



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
15.06.2005 Patentblatt 2005/24

(51) Int Cl.7: **C10L 1/14**, C10L 1/18,
C10L 1/22

(21) Anmeldenummer: **04028306.1**

(22) Anmeldetag: **30.11.2004**

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

- **Siggelkow, Bettina, Dr.**
46145 Oberhausen (DE)
- **Hess, Martina**
45479 Mülheim a. d. Ruhr (DE)

(30) Priorität: **11.12.2003 DE 10357880**

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

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

(72) Erfinder:
• **Krull, Matthias, Dr.**
55296 Harxheim (DE)

(54) **Brennstofföle aus Mitteldestillaten und Ölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit verbesserten Kälteeigenschaften**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Brennstoffölzusammensetzung F), enthaltend

- F1) ein Brennstofföl mineralischen Ursprungs und
F2) ein Brennstofföl pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, und

als Kälteadditiv die Bestandteile

- 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, enthaltend Struktureinheiten aus

- B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und
B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen über eine Amid- und/oder Imidgruppierung gebundenen C₈-C₁₆-Alkylrest trägt,

wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 andererseits von 21,0 bis 28,0 beträgt, worin

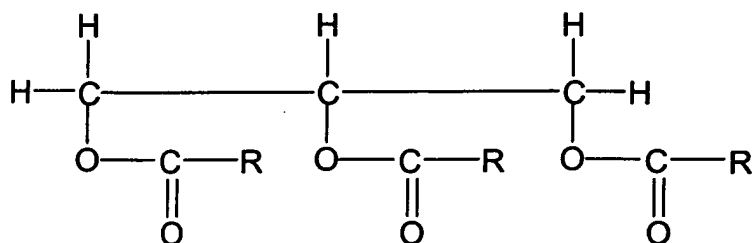
- w_1 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
 w_2 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2,
 n_1 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
 n_2 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2,
 i die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und
 j die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft mineralische Brennstofföle, enthaltend Bestandteile pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit verbesserten Kälteeigenschaften sowie die Verwendung eines Additivs als Kaltfließverbesserer für derartige 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 (Biokraftstoffe). 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 CO₂, wie vorher in Biomasse umgewandelt wurde. Es ist berichtet worden, dass bei der Verbrennung weniger Kohlendioxid als durch äquivalente Mengen 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. von 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.

[0006] Als Hindernis bei der Verwendung von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole als Dieselmotorkraftstoffsatz alleine haben sich deren Verhalten gegenüber Motorteilen wie insbesondere verschiedenen Dichtungsmaterialien erwiesen, die immer wieder zu Ausfällen der mit diesen aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Kraftstoffe betriebenen Motoren führen. Zur Umgehung dieser Probleme wird ein Einsatz dieser auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Öle als Beimischung zu konventionellen Mitteldestillaten bevorzugt.

[0007] Des weiteren hat sich bei der Verwendung von Triglyceriden wie auch von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole als Dieselmotorkraftstoffsatz alleine oder im Gemisch mit Dieselmotorkraftstoff das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen als Hindernis erwiesen. Ursache dafür sind insbesondere ihr Gehalt an Estern gesättigter Fettsäuren sowie die hohe Einheitlichkeit (weniger als 10 Hauptkomponenten) dieser Öle im Vergleich zu Mineralölmitteldestillaten. So weist z.B. Rapsölsäuremethylester (RME) einen Cold Filter Plugging Point (CFPP) von -14°C, Sojaölsäuremethylester einen CFPP von -5°C, Altfettmethylester einen CFPP von +1 °C und Tierfett einen CFPP von +9°C auf. Mit den Additiven des Standes der Technik ist es bisher oftmals nicht möglich, auf Basis dieser Ester bzw. diese Ester enthaltendem Mineraldiesel 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.

[0008] 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.

[0009] 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 Fumaratoder 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.

[0010] 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 C_1 - C_6 -Alkoholen (FAE) dadurch gekennzeichnet, dass man

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

[0011] 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.

[0012] EP-B-0 153 176 offenbart die Verwendung von Polymeren auf Basis ungesättigter C_4 - C_8 -Dicarbonsäure-di-Alkylester mit mittleren Alkylkettenlängen von 12 bis 14 als Kaltfließverbesserer für bestimmte Erdölestillatbrennstofföle. Als geeignete Comonomere werden ungesättigte Ester, insbesondere Vinylacetat, aber auch α -Olefine genannt.

[0013] 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 C_4 - C_8 -Mono- oder Dicarbonsäure, wobei die durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome in den n-Alkylresten 12 - 14 ist und einem anderen ungesättigten Ester oder einem Olefin enthält, mit
- II) einem anderen Niedertemperaturfließverbesserer für Destillatbrennstofföle umfasst.

[0014] EP-B-0 746 598 offenbart Kammpolymere als Kälteadditiv in Brennstoffölen, die einen Cloud Point von höchstens -10°C aufweisen.

[0015] Mit den bekannten Additiven ist es bisher oftmals nicht möglich, Fettsäureester enthaltende Mitteldestillate 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 Sedimentationsstabilität der additvierten Öle. Die unterhalb des Cloud Points ausfallenden Paraffine und Fettsäureester sedimentieren bei längerer Lagerung unterhalb des Cloud Points und führen am Boden des Lagerbehälters zur Bildung einer Phase mit schlechteren Kälteeigenschaften. Es bestand somit die Aufgabe, Brennstofföle mit verbesserten Kälteeigenschaften zur Verfügung zu stellen, die Mit-

teldestillate und Fettsäureester enthalten, wobei deren CFPP-Werte bei -20°C und darunter liegen. Ferner soll die Sedimentation ausgefallener Paraffine und Fettsäureester bei längerer Lagerung des Brennstofföls im Bereich seines Cloud Points bzw. darunter verlangsamt oder verhindert werden.

