

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 555 309 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

**20.07.2005 Patentblatt 2005/29**

(51) Int Cl.7: **C10L 1/02**, C10L 1/14,  
C10L 1/18, C10L 1/22

(21) Anmeldenummer: **04030573.2**

(22) Anmeldetag: **23.12.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL BA HR LV MK YU**

• **Reimann, Werner, Dr.**

**65929 Frankfurt (DE)**

• **Leinweber, Dirk, Dr.**

**65824 Schwalbach (DE)**

• **Neuhaus, Ulrike**

**46147 Oberhausen (DE)**

• **Braun, Renate**

**46539 Dinslaken (DE)**

(30) Priorität: **15.01.2004 DE 102004002080**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**

**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus, Dr.**

**Clariant GmbH**

**Patente, Marken, Lizenzen**

**Am Unisys-Park 1**

**65843 Sulzbach (DE)**

(72) Erfinder:

• **Siggelkow, Bettine, Dr.**

**46145 Oberhausen (DE)**

(54) **Demulgatoren für Mischungen aus Mitteldestillaten mit Brennstoffölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und Wasser**

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

aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylendioxyden.

A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

B) einem Biobrennstofföl, sowie einem kleineren Anteil

C) eines öllöslichen, vernetzten Blockcopolymers

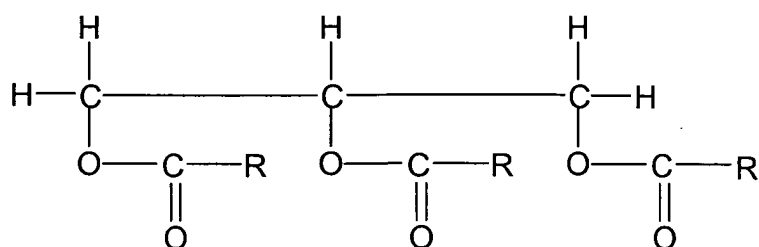
**EP 1 555 309 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivs als Demulgator für Mischungen aus Mitteldestillaten mit pflanzlichen oder tierischen Brennstoffölen und Wasser.

**[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 niedriger 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, Biobrennstoffölen und Wasser zu finden.

**[0009]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bestimmte vernetzte Alkylenoxidblockpolymere 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, vernetzten Blockcopolymers aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden.

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

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

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 "Biokraftstoff" 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.

**[0015]** Besonders bevorzugt handelt es sich z.B. um Rapsölsäuremethylester und speziell um Mischungen, die Raps-, Sonnenblumen- und/oder Sojaölfettsäuremethylester enthalten.

Beispiele für Öle, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und die in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verwendet werden können, sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Sojaöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl und Fischöle. 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 Frittieröl 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 Rapsamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

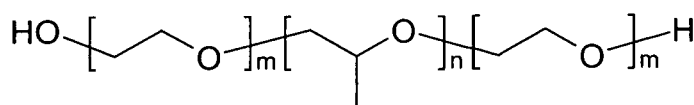
**[0016]** Als niedrigere Alkylester von Fettsäuren kommen die folgenden in Betracht, beispielsweise als handelsübliche Mischungen: Die Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, 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, 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.

**[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 bis 1:99, speziell 95:5 bis 5:95, beispielhaft 85:15 bis 15:85 oder 80:20 bis 20:80.

**[0019]** Bestandteil C) ist ein vernetztes Blockcopolymer, das durch Vernetzung aus einem Blockcopolymer von mindestens 2 verschiedenen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden hergestellt ist. Das Blockcopolymer kann aus 2, 3, 4 oder mehr Blöcken bestehen.

**[0020]** Die verwendeten Blockcopolymere werden wie im Stand der Technik bekannt durch sequentielle Polymerisierung von Alkylenoxiden (Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid) bevorzugt unter alkalischer Katalyse hergestellt. Folgende Formel veranschaulicht beispielhaft die Struktur eines bevorzugt verwendeten Blockcopolymers auf Basis Propylenoxid/Ethylenoxid mit einem mittleren Molgewicht von M\* = 10000 g/mol:



$$\begin{aligned} n &= 80 \\ m &= 60 \end{aligned}$$

**[0021]** Das zur Herstellung des Blockcopolymers C) verwendete Basispolymer hat im allgemeinen ein Molekulargewicht von 500 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 60.000, insbesondere 4000 bis 50.000 g/mol. Diese Molekulargewichte sind die Molekulargewichte vor der Vernetzung.

