Filmbildung oder sonstige Benetzung an der Trennschicht	3	Emulsionen und/oder Niederschläge in beiden Phasen oder oben auf der Öl-Phase, und/oder Tropfen in der Wasser-Phase oder an der Wandung anhaftend (ausgenommen die Wandung über der Öl-Phase). In Klammern gesetzt: Menge der Wasserphase

EP 1 473 353 A1

(fortgesetzt)

Bewertung der Trennschicht		Bewertung der Phasentrennung	
3	Schmäler Saum oder leichte Schaumbildung, oder beides		
4	Dichter Saum oder starke Schaumbildung, oder beides		

Tabelle 4:

Wirksamkeit von Copolymeren als Demulgator in einer Mischung aus 95 Gew.-% F2 und 5 Gew.-% Biodiesel							
Bsp. Nr.	Copolymer	optische Beurteilung				Dosierung Wirkstoff ppm	
		Trennschicht	Phasentrennung		Öl-Phase		
1 (V)	ohne	3-4	14 ml	3	trübe	klar	-
2 (V)	P8	3	18 ml	3	trübe	klar	250
3 (V)	P9	4	16 ml	3	trübe	klar	250
4 (V)	P10	3	18 ml	3	trübe	klar	250
5	P1	1b*	20 ml	3	trübe	klar	250
6	P2	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
7	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
8	P6	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
9	P7	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
10	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
11	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	100
12	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	50
13	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	25
14	P3	1*	20 ml	3	trübe	klar	10
15	P6	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
16	P6	1b*	20 ml	3	trübe	klar	100
17	P6	1b*	20 ml	3	trübe	klar	50
18	P6	1b	20 ml	3	trübe	klar	25
19	P6	2	20 ml	3	trübe	klar	10
20	P2	1*	20 ml	3	trübe	klar	250
21	P2	1b*	20 ml	3	trübe	klar	50
22	P7	1b*	20 ml	3	trübe	klar	250
23	P7	1b*	20 ml	3	trübe	klar	50

* deutliche Phasentrennung, bereits nach kurzer Zeit (1 bis 2 Min.)

Tabelle 5: Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse zwischen Mitteldestillat und Biokraftstoff auf das Emulgierverhalten

Beispiel	Mittel-destillat	Biokraftstoff	Copolymer	optische Beurteilung					Dosierung Wirkstoff ppm
				Trennschicht	Phasentrennung	Menge Wasserphase	Öl-Phase	Wasser-Phase	
24 (V)	90 % F1	10 %	-	3-4	3	8 ml	trüb	klar	-
25 (V)	95 % F1	5 %	-	1b	3	20 ml	trüb	klar	-
26	90 % F1	10 %	P3	1	3	20 ml	trüb	klar	10
27 (V)	90 % F2	10 %	-	3-4	3	8 ml	trüb	klar	-
28 (V)	95 % F2	5 %	-	3-4	3	14 ml	trüb	klar	-
29	90 % F2	10 %	P3	1-2 größere klare Luftblasen	3	20 ml	trüb	klar	10
30 (V)	90 % F3	10 %	-	4	3	15 ml	trüb	klar	-
31 (V)	95 % F3	5 %	-	4	3	10 ml	trüb	klar	-
32	90 % F3	10 %	P3	1-2 größere, klare Luftblasen	3	20 ml	trüb	klar	10

EP 1 473 353 A1

[0065] Einfluss des hydroxylgruppenhaltigen Copolymers auf die Wirkung von Kaltfließeigenschaften

[0066] Es wurden ein Mitteldestillat mit einem CFPP von -7°C und dessen Mischung mit 5 % des beschriebenen Biokraftstoffs (CFPP der Mischung ebenfalls -7°C) mit Kaltfließverbesserer und hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren untersucht

5

Tabelle 6:

Beeinflussung der Kaltfließeigenschaften durch hydroxylgruppenhaltige Copolymere					
Beispiel	Brennstofföl	Copolymere			
		300 ppm P8	300 ppm P9	300 ppm P8 + 10ppmP4	300 ppm P9 + 10 ppm P4
33 (V)	Mitteldestillat	- 16	- 15	- 17	- 17
34	Mitteldestillat + Biokraftstoff	- 17	- 16	- 17	- 16

10

15

[0067] Einfluss der hydroxylgruppenhaltigen Copolymeren auf das Emulgierverhalten der Diesel/Biodiesel-Mischung in Anwesenheit von Fließverbesserern

[0068] Das Emulgierverhalten des Öls F4 mit Zusatz von 5 Gew.-% Biokraftstoff wurde durch die Zugabe von 10 ppm P4 deutlich geändert und zeigte kaum Emulgiertendenz trotz Anwesenheit von 300 ppm eines Fließverbesserers.