[0016] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Brennstofföle aus Mitteldestillaten und Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, die ein Ethylencopolymere und bestimmte Kammpolymere enthaltendes Additiv umfassen, ausgezeichnete Kälteeigenschaften zeigen.

[0017] Gegenstand der Erfindung ist somit eine Brennstoffölszusammensetzung F), enthaltend

F1) ein Brennstofföl mineralischen Ursprungs und

F2) ein Brennstofföl pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, und

als Kälteadditiv die Bestandteile

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, enthaltend Struktureinheiten aus

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

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

wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 andererseits von 21,0 bis 28,0 beträgt, worin

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

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

n₁ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

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

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

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

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Additivs, enthaltend die Bestandteile A) und B), zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölszusammensetzungen F), enthaltend Brennstofföle mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffölszusammensetzungen F), enthaltend Brennstofföle mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs, mit verbesserten Kälteeigenschaften, indem man der Mischung von Brennstoffölen mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs das oben definierte Additiv, enthaltend die Bestandteile A) und B), zusetzt.

[0020] Bevorzugte Öle mineralischen Ursprungs sind Mitteldestillate. Das Mischungsverhältnis zwischen den Brennstoffölen tierischen und/oder pflanzlichen Ursprungs (die im folgenden auch als Biobrennstofföle bezeichnet werden) und Mitteldestillaten kann zwischen 1:99 und 99:1 liegen. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die 2 bis 50 Vol.-%, insbesondere 5 bis 40 Vol.-% und speziell 10 bis 30 Vol.-% Biobrennstofföle enthalten. Diesen Mischungen verleihen die erfindungsgemäßen Additive überlegene Kälteeigenschaften.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nimmt Q Werte zwischen 22,0 und 27,0, insbesondere 23,0 bis 26,0 und beispielsweise 23, 24, 24,5, 25 oder 26 an.

[0021] Unter Seitenkettenlänge von Olefinen wird hier der vom Polymerrückgrat abgehende Alkylrest verstanden, also die Kettenlänge des monomeren Olefins abzüglich der beiden olefinisch gebundenen C-Atome. Bei Olefinen mit nicht endständigen Doppelbindungen wie z.B. Olefinen mit Vinylidengruppierung ist entsprechend die Gesamtketten-

länge des Olefins abzüglich der ins Polymerrückgrat übergehenden Doppelbindung zu berücksichtigen.

[0022] 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 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. 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.

[0023] 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-% des jeweiligen 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.

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.

[0024] Die Copolymere (A) sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt wird die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von 50 bis 400 MPa, bevorzugt 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 100 bis 300°C, bevorzugt 150 bis 220°C durchgeführt. In einer besonders bevorzugten Herstellungsvariante erfolgt die Polymerisation in einem Mehrzonenreaktor, wobei die Temperaturdifferenz zwischen den Peroxiddosierungen entlang des Rohrreaktors möglichst niedrig gehalten wird, d.h. < 50°C, bevorzugt < 30°C, insbesondere < 15°C. Bevorzugt differieren die Temperaturmaxima in den einzelnen Reaktionszonen dabei um weniger als 30°C, besonders bevorzugt um weniger als 20°C und speziell um weniger als 10°C.

[0025] 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)peroxidcarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azobis(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 Monomeregemisch, eingesetzt.

[0026] 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, Methyläthylketon, 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).

[0027] Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen:

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

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

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

EP 1 541 662 A1

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

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

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

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

die in EP-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;

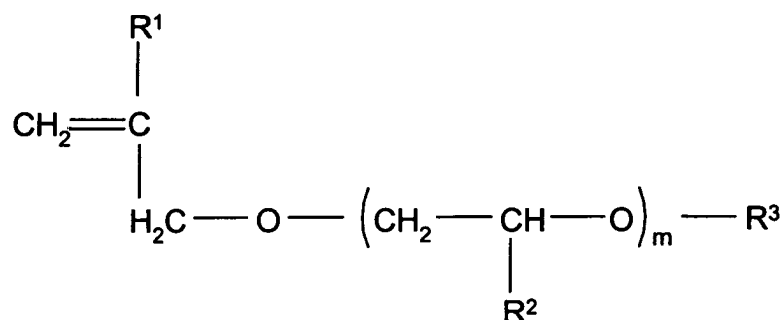
die in EP-A-0 926 168 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen und wenigstens einem olefinisch ungesättigten Comonomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

[0028] Bevorzugt werden Mischungen gleicher oder verschiedener Ethylencopolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen. Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Ethylencopolymere liegt dabei bevorzugt zwischen 20:1 und 1:20, bevorzugt 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:5.

[0029] Die Copolymere B leiten sich bevorzugt von Copolymeren ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren und deren Derivaten wie niederen Estern und Anhydriden ab. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und deren Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen sowie deren Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid. Als Comonomere sind Monoolefine mit 10 bis 20, insbesondere mit 12 bis 18 C-Atomen besonders geeignet. Diese sind bevorzugt linear und die Doppelbindung ist vorzugsweise endständig wie beispielsweise bei Dodecen, Tridecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Heptadecen und Octadecen. Das Verhältnis von Dicarbonsäure bzw. Dicarbonsäurederivat zu Olefin bzw. Olefinen im Polymer ist bevorzugt im Bereich 1:1,5 bis 1,5:1, speziell ist es equimolar.