**[0022]** Die Vernetzung der verwendeten Blockcopolymere wird wie im Stand der Technik bekannt durch alkalisch oder sauer katalysierte Ringöffnung von Di-, Tri- oder Tetraglycidylethern, durch Veresterung mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw.

**[0023]** Carbonsäureanhydriden oder durch Umsetzung mit mehrwertigen Isocyanaten durchgeführt.

**[0024]** Als Vernetzer kommen solche Verbindungen in Betracht, die sich mit mindestens 2 Bindungsstellen an das Blockpolymer binden können. Beispielhaft seien folgende Vernetzer aufgeführt: Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethandiglycidylether, Resorcindiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, p-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythrittetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Toluoldiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.

**[0025]** Die vernetzten Blockcopolymere C) haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von 1000 - 200.000 g/mol, vorzugsweise 2000 bis 100.000, insbesondere 4000 - 50.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF.

**[0026]** Eine wichtige Bestimmungsgröße für die Blockcopolymere C ist ihre Wasserzahl (WZ). Sie wird nach DIN EN 12836 bestimmt, auf die hiermit bezug genommen wird. Zu einem Lösemittel-Gemisch, das aus einem bestimmten Volumen Dioxan und Toluol im Verhältnis 97:3 besteht, und in dem die Blockcopolymerprobe als klare Lösung vorliegt, wird Wasser bei einer Temperatur von  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$  zugegeben, bis eine bleibende Trübung auftritt. Die Wasserzahl wird angegeben in Millilitern Wasser, die benötigt werden, um die bleibende Trübung zu erhalten.

**[0027]** Vorzugsweise liegt die Wasserzahl im vernetzten Blockcopolymer C) zwischen 6 ml und 25 ml, insbesondere zwischen 6 ml und 17 ml.

**[0028]** Die vernetzten Blockcopolymere 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.

**[0029]** Die vernetzten Blockcopolymere 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.

**[0030]** Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die vernetzten Blockcopolymere 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.

**[0031]** So haben sich Mischungen der vernetzten Blockcopolymere C) mit solchen Copolymeren 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 Terpolymere 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 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und gegebenenfalls 1 bis 40 Gew.-% Vinylester mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylgruppen im Esterrest und gegebenenfalls 0,5 bis 20 Gew.-% Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen wie z.B. Isobutylen, Diisobutylen, Propylen, Methylpenten oder Norbornen.

**[0032]** 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 primärer und/oder sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicososfettamin, 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 der Malein-, Fumar- und/oder Itaconsäure oder des Maleinsäureanhydrids und weiterer  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären und/oder sekundären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobisactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxylalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

**[0033]** Als Co-Additive, die eine Paraffindispersierung 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.

**[0034]** 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.

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 Dodecenyl-, Octadecenyl- 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.

**[0035]** 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 paraffindispersierende 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.

**[0036]** Die Veresterung wird nach üblichen Verfahren durchgeführt. Besonders bewährt hat sich die Umsetzung von Polyolalkoxylat 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 Shellsol A, Shellsol B, Shellsol 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.

**[0037]** Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren 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:



**[0038]** Die Paraffindispersatoren können den vernetzten Blockcopolymeren C) beigemischt oder separat dem zu additivierenden Mitteldestillat zugesetzt werden.

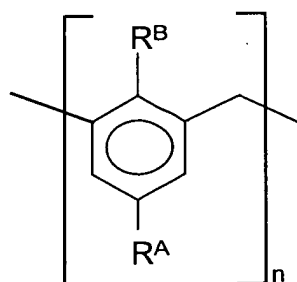
**[0039]** Als Paraffindispersatoren sind auch Alkylphenol-Aldehydharze geeignet. Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben. Die Alkyl- oder Alkenylreste des Alkylphenols besitzen 6 - 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<sub>24</sub>. Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 20 Mol-% Phenoleinheiten und/oder Alkylphenole mit kurzen Alkylketten wie z. B. Butylphenol enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden.

