



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:
03.02.2014 14702273.5

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:
**27.04.2016 Europejski Biuletyn Patentowy 2016/17
EP 2951274 B1**

(13) **T3**

(51) Int.Cl.

C10L 1/00 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/06 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08L 1/00 (2006.01)

C08L 51/08 (2006.01)

(54) Tytuł wynalazku:

Środek poprawiający płynność na zimno o szerokim zastosowaniu w mineralnym oleju napędowym, biodieslu i ich mieszankach

(30)

Pierwszeństwo:

04.02.2013 US 201361760379 P

07.02.2013 EP 13154415

15.05.2013 US 201361823624 P

(43)

Zgłoszenie ogłoszono:

09.12.2015 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2015/50

(45)

O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:

30.11.2016 Wiadomości Urzędu Patentowego 2016/11

(73)

Uprawniony z patentu:

Evonik Oil Additives GmbH, Darmstadt, DE

(72)

Twórca(y) wynalazku:

FRANK-OLAF MÄHLING, Mannheim, DE

RONNY SONDJAJA, Darmstadt, DE

BRIAN HESS, Willow Grove, US

JULIEN COUET, Darmstadt, DE

DENNIS THONG, Singapore, SG

(74)

Pełnomocnik:

rzecz. pat. Dorota Rzążewska

JWP RZECZNICZY PATENTOWI

DOROTA RZAŻEWSKA SP. J.

ul. Żelazna 28/30

Sienna Center

00-833 Warszawa

PL/EP 2951274 T3

Uwaga:

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

Środek poprawiający płynność na zimno o szerokim zastosowaniu w mineralnym oleju napędowym, biodieslu i ich mieszankach

Opis

[0001] Zgłoszenie dotyczy kompozycji zawierających co najmniej jeden polimer poli(met)akrylanu alkilu, szczepiony kopolimer zawierający kopolimer na bazie etylenu jako podstawie szczepienia i jeden lub większą ilość polimeru (polimerów) poli(met)akrylanu alkilu szczepionych na nim i co najmniej jeden nie szczepiony kopolimer na bazie etylenu, jak również zastosowanie takich kompozycji do polepszenia wydajności, szczególnie właściwości płynności na zimno i tendencji do zakoksovania dyszy wtryskiwacza średnich destylatów, szczególnie olejów napędowych, biodiesla i ich mieszanek.

Streszczenie wynalazku

[0002] Większość paliw otrzymuje się obecnie głównie z surowców kopalnych. Jednak ilość tych surowców jest ograniczona, poszukuje się zatem ich zamienników. Z tego względu wzrasta zainteresowanie surowcami odnawialnymi, które można zastosować do produkcji paliw. Bardzo interesującym zamiennikiem są zwłaszcza paliwa oparte na biodieslu.

[0003] W obniżonych temperaturach oleje mineralne i biodiesel zawierający woski, takie jak średnie destylaty, olej napędowy i oleje opałowe, wykazują znaczne pogorszenie właściwości płynności. Przyczyną tego jest krystalizacja stosunkowo długołańcuchowych n-parafin lub estrów nasyconych kwasów tłuszczowych, które występuje w temperaturze i poniżej temperatury mętnienia, które tworzą duże kryształy wosku, na przykład w kształcie płytek. Te kryształy wosku lubią budować struktury typu domek z kart lub struktury gąbczaste i prowadzi do włączenia innych komponentów paliwa w kompozycie kryształu. Występowanie tych kryształów prowadzi do szybkiego zatykania filtrów paliwowych, zarówno w zbiornikach, jak i w pojazdach silnikowych. W temperaturach poniżej temperatury płynięcia (PP), przepływ paliwa w końcu nie następuje.

[0004] W celu złagodzenia tych problemów, dodatki do paliw dodawano już od dłuższego czasu do paliw w niskich stężeniach, które często składają się z kombinacji substancji zarodkujących (nukleatorów) do kontrolowanego tworzenia małych kryształów parafin, z właściwymi środkami poprawiającymi płynność (znanymi również jako CFIs lub MDFIs). Te z kolei wykazują podobne właściwości krystalizacji jak woski z paliwa, lecz zapobiegają ich wzrostowi tak, że przejście przez filtr jest możliwe w znacznie niższych temperaturach w porównaniu z paliwem bez dodatków. Jako miarę tego określa się tak zwaną temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP).

[0005] US 2007/0094920 A1 (BASF AG) i US 2010/0048439 A1 (BASF AG) dotyczą zastosowania polimerów, które zawierają w postaci skopolimeryzowanej alfa-olefinę, ester winylowy i ester alfa,beta-nienasyconego kwasu karboksylowego jako dodatek dla olejów opałowych i środków smarnych, i w szczególności jako środek poprawiający płynność na zimno w paliwach.