[0030] In untergeordneten Mengen von bis zu 20 Mol-%, bevorzugt < 10 Mol-%, speziell < 5 Mol-% können auch weitere Comonomere im Copolymer B enthalten sein, die mit ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und den genannten Olefinen copolymerisierbar sind, wie z.B. kürzer- und längerkettige Olefine, Allylpolyglykolether, C₁-C₃₀-Alkyl (meth)acrylate, Vinylaromaten oder C₁-C₂₀-Alkylvinylether. Des gleichen werden in untergeordneten Mengen Poly (isobutylene) mit Molekulargewichten von bis zu 5.000 g/mol eingesetzt, wobei hochreaktive Varianten mit hohem Anteil an endständigen Vinylidengruppen bevorzugt sind. Diese weiteren Comonomere werden bei der Berechnung des für die Wirksamkeit entscheidenden Faktors Q nicht berücksichtigt.

[0031] 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.

[0032] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere B) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 220°C, insbesondere 100 bis 190°C, speziell 130 bis 170°C. Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die lösemittelfreie Massepolymerisation, es ist jedoch auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart aprotischer Lösemittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder von höhersiedenden aromatischen, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen wie Kerosin oder Solvent Naphtha durchzuführen. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in wenig moderierenden, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln. Der Lösemittelanteil im Polymerisationsgemisch liegt im allgemeinen zwischen 10 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 35 und 60 Gew.-%. Bei der Lösungspolymerisation kann die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des Lösemittels oder durch Arbeiten unter Unter- oder Überdruck besonders einfach eingestellt werden.

[0033] Die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymere B beträgt im allgemeinen zwischen 1.200 und 200.000 g/mol, insbesondere zwischen 2.000 und 100.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF. Erfindungsgemäße Copolymere B müssen in praxisrelevanten Dosismengen öllöslich sein, das heißt sie müssen sich in dem zu additiverenden Öl bei 50°C rückstandsfrei lösen.

[0034] Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide und Peroxide wie z.B. Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermalinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(tbutyl)peroxid, sowie Azoverbindungen wie z.B. 2,2'-Azo-bis(2methylpropanonitril) oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt.

[0035] Die Copolymere B können entweder durch Umsetzung von Malein-, Fumar- und/oder Itaconsäure bzw. deren Derivaten mit dem entsprechenden Amin und anschließende Copolymerisation oder durch Copolymerisation von Olefin bzw. Olefinen mit mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Derivat wie beispielsweise Itaconund/ oder Maleinsäureanhydrid und anschließende Umsetzung mit Aminen hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Copolymerisation mit Anhydriden durchgeführt und das entstandene Copolymer nach der Herstellung in ein Amid und/oder ein Imid überführt.

[0036] Die Umsetzung mit Aminen erfolgt in beiden Fällen beispielsweise durch Umsetzung mit 0,8 bis 2,5 mol Amin pro mol Anhydrid, bevorzugt mit 1,0 bis 2,0 mol Amin pro mol Anhydrid bei 50 bis 300°C. Bei Einsatz von ca. 1 mol Amin pro mol Anhydrid entstehen bei Reaktionstemperaturen von ca. 50 bis 100°C bevorzugt Halbamide, die zusätzlich eine Carboxylgruppe pro Amidgruppe tragen. Bei höheren Reaktionstemperaturen von ca. 100 bis 250°C entstehen aus primären Aminen unter Wasserabspaltung bevorzugt Imide. Bei Einsatz größerer Mengen Amin, bevorzugt 2 Mol Amin pro Mol Anhydrid entstehen bei ca. 50 bis 200°C Amid-Ammoniumsalze und bei höheren Temperaturen von beispielsweise 100 - 300°C, bevorzugt 120 - 250°C Diamide. Das Reaktionswasser kann dabei mittels eines Inertgasstroms abdestilliert oder in Gegenwart eines organischen Lösemittels mittels azeotroper Destillation ausgetragen werden. Bevorzugt werden dazu 20-80, insbesondere 30-70, speziell 35-55 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels eingesetzt. Als Halbamide werden hier (50 %ig in Lösemittel eingestellte) Copolymere mit Säurezahlen von

30 - 70 mg KOH/g, bevorzugt von 40 - 60 mg KOH/g betrachtet. Entsprechende Copolymere mit Säurezahlen von weniger als 40, speziell weniger als 30 mg KOH/g werden als Diamide bzw. Imide betrachtet. Besonders bevorzugt sind Halbamide und Imide.

[0037] Geeignete Amine sind primäre und sekundäre Amine mit einem oder zwei C₈-C₁₆-Alkylresten. Sie können eine, zwei oder drei Aminogruppen tragen, die über Alkylreste mit zwei oder drei C-Atomen verknüpft sind. Bevorzugt sind Monoamine. Insbesondere tragen sie lineare Alkylreste, sie können jedoch auch untergeordnete Mengen, z. B. bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und speziell bis zu 10 Gew.-% (in 1- oder 2-Position) verzweigte Amine enthalten. Kürzer- wie auch länger-kettige Amine können eingesetzt werden, doch liegt ihr Anteil bevorzugt unter 20 Mol-% und speziell unter 10 Mol-% wie beispielsweise zwischen 1 und 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Amine.