**[0040]** 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.

**[0041]** 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.

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<sup>A</sup> für C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>-, insbesondere C<sub>6</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, R<sup>B</sup> für OH oder O-(A-O)<sub>x</sub>-H mit A = C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen und x = 1 bis 50, und n für eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 5 bis 40 und speziell 7 bis 12 steht.

**[0042]** 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.

**[0043]** Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

**[0044]** 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.

**[0045]** 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<sub>24</sub>.

**[0046]** 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.

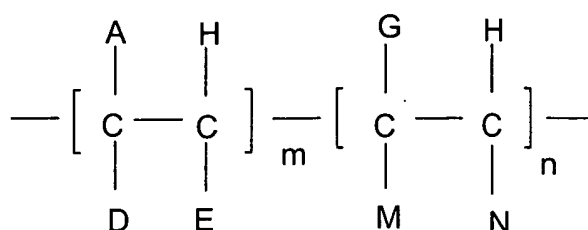
**[0047]** Der Aldehyd kann ein Mono- oder Dialdehyd sein und weitere funktionelle Gruppen wie -COOH tragen. Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Glutardialdehyd und Glyoxalsäure, bevorzugt ist Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20 - 40 gew.-%igen wässrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

**[0048]** 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, Sulfamidosäuren 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, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol, ® ISOPARund ® Shellsol D-Typen.

**[0049]** Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die vernetzten Blockcopolymere C) 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 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-α-Olefin und einem N-C<sub>6</sub>-C<sub>22</sub>-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.

**[0050]** Kammpolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
- D H, CH<sub>3</sub>, 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.

**[0051]** Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der vernetzten Blockcopolymere C) mit polymeren Kaltfließverbesserern, Paraffindispersatoren, Kammpolymeren bzw. Harzen beträgt jeweils 1 : 1000 bis 1 : 1, vorzugsweise 1:10 bis 1:50.

**[0052]** Die vernetzten Blockcopolymere 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

**[0053]** Charakterisierung der Testöle:

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.

# EP 1 555 309 A1

Tabelle 1:

| Analyse des verwendeten Biodiesel |   |      |       |
|-----------------------------------|---|------|-------|
| Öl Nr.                            |   | CP   | CFPP  |
| E 1                               | Rapsölsäuremethylester (RME)  | -2,3 | -14°C |
| E 2                               | 90% Rapsölsäuremethylester (RME) + 10 % Sojaölsäuremethylester (SojaME) | -2,0 | -8°C  |

Tabelle 2:

| C-Kettenverteilung der zur Herstellung der Testöle eingesetzten Fettsäuremethylester (Hauptbestandteile; Fl.-% gemäß GC) |                 |                   |                 |                   |                   |                   |                 |                   |                 |             |
|--|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------|
|  | C <sub>16</sub> | C <sub>16</sub> ' | C <sub>18</sub> | C <sub>18</sub> ' | C <sub>18</sub> " | C <sub>18</sub> " | C <sub>20</sub> | C <sub>20</sub> ' | C <sub>22</sub> | Σ gesättigt |
| RME  | 4,4             | 0,4               | 1,6             | 57,8              | 21,6              | 8,8               | 1,5             | 0,7               | 0,2             | 7,7         |
| SojaME   | 10,4            | 0,1               | 4,1             | 24,8              | 51,3              | 6,9               | 0,5             | 0,4               | 0,4             | 15,4        |

Tabelle 3:

| Charakterisierung der verwendeten Mitteldestillate |        |        |        |        |
|--|--------|--------|--------|--------|
|  | F1     | F2     | F3     | F4     |
| Schwefelgehalt, ppm                                | 7,9    | 4,9    | 32,0   | 900    |
| Dichte, g/cm <sup>3</sup>                          | 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   |