[0006] US 2006/0137242 dotyczy dodatków dla destylatów oleju mineralnego o niskiej zawartości siarki o polepszonej płynności na zimno i dyspergowaniu parafiny, zawierających szczepiony kopolimer, olejów opałowych, do których je dodano i zastosowania dodatków.

[0007] Poli(met)akrylany alkilu z obecnością (met)akrylanu metylu (np., opis patentowy US nr 5,312,884, Röhm & Haas) lub bez obecności (met)akrylanu metylu (np., opis patentowy US nr 3,869,396, Shell Oil) jako środki poprawiające płynność dla oleju mineralnego o lepkości smarnej zostały dobrze opracowane. Zastosowanie poli-(met)akrylanów alkilu zawierających grupy funkcyjne hydroksylowe jako środka poprawiającego płynność na zimno biodiesla (CFI) można również znaleźć w literaturze (np., EP 13260, RohMax Additives GmbH). Również US 2009/0064568 ujawnia kompozycję paliwa biodiesel, konkretnie PME, zawierającego poli-(met)akrylany alkilu jako środek poprawiający płynność na zimno.

[0008] WO 2008/154558 (Arkema Inc.) ujawnia wynalezienie kopolimerów blokowych lub homopolimerów (met)akrylowych alkilu, syntezowanych w kontrolowanym procesie wolnorodnikowym i zastosowanie jako modyfikatorów płynności na zimno w biopaliwach.

[0009] Inną komponentą powszechnie stosowaną jako środek poprawiający płynność na zimno (CFI) jest kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA), jak ujawniono w US 5,743,923 (Exxon Chemicals) lub US 7,276,264 (Clariant GmbH).

US 6,565,616 (Clariant GmbH) ujawnia dodatek poprawiający płynność na zimno zawierający mieszanę EVA i kopolimerów zawierających bezwodnik maleinowy lub akrylany alkilu. EP 406684 (Röhm GmbH) ujawnia dodatek poprawiający płynność na zimno zawierający mieszaninę szczepionego kopolimeru EVA i poli(met)akrylanów alkilu. US 4,932,980 i EP 406684 (obydwa z Röhm GmbH) ujawniają środki poprawiające płynność oparte na polimerze szczepionym składającym się z 80-20% kopolimeru EVA jako szkieletu i 20-80% (met)akrylanu alkilu jako monomeru szczepionego. GB 2189251 ujawnia dodatki poprawiające płynność oleju, specyficznie przeznaczone dla ropy naftowej, olejów napędowych i średnich destylatów, i które są oparte na ciekłych, wysoce stężonych emulsjach kopolimerów etylenu z estrami winylowymi alifatycznych kwasów C₁₋₂₄-karboksylowych, i/lub poli(met)akrylanu alkilu i emulgatora będącego EVA-szczepionym-poli(met)akrylanem alkilu. Twórcy w GB 2189251 starają się opracować środki poprawiające płynność na zimno w ciekłej postaci, o najwyższej możliwej zawartości kopolimerów EVA, lecz nadal wykazujące dobre właściwości użytkowe do traktowania ropy naftowej, olejów napędowych i średnich destylatów, nawet w niskich temperaturach. Do osiągnięcia tego celu, alkohole są wykorzystywane jako nośnik w emulsjach do pęcznienia polimerów podczas przykładania sił ścinających, w zakresie temperatur od 40 do 150°C, w celu wytworzenia trwałego rozkładu wielkości dyspergowalnych cząstek. Ponadto, istotne jest, że kopolimery EVA dyspergowane w emulsjach ujawnione w GB 2189251 są z mierzalnym wskaźnikiem szybkości płynięcia (MFI), zgodnie z DIN EN ISO 1133, który jest sposobem definiowania właściwości płynności polimerów termoplastycznych. W związku z tym dyspergowane kopolimery EVA są w postaci granulatów lub proszków, i tym samym mają stosunkowo dużą masę cząsteczkową, co jest korzystne ze względu na to, że właściwości płynności na zimno ropy naftowej są znane jako wrażliwe na tej klasy kopolimery EVA. US 2007/0161755 (Clariant Ltd.) skupia się na

wykorzystaniu EVA-szczepionego-(met)akrylanu jako środków poprawiających płynność na zimno paliw mineralnych i biopaliw. W zgłoszeniu patentowym wspomniano również dodanie współ-dodatków.

EP 2 305 753 B1 dotyczy kompozycji zawierającej co najmniej jeden polimer poli(met)akrylanu alkilu mający liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n od 1000 do 10000 g/mol i polidispersyjność M_w/M_n od 1 do 8 i co najmniej jeden kopolimer etylenu z octanem winylu, zawierający jednostki pochodzące z co najmniej jednego (met)akrylanu alkilu, mającego 1 do 30 atomów węgla w reszcie alkilowej.