[0038] Besonders bevorzugt als primäre Amine sind Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen.

[0039] Bevorzugte sekundäre Amine sind Dioctylamin, Dinonylamin, Didecylamin, Didodecylamin, Ditetradecylamin, Dihexadecylamin, sowie Amine mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen wie beispielsweise N-Octyl-N-decylamin, N-Decyl-N-dodecylamin, N-Decyl-N-tetradecylamin, N-Decyl-N-hexadecylamin, N-Dodecyl-N-tetradecylamin, N-Dodecyl-N-hexadecylamin, N-Tetradecyl-N-hexadecylamin. Auch sekundäre Amine, die neben einem C₈-C₁₆-Alkylrest kürzere Seitenketten mit 1 bis 5 C-Atomen wie beispielsweise Methyl- oder Ethylgruppen tragen, sind erfindungsgemäß geeignet. Bei sekundären Aminen wird für die Berechnung des Q-Faktors als Alkylkettenlänge n der Mittelwert der Alkylkettenlängen von C₈ bis C₁₆ berücksichtigt. Kürzere wie längere Alkylreste, sofern anwesend, werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da sie nicht zur Wirksamkeit der Additive beitragen.

Besonders bevorzugte Copolymere B sind Halbamide und Imide primärer Monoamine.

[0040] Durch Einsatz von Mischungen verschiedener Olefine bei der Polymerisation und Mischungen verschiedener Amine bei der Amidierung bzw. Imidierung kann die Wirksamkeit weiter auf spezielle Fettsäureesterzusammensetzungen angepasst werden.

[0041] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen der erfindungsgemäßen Copolymere B eingesetzt, mit der Maßgabe, dass der Mittelwert der Q-Werte der Mischungskomponenten wiederum Werte von 21,0 bis 28,0, bevorzugt Werte von 22,0 bis 27,0 und speziell Werte von 23,0 bis 26,0 annimmt.

[0042] 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.

[0043] 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 % Lösemittel.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Brennstofföl F2, das häufig auch als "Biodiesel", "Biobrennstoff" 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.

[0045] Beispiele für Öle F2, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl, Fischöle und gebrauchte Speiseöle. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich von Weizen, Jute, Sesam, Scheabaumnuß, Arachisöl und Leinöl ableiten. Die auch als Biodiesel bezeichneten Fettsäurealkylester können aus diesen Ölen nach im Stand der Technik bekannten Verfahren abgeleitet werden. Rapsöl, das eine Mischung von mit Glycerin partiell veresterten Fettsäuren ist, ist bevorzugt, da es in großen Mengen erhältlich ist und in einfacher Weise durch Auspressen von Rapsamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

[0046] Besonders geeignet als Biokraftstoffe F2) sind niedrige Alkylester von Fettsäuren. Hier kommen beispielsweise handelsübliche Mischungen der Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Galdoleinsäure, 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, Lino-

lensäure und Erucasäure.

[0047] 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. 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.

[0048] Als Mineralölkompone F1 sind insbesondere Mitteldestillate geeignet, 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 0,05 Gew.-% Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel wie beispielsweise 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 %-Destillationsspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Auch synthetische Treibstoffe, wie sie zum Beispiel nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren zugänglich sind, sind als Mitteldestillate geeignet.

[0049] Das Additiv kann dem zu additivierenden Öl gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren zugeführt werden. Wenn mehr als eine Additivkomponente oder Coadditivkomponente verwendet werden soll, können solche Komponenten zusammen oder separat in beliebiger Kombination und Reihenfolge in das Öl eingebracht werden. Mit den erfindungsgemäßen Additiven lässt sich der CFPP-Wert von Mischungen aus Biodiesel und Mineralölen weit effizienter verbessern als mit den bekannten Additiven des Standes der Technik. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Additive in Ölmischungen, deren Mineralölkompone F1) eine Siedebreite zwischen dem 20 und 90 %-Destillationsspunkt von weniger als 120°C, insbesondere von weniger als 110°C und speziell von weniger als 100°C aufweist. Darüber hinaus sind sie besonders vorteilhaft in Ölmischungen, deren Mineralölkompone F1) einen Cloud Point von unter -4°C, insbesondere von -6°C bis -20°C wie beispielsweise von -7°C bis -9°C aufweist, wie sie für einen Einsatz insbesondere im Winter eingesetzt werden. Des gleichen wird der Pour Point der erfindungsgemäßen Mischungen durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Additive herabgesetzt. Die erfindungsgemäßen Additive sind besonders vorteilhaft in Ölmischungen F, die mehr als 2 Vol.-% an Biobrennstoff F2, bevorzugt mehr als 5 Vol.-% Biobrennstoff F2 und speziell mehr als 10 Vol.-% Biobrennstoff F2 wie beispielsweise 15 bis 35 Vol.-% Biobrennstoff F2 enthalten. Die erfindungsgemäßen Additive sind darüber hinaus besonders vorteilhaft in problematischen Ölen, deren Biobrennstoffkomponente F2 einen hohen Anteil an Estern gesättigter Fettsäuren von mehr als 4 %, insbesondere von mehr als 5 % und speziell von 7 bis 25 % wie beispielsweise von 8 bis 20 % enthält, wie es beispielsweise in Ölen aus Sonnenblumen und Soja der Fall ist. Derartige Biobrennstoffe weisen bevorzugt einen Cloud Point von über -5°C und speziell von über -3°C auf. Ölmischungen F), in denen die erfindungsgemäßen Additive besonders vorteilhafte Wirkung zeigen, haben bevorzugt Cloud Points von über -9°C und speziell von über -6°C. Es gelingt mit den erfindungsgemäßen Additiven somit auch, Rapsölsäuremethylester und Sonnenblumen- und/oder Sojaölsäuremethylester enthaltende Ölmischungen auf CFPP-Werte von -22°C und darunter einzustellen.