Tabelle 4:

| Charakterisierung der Copolymere C |                           |                     |
|------------------------------------|---------------------------|---------------------|
| Polymer                            | M <sub>w</sub><br>[g/mol] | Wasserszahl<br>[ml] |
| P1                                 | 3000                      | 12,0                |
| P2                                 | 3400                      | 9,1                 |
| P3                                 | 3600                      | 7,6                 |
| P4                                 | 3100                      | 15,1                |
| P5                                 | 3300                      | 11,8                |
| P6                                 | 3000                      | 14,2                |

Tabelle 5:

| Charakterisierung der Fließverbesserer |  |                  |                                      |
|--|--|------------------|--------------------------------------|
| Beispiel                               | Comonomer(e)   | V <sub>140</sub> | CH <sub>3</sub> /100 CH <sub>2</sub> |
| P7                                     | 13,6 Mol-% Vinylacetat                                       | 130 mPas         | 3,7                                  |
| P8                                     | 13,7 Mol-% Vinylacetat und 1,4 Mol-% Neodecansäurevinylester | 105 mPas         | 5,3                                  |
| P9                                     | 9,4 Mol-% Vinylacetat  | 220 mPas         | 6,2                                  |



Wirksamkeit als Demulgator

**[0054]** Die Prüfung der Emulgiertendenz von Additiven erfolgt gemäß ASTM D 1094-85. 80 ml eines Dieselmotorenöls (hier Mischung aus Mineraldiesel und Biodiesel) 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 20 ml Pufferlösung (pH = 7) hinzugegeben und 2 Minuten geschüttelt. Nach 5 Minuten wird die Probe optisch nach folgenden Kriterien beurteilt:

| 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.   |
| 1 b                        | 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 |
| 3                          | Schmalere Saum oder leichte Schaumbildung, oder beides   |                              | Wandung über der Öl-Phase). In Klammern gesetzt: Menge der Wasserphase   |
| 4                          | Dichter Saum oder starke Schaumbildung, oder beides  |                              |  |

Tabelle 6:

| Wirksamkeit von Copolymeren als Demulgator in einer Mischung aus 95 Gew.-% F2 und 5 Gew.-% Biodiesel E1 |           |                      |                |          |              |                         |     |
|---|-----------|----------------------|----------------|----------|--------------|-------------------------|-----|
| Bsp. Nr.  | Copolymer | optische Beurteilung |                |          |              | Dosierung Copolymer ppm |     |
|   |           | Trennschicht         | Phasentrennung | Öl-Phase | Wasser-Phase |                         |     |
| 1 (V)   | --        | 3-4                  | 12 ml          | 3        | trübe        | klar                    | --  |
| 2(V)  | P7        | 4                    | 14 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 3(V)  | P8        | 3                    | 15 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 4(V)  | P9        | 4                    | 17 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 5   | P1        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 6   | P2        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 7   | P3        | 1b*                  | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 8   | P4        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 9   | P5        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 10  | P6        | 1b*                  | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 250 |
| 11  | P1        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 100 |
| 12  | P1        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 50  |
| 13  | P1        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 25  |
| 14  | P1        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 10  |
| 15  | P2        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 100 |
| 16  | P2        | 1*                   | 20 ml          | 3        | trübe        | klar                    | 50  |

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

# EP 1 555 309 A1

Tabelle 6: (fortgesetzt)

| Wirksamkeit von Copolymeren als Demulgator in einer Mischung aus 95 Gew.-% F2 und 5 Gew.-% Biodiesel E1 |           |                      |                |   |          |              |                            |
|---|-----------|----------------------|----------------|---|----------|--------------|----------------------------|
| Bsp. Nr.  | Copolymer | optische Beurteilung |                |   |          |              | Dosierung<br>Copolymer ppm |
|   |           | Trennschicht         | Phasentrennung |   | Öl-Phase | Wasser-Phase |                            |
| 17  | P2        | 1*                   | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 25                         |
| 18  | P2        | 1*                   | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 10                         |
| 19  | P4        | 1*                   | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 100                        |
| 20  | P4        | 1b*                  | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 50                         |
| 21  | P4        | 1b*                  | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 10                         |
| 22  | P6        | 1b*                  | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 50                         |
| 23  | P6        | 2                    | 20 ml          | 3 | trübe    | klar         | 10                         |