20

Tabelle 7:

Einfluss von Kaltfließverbesserern auf die Emulgiertendenz mit und ohne Copolymer C)							
Bsp.	Öl	optische Beurteilung				Dosierung Wirkstoff ppm	
		Trennschicht	Phasentrennung	Öl-Phase	Wasser-Phase		
35 (V)	F4	1b	20 ml	3	trüb	klar	-
36 (V)	F4+RME	3	18 ml	3	trüb	klar	-
37	F4+RME	1*	20 ml	3	trüb	klar	10
38 (V)	F4+RME	3	18 ml	3	trüb	klar	250
39	F4+RME	1b	20 ml	3	trüb	klar	10
40 (V)	F4+RME	3	18 ml	3	trüb	klar	250
41	F4+RME	1b	20 ml	3	trüb	klar	10

25

30

35

40

Patentansprüche

1. Brennstofföl, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus

A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

B) einem Biobrennstofföl,

sowie einem kleineren Anteil

C) eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 Mol-% einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g aufweist.

45

50

2. Brennstoffe) nach Anspruch 1, worin das Mischungsverhältnis A) : B) bei 99:1 bis 1:99 liegt.

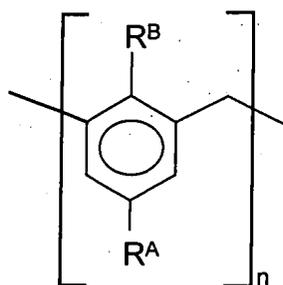
3. Brennstofföl nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die OH-Zahl des Copolymers C) zwischen 20 und 250 liegt.

55

4. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht von 700 bis 10.000 g/mol aufweist.

EP 1 473 353 A1

5. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der Anteil des hydroxyfunktionellen Comonomeren am Copolymeren zwischen 0,5 und 15 Mol-% liegt.
6. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das Copolymer C) neben Ethylen und mindestens einem hydroxyfunktionellen Comonomer noch mindestens ein weiteres Comonomer enthält, welches aus der Gruppe bestehend aus Vinylestern, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylester, Methacrylester, Vinylether oder Olefinen ausgewählt ist.
7. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin der Gehalt der aus A) und B) bestehenden Mischung an C) von 0,001 bis 5 Gew.-% beträgt.
8. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch mindestens ein Alkylphenol-Formaldehydharz der Formel



enthalten, worin R^A für C_6 - C_{24} -Alkyl oder -Alkenyl, R^B für OH oder $O-(A-O)_x-H$ mit $A = C_2$ - C_4 -Alkylen und $x = 1$ bis 50, und n für eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 steht.

9. Verwendung eines öllöslichen Copolymers aus Ethylen und mindestens 0,2 bis 35 Mol-% einer weiteren olefinisch ungesättigten Verbindung, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthält, und das eine OH-Zahl von 10 bis 300 mg KOH/g aufweist, als Demulgator in Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen mit Biobrennstoffölen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 00 8585

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
D,X	WO 94/10267 A (DAVIES BRIAN WILLIAM ; LOMBARDI ALLESSANDRO (GB); LEWTAS KENNETH (US);) 11. Mai 1994 (1994-05-11) * Seite 4, Zeile 22 - Zeile 27 * * Seite 5, Zeile 30 - Seite 6, Zeile 32 * * Seite 8, Zeile 5 - Zeile 13 * * Seite 10, Zeile 12 - Zeile 15; Ansprüche 1,10 *	1-7,9	C10L1/02 C10L1/18 C10L1/14
Y	* Seite 19, Zeile 18 - Zeile 20 * -----	8	
Y	US 6 461 393 B1 (KRULL MATTHIAS ET AL) 8. Oktober 2002 (2002-10-08) * Spalte 11, Zeile 29 - Zeile 47 * -----	8	
Y	US 6 391 071 B1 (KUPETZ MARKUS ET AL) 21. Mai 2002 (2002-05-21) * Spalte 7, Zeile 64 - Spalte 8, Zeile 55; Anspruch 1 * -----	8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
München	26. Juli 2004	Bertrand, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 04 00 8585

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.

26-07-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9410267	A	11-05-1994	AT 140474 T	15-08-1996
			AU 674179 B2	12-12-1996
			AU 5336094 A	24-05-1994
			BR 9307307 A	01-06-1999
			CA 2146542 A1	11-05-1994
			DE 69303722 D1	22-08-1996
			DE 69303722 T2	28-11-1996
			WO 9410267 A1	11-05-1994
			EP 0665873 A1	09-08-1995
			FI 951965 A	25-04-1995
			JP 8502539 T	19-03-1996
			NO 951552 A	24-04-1995
			RU 2129587 C1	27-04-1999
			US 5743923 A	28-04-1998
			ZA 9307916 A	01-06-1994

US 6461393	B1	08-10-2002	DE 10012947 A1	27-09-2001
			CA 2340849 A1	16-09-2001
			EP 1134274 A2	19-09-2001
			JP 2001294876 A	23-10-2001
			NO 20011311 A	17-09-2001

US 6391071	B1	21-05-2002	DE 19927561 C1	14-12-2000
			AU 5813400 A	09-01-2001
			WO 0078897 A1	28-12-2000
			EP 1200539 A1	02-05-2002
			JP 2003503541 T	28-01-2003

EPO FORM P0461

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