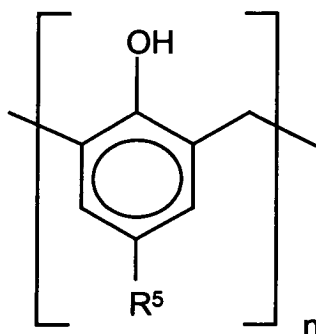
[0050] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die sich von den erfindungsgemäßen Polymeren B unterscheiden und die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren), Alkylphenolkondensate, Ester und Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, Olefinopolymere sowie öllösliche Amphiphile.

So können die erfindungsgemäßen Additive zur weiteren Reduzierung der Sedimentation in der Kälte ausgefallener Paraffine und Fettsäureester in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffin- und Fettsäureesterkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungspro-

dukte von Fettaminen mit Alkylresten mit 18 bis 24 C-Atomen, insbesondere sekundären Fettaminen wie beispielsweise Ditalgfettamin, Distearylamin und Dibehenylamin mit Carbonsäuren und deren Derivaten. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersgatoren, 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 Paraffindispersgatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere Paraffindispersgatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177) und die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

[0051] Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351 ff. beschrieben. Die Alkylreste des o- oder p-Alkylphenols können bei den mit den erfindungsgemäßen Additiven einsetzbaren Alkylphenol-Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein und besitzen 1 - 50, vorzugsweise 1 - 20, insbesondere 4-12 Kohlenstoffatome; bevorzugt handelt es sich um n-, iso- und tert.-Butyl, n- und iso-Pentyl, n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl und Octadecyl. Der aliphatische Aldehyd im Alkylphenol-Aldehydharz besitzt vorzugsweise 1 - 4 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugte Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, insbesondere Formaldehyd. Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt 400 - 10.000, bevorzugt 400 - 5000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

[0052] 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



worin R^5 für C_1 - C_{50} -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht. Bevorzugt steht R^5 für C_4 - C_{20} -Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für C_6 - C_{16} -Alkyl oder -Alkenyl. Bevorzugt steht n für eine Zahl von 4 bis 50 und speziell für eine Zahl von 5 bis 25.

[0053] Weitere geeignete Fließverbesserer sind Polyoxyalkylenverbindungen wie beispielsweise Ester, Ether und Ether/Ester, die mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen. Wenn die Alkylgruppen von einer Säure stammen, stammt der Rest von einem mehrwertigen Alkohol; kommen die Alkylreste von einem Fettalkohol, so stammt der Rest der Verbindung von einer Polysäure.

[0054] Geeignete Polyole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole und deren Mischpolymerisate mit einem Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 5000, vorzugsweise 200 bis 2000. Weiterhin geeignet sind Alkoxylate von Polyolen, wie beispielsweise von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Neopentylglykol, sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten, wie z.B. Polyglycerin. Bevorzugte Alkoxylate sind solche mit 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro mol Polyol. Ester sind besonders bevorzugt.

[0055] Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen sind bevorzugt zur Umsetzung mit den Polyolen zur Bildung der Esteradditive, wobei bevorzugt C_{18} - bis C_{24} -Fettsäuren verwendet werden, speziell Stearin- und Behensäure. Die Ester können auch durch Veresterung von polyoxyalkylierten Alkoholen hergestellt werden. Bevorzugt sind vollständig veresterte polyoxyalkylierte Polyole mit Molekulargewichten von 150 bis 2000, bevorzugt 200 bis 1500. Besonders geeignet sind PEG-600-Dibehenat und Glycerin-Ethylenglykol-Tribehenat.

[0056] Als Bestandteil des erfindungsgemäßen Additivs geeignete Olefinpolymere können sich direkt von monoethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten oder indirekt durch Hydrierung von Polymeren, die sich von mehrfach

EP 1 541 662 A1

ungesättigten Monomeren wie Isopren oder Butadien ableiten, hergestellt werden. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen Struktureinheiten, die sich von α -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten und Molekulargewichte von bis zu 120.000 aufweisen. Bevorzugte α -Olefine sind Propylen, Buten, Isobuten, n-Hexen, Isohexen, n-Octen, Isoocten, n-Decen, Isodecen. Der Comonomergehalt an Olefinen liegt bevorzugt zwischen 15 und 50 Mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 35 Mol-% und speziell zwischen 30 und 45 Mol-%. Diese Copolymeren können auch geringe Mengen, z.B. bis zu 10 Mol-% weiterer Comonomere wie z.B. nicht endständige Olefine oder nicht konjugierte Olefine enthalten. Bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Copolymere. Die Olefincopolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

[0057] Weitere geeignete Olefincopolymere sind Blockcopolymere, die Blöcke aus olefinisch ungesättigten, aromatischen Monomeren A und Blöcke aus hydrierten Polyolefinen B enthalten. Besonders geeignet sind Blockcopolymere der Struktur $(AB)_nA$ und $(AB)_m$, wobei n eine Zahl zwischen 1 und 10 und m eine Zahl zwischen 2 und 10 ist.