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

Tabelle 7:

| Wirksamkeit von Copolymeren als Demulgator in einer Mischung aus 95 Gew.-% F2 und 5 Gew.-% Biodiesel E2 |           |                      |                  |   |          |              |                            |
|---|-----------|----------------------|------------------|---|----------|--------------|----------------------------|
| Bsp. Nr.  | Copolymer | optische Beurteilung |                  |   |          |              | Dosierung<br>Copolymer ppm |
|   |           | Trennschicht         | Phasen- trennung |   | Öl-Phase | Wasser-Phase |                            |
| 24(V)   | --        | 3-4                  | 14 ml            | 3 | trübe    | klar         | --                         |
| 25(V)   | P7        | 4                    | 13 ml            | 3 | trübe    | klar         | 250                        |
| 26(V)   | P8        | 3                    | 17 ml            | 3 | trübe    | klar         | 250                        |

|       |    |     |       |   |       |      |     |
|-------|----|-----|-------|---|-------|------|-----|
| 27(V) | P9 | 4   | 16 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 28    | P1 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 29    | P2 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 30    | P3 | 1b* | 20 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 31    | P4 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 32    | P5 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 33    | P6 | 1b* | 20 ml | 3 | trübe | klar | 250 |
| 34    | P1 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 100 |
| 35    | P1 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 50  |
| 36    | P1 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 25  |
| 37    | P1 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 10  |
| 38    | P2 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 100 |
| 39    | P2 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 50  |
| 40    | P2 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 25  |
| 41    | P2 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 10  |
| 42    | P4 | 1*  | 20 ml | 3 | trübe | klar | 100 |

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

## EP 1 555 309 A1

(fortgesetzt)

|    |    |     |       |   |       |      |    |
|----|----|-----|-------|---|-------|------|----|
| 43 | P4 | 1b* | 20 ml | 3 | trübe | klar | 50 |
| 44 | P4 | 1b* | 20 ml | 3 | trübe | klar | 10 |
| 45 | P6 | 1b* | 20 ml | 3 | trübe | klar | 50 |
| 46 | P6 | 2   | 20 ml | 3 | trübe | klar | 10 |

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

Tabelle 8: Einfluss unterschiedlicher Mischungsverhältnisse zwischen Mitteldestillat und Biokraftstoff auf das Emulgierverhalten

| Bei-<br>spiel | Mittel-<br>destillat | Biokraft-<br>stoff | Copolymer | optische Beurteilung             |                     |                      |          | Dosierung<br>Copolymer ppm |
|---------------|----------------------|--------------------|-----------|----------------------------------|---------------------|----------------------|----------|----------------------------|
|               |                      |                    |           | Trennschicht                     | Phasen-<br>trennung | Menge<br>Wasserphase | Öl-Phase | Wasser-<br>Phase           |
| 47 (V)        | 90 % F1              | 10 % E1            | -         | 3-4                              | 3                   | 11 ml                | trüb     | klar                       |
| 48 (V)        | 95 % F1              | 5 % E1             | -         | 1b                               | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |
| 49            | 90 % F1              | 10 % E1            | P1        | 1-2 größere,<br>klare Luftblasen | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |
| 50 (V)        | 90 % F2              | 10 % E1            | -         | 3-4                              | 3                   | 9 ml                 | trüb     | klar                       |
| 51 (V)        | 95 % F2              | 5 % E1             | -         | 3-4                              | 3                   | 12 ml                | trüb     | klar                       |
| 52            | 90 % F2              | 10 % E1            | P2        | 1-2                              | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |
| 53 (V)        | 90 % F3              | 10 % E1            | -         | 4                                | 3                   | 13 ml                | trüb     | klar                       |
| 54 (V)        | 95 % F3              | 5 % E1             | -         | 4                                | 3                   | 9 ml                 | trüb     | klar                       |
| 55            | 90 % F3              | 10 % E1            | P4        | 1                                | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |
| 56 (V)        | 90 % F1              | 10 % E2            | -         | 4                                | 3                   | 8 ml                 | trüb     | klar                       |
| 57 (V)        | 95 % F1              | 5 % E2             | -         | 3-4                              | 3                   | 13 ml                | trüb     | klar                       |
| 58            | 90 % F1              | 10 % E2            | P1        | 1                                | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |
| 59 (V)        | 90 % F2              | 10 % E2            | -         | 4                                | 3                   | 10 ml                | trüb     | klar                       |
| 60 (V)        | 95 % F2              | 5 % E2             | -         | 3-4                              | 3                   | 14 ml                | trüb     | klar                       |
| 61            | 90 % F2              | 10 % E2            | P2        | 1b                               | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |
| 62 (V)        | 90 % F3              | 10 % E2            | -         | 3-4                              | 3                   | 11                   | trüb     | klar                       |
| 63 (V)        | 95 % F3              | 5 % E2             | -         | 3                                | 3                   | 15                   | trüb     | klar                       |
| 64            | 90 % F3              | 10 % E2            | P4        | 1                                | 3                   | 20 ml                | trüb     | klar                       |

Einfluss des Blockcopolymers auf die Wirkung von Kaltfließeigenschaften

**[0055]** 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 Blockcopolymeren untersucht

Tabelle 9:

| Beeinflussung der Kaltfließeigenschaften durch Blockcopolymere |                                 |            |            |                        |                       |
|--|---------------------------------|------------|------------|------------------------|-----------------------|
| Beispiel   | Brennstofföl                    | Copolymere |            |                        |                       |
|  |                                 | 300 ppm P7 | 300 ppm P8 | 300 ppm P7 + 10 ppm P1 | 300 ppm P8+ 10 ppm P1 |
| 65(V)  | Mitteldestillat                 | - 22       | - 20       | - 23                   | - 20                  |
| 66   | Mitteldestillat + Biokraftstoff | - 23       | - 21       | - 24                   | - 19                  |

Einfluss der Blockcopolymere auf das Emulgierverhalten der Diesel/Biodiesel-Mischung in Anwesenheit von Fließverbesserern

**[0056]** Das Emulgierverhalten des Öls F4 mit Zusatz von 5 Gew.-% Biokraftstoff E1 bzw. E2 wurde durch die Zugabe von 10 ppm P1 deutlich geändert und zeigte kaum Emulgieineigung trotz Anwesenheit von 300 ppm eines Fließverbesserers.

Tabelle 10:

| Einfluss von Kaltfließverbesserern auf die Emulgieineigung mit und ohne Copolymer C) (hier P1) |       |              |                      |                |          |              |                    |     |
|--|-------|--------------|----------------------|----------------|----------|--------------|--------------------|-----|
| Bsp.   | Öl    | Kälteadditiv | optische Beurteilung |                |          |              | Dosierung P1 [ppm] |     |
|  |       |              | Trennschicht         | Phasentrennung | Öl-Phase | Wasser-Phase |                    |     |
| 67(V)  | F4    | P7           | 1 b                  | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | -   |
| 68(V)  | F4+E1 | P7           | 3                    | 14 ml          | 3        | trüb         | klar               | -   |
| 69   | F4+E1 | P7           | 1*                   | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 10  |
| 70   | F4+E1 | P7           | 1                    | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 250 |
| 71   | F4+E2 | P7           | 1 b                  | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 10  |
| 72   | F4+E2 | P7           | 1                    | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 250 |
| 73(V)  | F4    | P8           | 1 b                  | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | -   |
| 74(V)  | F4+E1 | P8           | 3                    | 13 ml          | 3        | trüb         | klar               | -   |
| 75   | F4+E1 | P8           | 1                    | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 10  |
| 76   | F4+E1 | P8           | 1                    | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 250 |
| 77   | F4+E2 | P8           | 1 b                  | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 10  |
| 78   | F4+E2 | P8           | 1                    | 20 ml          | 3        | trüb         | klar               | 250 |