[0058] Das Mischverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispersatoren, Kammpolymeren, Alkylphenolkondensaten, Polyoxyalkylenderivaten bzw. Olefincopolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1 wie beispielsweise 1:1 bis 4:1.

[0059] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispersatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamm-inhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Beispiele

Charakterisierung der Testöle:

[0060] Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015. Beide Eigenschaften werden in °C bestimmt.

Tabelle 1:

Charakterisierung der eingesetzten Biobrennstofföle (F2)			
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	4,5	0,5	1,7	61,6	18,4	8,7	0,7	1,5	0,4	7,3
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										

Tabelle 3:

Charakterisierung der eingesetzten Mineralöle (F1)			
	D1	D2	D3
Siedebeginn	193°C	181°C	200°C

EP 1 541 662 A1

Tabelle 3: (fortgesetzt)

Charakterisierung der eingesetzten Mineralöle (F1)			
	D1	D2	D3
20 % Destillation	230°C	235°C	247°C
90% Destillation	332°C	344°C	339°C
95 % Destillation	348°C	361°C	358°C
(90-20)% Destillation	102°C	109°C	92°C
Cloud Point	-6,0°C	-8,2°C	-4,7°C
CFPP	-8°C	-12°C	-9°C
S-Gehalt	20 ppm	32 ppm	9 ppm

[0061] Folgende Additive wurden eingesetzt:

Ethylen-Copolymere A

[0062] Bei den eingesetzten Ethylen-Copolymeren handelt es sich um kommerzielle Produkte mit den in Tabelle 4 angegebenen Charakteristika. Die Produkte wurden als 65 %ige Einstellungen in Kerosin eingesetzt.

Tabelle 4:

Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere (A)			
Beispiel	Comonomer(e)	V140	CH ₃ /100 CH ₂
A1	13,6 Mol-% Vinylacetat	130 mPas	3,7
A2	13,7 Mol-% Vinylacetat und 1,4 Mol-% Neodecansäurevinylester	105 mPas	5,3
A3	i) 14,0 Mol-% Vinylacetat und 1,6 Mol-% Neodecansäurevinylester und ii) 12,9 Mol-% Vinylacetat im Verhältnis i) : ii) von 6 : 1	97 mPas	4,7
		145 mPas	5,4

Kammpolymere B

[0063] Die Polymerisation von Maleinsäureanhydrid (MSA) mit α -Olefinen erfolgt in einem höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch bei 160°C in Gegenwart einer Mischung gleicher Teile tert.-Butyl-peroxybenzoat und tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat als Radikalkettenstarter. In Tabelle 5 sind beispielhaft verschiedene Copolymere und die zu ihrer Herstellung eingesetzten molaren Anteile der Monomere sowie Kettenlänge (R) und molare Menge (bezogen auf MSA) des zur Derivatisierung eingesetzten Amins und der daraus berechnete Faktor Q aufgeführt. Bei den eingesetzten Aminen handelt es sich, sofern nichts anderes angegeben ist, um Monoalkylamine.

[0064] Die Umsetzungen mit Aminen erfolgen in Gegenwart von Solvent Naphtha (40 bis 50 Gew.-%) bei 50 bis 100°C zum Halbamid bzw. zum Amid-Ammoniumsalz und bei 160 bis 200°C unter azeotropem Auskreisen von Reaktionswasser zum Imid bzw. Diamid. Der Amidierungsgrad ist der Säurezahl umgekehrt proportional.

Tabelle 5:

Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere (B)					
Beispiel	Comonomere	Amin		Q	Säurezahl [mg KOH/g]
		R	Mol		
B1	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₈	1	21	52
B2	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₀	1	23,0	60
B3	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂	1	25,0	58
B4	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₄	1	27,0	56

Tabelle 5: (fortgesetzt)

Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere (B)					
Beispiel	Comonomere	Amin		Q	Säurezahl [mg KOH/g]
		R	Mol		
B5 (V)	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₆	1	29,0	55
B6 (V)	MSA-co-C ₁₀ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₂	1	20,0	57
B7	MSA-co-C ₁₆ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₂	1	26,0	56
B8	MSA-co-C ₁₄ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₄	1	26,0	58
B9	MSA-co-C ₁₀ - α -Olefin (1 : 1)	C ₁₆ C ₁₈	0,5 0,5	25,0	59
B10	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin-co-Allylmethylpolyglykol (1:0,45 : 0,45:0,1)	C ₁₂	1	25,0	56
B11	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂		25,0	0,32
B12	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	C ₁₂	1	25,0	1,5
B13	MSA-co-C _{14/16} - α -Olefin (1 : 0,5 : 0,5)	di-C ₁₂	1	25,0	50
B14 (V)	Fumarat-Vinylacetat (1 : 1)	C ₁₄	2	n.a.	0,4
n.a. = nicht anwendbar (V) = Vergleichsbeispiel					

Weitere Fließverbesserer

[0065] Bei den eingesetzten weiteren Fließverbesserern C handelt es sich um kommerzielle Produkte mit den in Tabelle 6 angegebenen Charakteristika. Die Produkte wurden als 50 %ige Einstellungen in Solvent Naphtha eingesetzt.