## Patentansprüche

1. Brennstofföl, enthaltend einen größeren Anteil einer Mischung aus

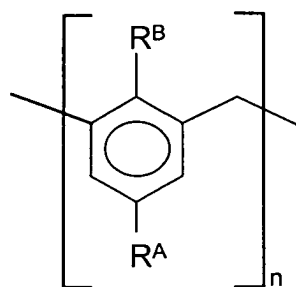
A) einem Mitteldestillat-Brennstofföl, und

B) einem Biobrennstofföl,

sowie einem kleineren Anteil

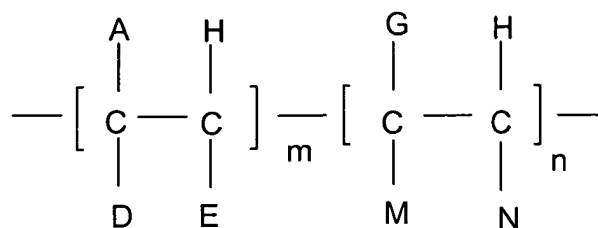
C) eines öllöslichen, vernetzten Blockcopolymers aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylenoxiden.

2. Brennstofföl nach Anspruch 1, worin das Mischungsverhältnis A) : B) bei 99:1 bis 1:99 liegt.
3. Brennstofföl nach Anspruch 1 und/oder 2, worin das Molekulargewicht des vernetzten Bestandteils C) zwischen 1000 und 200.000 g/mol liegt.
4. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin das Blockcopolymer C) eine Wasserzahl von 6 bis 17ml aufweist.
5. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin der Vernetzer ausgewählt ist aus Bisphenol-A-diglycidylether, Butan-1,4-dioldiglycidylether, Hexan-1,6-dioldiglycidylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Resorcindiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Glycerinpropoxylatriglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, p-Aminophenoltriglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Pentaerythritetraglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, Castoröltriglycidylether, Diaminobiphenyltetraglycidylether, Sojaölepoxid, Adipinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecylbernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimellitsäureanhydrid, Pyromellitsäureanhydrid, Dimethoxydimethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Toluoldiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat.
6. Brennstofföl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin der Gehalt der aus A) und B) bestehenden Mischung an C) von 0,001 bis 5 Gew.-% beträgt.
7. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch mindestens ein Alkylphenol-Formaldehydharz der Formel



enthalten, worin  $R^A$  für  $C_4$ - $C_{30}$ -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 steht.

8. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch mindestens ein Copolymer enthalten, welches neben Ethylen 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und gegebenenfalls 1 bis 40 Gew.-% Vinylester mit  $C_3$ - bis  $C_{12}$ -Alkylgruppen im Esterrest und gegebenenfalls 0,5 bis 20 Gew.-% Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen enthält.
9. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch mindestens ein Aminsatz, Imid oder Amid eines primären und/oder sekundären Fettamins mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen umfassen.
10. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch mindestens ein Copolymer enthalten, welches von Amiden, Imiden und/oder Estern der Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure abgeleitet ist.
11. Brennstofföle nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, welche zusätzlich zu den Bestandteilen A), B) und C) noch ein Kammpolymer der Formel



enthalten, worin

A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';

D H, CH<sub>3</sub>, 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 bedeuten.

- 12.** Verwendung eines Blockcopolymers C) wie in Anspruch 1 definiert zur Demulgierung von Mischungen aus Mitteldestillat-Brennstoffölen, Biobrennstoffölen und Wasser.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 04 03 0573