Tabelle 6:

Charakterisierung der eingesetzten weiteren Fließverbesserer	
C3	Umsetzungsprodukt eines Copolymers aus C ₁₄ /C ₁₆ -Olefin und Maleinsäureanhydrid mit 2 Äquivalenten sekundärem Talgfettamin pro Maleinsäureanhydrideinheit
C4	Umsetzungsprodukt von Phthalsäureanhydrid mit 2 Äquivalenten di(hydriertem Talgfettamin) zum Amid-Ammoniumsalz
C5	Nonylphenolharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von Dodecylphenol mit Formaldehyd, Mw 2000 g/mol
C6	Mischung aus 2 Teilen C3 und 1 Teil C5
C7	Mischung aus gleichen Teilen C4 und C5

Wirksamkeit der Additive

[0066] Es wurde der CFPP-Wert (gemäß EN 116, in °C) verschiedener Biobrennstoffe gemäß obiger Tabelle nach Zusatz von 1200 ppm, 1500 ppm sowie 2000 ppm Additivmischung bestimmt. Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtanteile in den jeweiligen Mischungen. Die in den Tabellen 5 bis 7 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, dass Kammpolymere mit dem erfindungsgemäßen Faktor Q schon bei niedrigen Dosieraten hervorragende CFPP-Absenkungen erzielen und bei höheren Dosieraten zusätzliches Potential bieten.

EP 1 541 662 A1

Tabelle 7:

CFPP-Austestung in einer Mischung aus 75 Vol.-% Testöl D1 und 25 Vol.-% Testöl E1 (CP = -5,2°C; CFPP = -9°C)						
Bsp.	Fließverbesserer	Kammpolymer / Coadditiv	CFPP nach Zusatz von Fließverbesserer			
			50 ppm	100 ppm	150 ppm	200ppm
1	A2	150 ppm B1	-11	-18	-19	-22
2	A2	150 ppm B2	18	-19	-20	-21
3	A2	150 ppm B3	-21	-21	-21	-22
4	A2	150 ppm B4	-11	-15	-18	-20
5 (V)	A2	150 ppm B5	-9	-9	-11	-17
6 (V)	A2	150 ppm B6	-10	-13	-13	-15
7	A1	150 ppm B9	-19	-20	-22	-23
8	A1	100 ppm B10	-20	-20	-21	-23
9	A1	100 ppm B11	-19	-20	-20	-22
10	A1	100 ppm B12	-21	-22	-22	-23
11	A2	150 ppm B13	-18	-19	-19	-22
12	A2	75 ppm B3 75 ppm A4	-18	-20	-22	-25
13 (V)	A2	150 ppm B14	-10	-11	-15	-20
14 (V)	A2	-	-11	-16	-17	-19

Tabelle 8:

CFPP-Austestung in einer Mischung aus 70 Vol.-% Testöl D2 und 30 Vol.-% Testöl E3 (CP = -5,8°C; CFPP = -12°C)							
Bsp.	Ethylen-Copolymer	Kammpolymer	Coadditiv	CFPP			
				100 ppm	150 ppm	200 ppm	300 ppm
15	80 % A3	20 % B1	150 ppm C6	-18	-20	-22	-22
16	80 % A3	20 % B2	150 ppm C6	-20	-21	-21	-24
17	80 % A3	20 % B3	150 ppm C6	-20	-22	-23	-27
18	80 % A3	20 % B4	150 ppm C6	-20	-22	-22	-23
19	75 % A1	25 % B7	150 ppm C7	-19	-21	-22	-24
20	85 % A1	15 % B8	150 ppm C7	-19	-22	-24	-25
21	80 % A1	20 % B11	150 ppm C6	-20	-22	-23	-25
22	80 % A1	20 % B12	150 ppm C6	-20	-23	-24	-26
23 (V)	80 % A3	20 % B6	150 ppm C6	-18	-19	-20	-20
24 (V)	80 % A3	20 % B5	150 ppm C6	-10	-14	-17	-18
25 (V)	80 % A1	20 % B14	150 ppm C7	-15	-16	-18	-22
26 (V)	100 % A1	—	150 ppm C6	-18	-19	-20	-22

[0067] In dieser Messreihe wurden dem Öl jeweils eine konstante Menge Coadditiv sowie die angegebene Menge einer Mischung aus Ethylen-Copolymer und Kammpolymer zugesetzt.

Tabelle 9:

CFPP-Austestung in einer Mischung aus 80 Vol.-% Testöl D3 und 20 Vol.-% Testöl E2 (CP = -3,3°C; CFPP = -10°C)						
Bsp.	Ethylen-Copolymer	Kammpolymer	CFPP			
			100 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm
27	80 % A3	20 % B1	-16	-19	-24	-26
28	80 % A3	20 % B2	-20	-23	-25	-27
29	80 % A3	20 % B3	-21	-22	-24	-28
30	80 % A1	20 % B12	-21	-23	-25	-29
31	80 % A3	20 % B4	-19	-21	-23	-25
32 (V)	80 % A3	20 % B6	-15	-18	-22	-23
33 (V)	80 % A3	20 % B5	-10	-15	-17	-19
34 (V)	80 % A1	20 % B14	-15	-17	-19	-21
35 (V)	100 % A1	—	-11	-20	-22	-22

Patentansprüche

1. Brennstoffölzusammensetzung F), enthaltend

- F1) ein Brennstofföl mineralischen Ursprungs und
F2) ein Brennstofföl pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, und

als Kälteadditiv die Bestandteile

- 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, enthaltend Struktureinheiten aus

- B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und
B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen über eine Amid- und/oder Imidgruppierung gebundenen C₈-C₁₆-Alkylrest trägt,

wobei die Summe Q

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

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 andererseits von 21,0 bis 28,0 beträgt, worin

- w₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2,
n₁ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
n₂ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2,
i die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und
j die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Amid und/oder Imidgruppen von Monomer 2 sind.

EP 1 541 662 A1

2. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1, worin Q von 22,0 bis 27,0 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, Neodecansäurevinylester oder 2-Ethylhexansäurevinylester enthalten sind, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 Mol-% liegt.
4. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin in Bestandteil A neben Ethylen und 8 bis 18 Mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 Mol-% Olefine, ausgewählt aus Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen oder Norbornen enthalten sind.
5. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Schmelzviskositäten zwischen 20 und 10.000 mPas aufweisen.
6. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Verzweigungsgrade zwischen 1 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen, aufweisen.
7. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von Amiden und/oder Imiden der Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure abgeleitet sind.
8. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Amide und/oder Imide des Bestandteils B von primären Aminen abgeleitet sind.
9. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Amide und/oder Imide des Bestandteils B von Aminen mit linearen Alkylresten abgeleitet sind.
10. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Amide und/oder Imide des Bestandteils B von Monoaminen abgeleitet sind.
11. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymere B zwischen 1.200 und 200.000 g/mol beträgt.
12. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von α -Olefinen abgeleitet sind.
13. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin das Mischungsverhältnis A:B zwischen 10:1 und 1:10 liegt.
14. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, enthaltend polare stickstoffhaltige Paraffindispersatoren.
15. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, worin der Anteil an F2 größer als 2 Vol.-% ist.
16. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, **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.
17. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Alkohol Methanol oder Ethanol ist.
18. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mehr als 4 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthält.
19. Verwendung eines Additivs wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 definiert zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mischungen aus mineralischen Brennstoffölen und Brennstoffölen tierischen oder

pflanzlichen Ursprungs.

20. Verfahren zur Herstellung von Brennstoffölzusammensetzungen F, enthaltend Brennstofföle mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs, mit verbesserten Kälteeigenschaften, indem man der Mischung von Brennstoffölen mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs ein Additiv wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 definiert zusetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 02 8306

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 1 146 108 A (CLARIANT GMBH) 17. Oktober 2001 (2001-10-17) * Absätze [0020], [0033], [0034], [0037], [0040], [0048], [0051]; Ansprüche *	1-20	C10L1/14 C10L1/18 C10L1/22
X	US 2003/163951 A1 (EYDOUX FRANK G ET AL) 4. September 2003 (2003-09-04) * Absätze [0038], [0045], [0048]; Ansprüche 1,4 *	1-20	
X	WO 94/10267 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC; DAVIES, BRIAN, WILLIAM; LEWTAS, KENNETH; L) 11. Mai 1994 (1994-05-11) * Seite 7, Zeilen 25-29 * * Seite 10, Zeile 17 - Seite 13, Zeile 16; Ansprüche 1,4,7,9,10,14 *	1-20	
A	US 4 985 048 A (WIRTZ ET AL) 15. Januar 1991 (1991-01-15) * Ansprüche 1,5 *	1-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 5 391 632 A (KRULL ET AL) 21. Februar 1995 (1995-02-21) * Spalte 10, Zeile 67 - Spalte 11, Zeile 6; Beispiele 5,9,10,12 *	1-20	C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 17. März 2005	Prüfer Bertrand, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 04 02 8306

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.

17-03-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1146108	A	17-10-2001	DE 10012267 A1	11-10-2001
			BR 0100233 A	06-11-2001
			CA 2340524 A1	14-09-2001
			EP 1146108 A2	17-10-2001
			JP 2001288484 A	16-10-2001
			NO 20011254 A	17-09-2001
			US 6565616 B1	20-05-2003

US 2003163951	A1	04-09-2003	FR 2802940 A1	29-06-2001
			AT 284938 T	15-01-2005
			AU 5787801 A	09-07-2001
			DE 60016804 D1	20-01-2005
			EP 1252269 A1	30-10-2002
			WO 0148122 A1	05-07-2001
			HU 0204536 A2	28-05-2003
			JP 2003518549 T	10-06-2003
			PL 356098 A1	14-06-2004

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 4985048	A	15-01-1991	DE 3742630 A1	29-06-1989
			CA 1337888 C	02-01-1996
			DE 3887115 D1	24-02-1994
			EP 0320766 A2	21-06-1989
			ES 2061616 T3	16-12-1994
			FI 885781 A ,B,	17-06-1989
			JP 1201348 A	14-08-1989
			JP 2777810 B2	23-07-1998
			NO 885579 A ,B,	19-06-1989

US 5391632	A	21-02-1995	AT 158314 T	15-10-1997
			CA 2112855 A1	07-07-1994

EPO FORM P0461

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

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

EP 04 02 8306

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

17-03-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5391632 A		DE 59404053 D1	23-10-1997
		DK 606055 T3	14-04-1998
		EP 0606055 A2	13-07-1994
		ES 2110124 T3	01-02-1998
		FI 940033 A	07-07-1994
		JP 3605130 B2	22-12-2004
		JP 6279551 A	04-10-1994
		NO 940040 A	07-07-1994
		SG 83642 A1	16-10-2001

EPO FORM P0461

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