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)      |
| A   | WO 94/10267 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC; DAVIES, BRIAN, WILLIAM; LEWTAS, KENNETH; L) 11. Mai 1994 (1994-05-11)<br>* Zusammenfassung * | 1-12  | C10L1/02<br>C10L1/14<br>C10L1/18<br>C10L1/22 |
| A   | WO 00/31216 A (PURE ENERGY CORPORATION) 2. Juni 2000 (2000-06-02)<br>* Ansprüche; Beispiele *   | 1-12  |  |
| X   | US 4 561 861 A (DAVIS ET AL) 31. Dezember 1985 (1985-12-31)<br>* Spalte 3, Zeilen 42-44; Ansprüche 1,6 *                                | 1-3,6   |  |
| X   | US 4 398 921 A (RIFKIN ET AL) 16. August 1983 (1983-08-16)<br>* Spalte 10, Zeilen 6-65; Anspruch 1; Tabelle 1 *                         | 1-12  |  |
| X   | US 4 551 152 A (SUNG ET AL) 5. November 1985 (1985-11-05)<br>* Anspruch 1 *   | 1-3,6   |  |
| A   | US 4 183 821 A (CAMP, RONALD L ET AL) 15. Januar 1980 (1980-01-15)<br>* Spalte 5, Zeilen 12-16; Anspruch 1 *                            | 1-12  | C10L   |
| A   | US 3 879 308 A (MILLER ET AL) 22. April 1975 (1975-04-22)<br>* Spalte 26, Zeile 44 - Spalte 27, Zeile 2; Anspruch 1 *                   | 1-12  |  |
| A   | US 4 460 380 A (REHRER ET AL) 17. Juli 1984 (1984-07-17)<br>* Spalte 4, Zeilen 30-59; Anspruch 1 *                                      | 1-12  |  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |   |  |
| Recherchenort<br><b>München</b>   |   | Abschlußdatum der Recherche<br><b>25. April 2005</b>  | Prüfer<br><b>Bertrand, S</b>                 |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |  |

1  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



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

EP 04 03 0573

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.

25-04-2005

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>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                    |
| WO 0031216 A                                       | 02-06-2000                    | US 6017369 A                      | 25-01-2000                    |
|  |                               | AU 1741100 A                      | 13-06-2000                    |
|  |                               | BR 9915587 A                      | 07-08-2001                    |
|  |                               | CA 2351537 A1                     | 02-06-2000                    |
|  |                               | CN 1339058 A                      | 06-03-2002                    |
|  |                               | DE 19983758 T0                    | 18-10-2001                    |
|  |                               | DK 200100835 A                    | 23-05-2001                    |
|  |                               | EP 1137743 A1                     | 04-10-2001                    |
|  |                               | ES 2191550 A1                     | 01-09-2003                    |
|  |                               | FI 20011065 A                     | 21-05-2001                    |
|  |                               | GB 2362163 A                      | 14-11-2001                    |
|  |                               | ID 29861 A                        | 18-10-2001                    |
|  |                               | JP 2002530515 T                   | 17-09-2002                    |
|  |                               | NO 20012512 A                     | 20-07-2001                    |
|  |                               | RU 2217479 C2                     | 27-11-2003                    |
|  |                               | SE 0101783 A                      | 17-07-2001                    |
|  |                               | WO 0031216 A1                     | 02-06-2000                    |
|  |                               | US 6190427 B1                     | 20-02-2001                    |
|  |                               | US 2001003881 A1                  | 21-06-2001                    |
|  |                               | US 2002092228 A1                  | 18-07-2002                    |
|  |                               | ZA 200104006 A                    | 16-08-2002                    |
| US 4561861 A                                       | 31-12-1985                    | KEINE                             |                               |
| US 4398921 A                                       | 16-08-1983                    | KEINE                             |                               |
| US 4551152 A                                       | 05-11-1985                    | CA 1254389 A1                     | 23-05-1989                    |
| US 4183821 A                                       | 15-01-1980                    | CA 1108190 A1                     | 01-09-1981                    |

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 03 0573

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.

25-04-2005

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 3879308 A                                       | 22-04-1975                    | US 3838052 A                      | 24-09-1974                    |
|  |                               | US 3836469 A                      | 17-09-1974                    |
|  |                               | US 3836471 A                      | 17-09-1974                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 4460380 A                                       | 17-07-1984                    | CA 1193098 A1                     | 10-09-1985                    |
| -----  |                               |                                   |                               |

EPO FORM P0461

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