[0010] Niektóre z wyżej wymienionych dodatków poprawiają właściwości płynności na zimno w ściśle określonej dawce (ang. treat rate) w oleju napędowym. Jednak poniżej lub powyżej tej ściśle określonej dawki, właściwości płynności na zimno są znacznie gorsze. Ponadto, niektóre z dodatków mogą być skuteczne w odniesieniu do szczególnego rodzaju oleju napędowego, takiego jak na przykład ester metylowy oleju rzepakowego (RME). Jednak w innych olejach napędowych, takich jak olej napędowy pochodzenia mineralnego lub ester metylowy oleju palmowego (PME), dodatki te wykazują małą wydajność. Dostępne na rynku oleje paliwowe są określone w aspektach takich jak właściwości płynności na zimno, zakres temperatury wrzenia i skład chemiczny oleju paliwowego. Jednak oleje paliwowe biodiesel mogą mieć różne składy estrów kwasów tłuszczowych. Ponadto, najnowsze silniki mogą wykorzystywać oleje paliwowe mineralne i oleje paliwowe biodiesel w różnych frakcjach. W oparciu o ceny, miejscowe regulacje mieszania i dostępność olejów paliwowych producenci/wykonujący mieszanki zazwyczaj wykorzystują oleje paliwowe z różnych źródeł, zawierające zróżnicowane środki poprawiające płynność na zimno. Dlatego chociaż dodatki te wykazują dopuszczalną skuteczność przy ściśle określonych ilościach mieszanki paliwowej, należałoby poprawić ich ogólną wydajność, i pożądanym jest szerokie i solidne okno wydajności w odniesieniu do składu mieszanki paliwowej i dawki dodatku.

[0011] Stwierdzono nieoczekiwanie, że kompozycja zawierająca co najmniej jeden polimer poli(met)akrylanu alkilu, szczepiony polimer zawierający kopolimer na bazie etylenu jako podstawie szczepienia i jeden lub większą ilość poli(met)akrylanów alkilu szczepionych na nim, i co najmniej jeden nie szczepiony kopolimer na bazie etylenu o niskiej liczbowo średniej masie cząsteczkowej, znacząco obniżają temperaturę płynności (PP) i temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP) mineralnego oleju napędowego, biodiesla i ich mieszanin lepiej niż każdy z tych komponentów samodzielnie lub mieszaniny tylko dwóch komponentów.

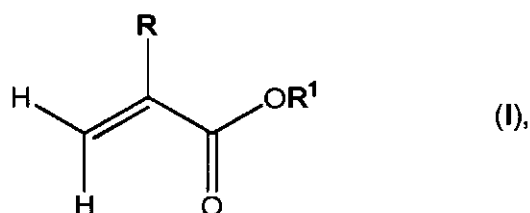
[0012] Wynalazek ponadto umożliwia poprawienie właściwości płynności na zimno paliwa mineralnego, paliwa biodiesel i ich mieszanin z tym samym dodatkiem. Osiągana wartość CFPP i / lub PP jest niższa niż w produktach ze stanu techniki.

Szczegółowy opis wynalazku

[0013] Według pierwszego aspektu wynalazku, zapewniono kompozycję zawierającą:

(A) co najmniej jedną kompozycję polimeru poli(met)akrylanu alkilu, zawierającą

(A1) co najmniej jeden polimer zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

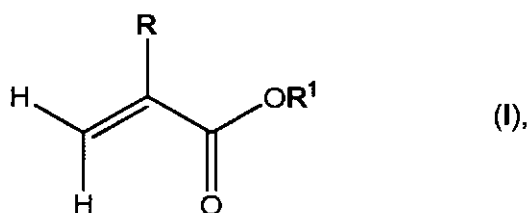
gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, i

(A2) co najmniej jeden rozcieńczalnik;

(B) co najmniej jedną kompozycję kopolimeru szczepionego zawierającą

(B1) kopolimer na bazie etylenu jako podstawie szczepienia, przy czym podstawa szczepienia zawiera 60 do 85% wagowo etylenu i 15 do 40% wagowo związku wybranego z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i propionianu winylu;

(B2) polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18

atomach węgla, który to polimer poli(met)akrylanu alkilu jest szczepiony na podstawie szczepienia jak wspomniano w (B1); i

(B3) co najmniej jeden rozcieńczalnik; i

(C) co najmniej jedna oparta na kopolimerze etylenu kompozycja zawierająca

(C1) 80 do 88% mol. etylenu;

(C2) 12 do 20% mol. jednego lub większej ilości związków wybranych z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i akrylanów, i

(C3) co najmniej jeden rozcieńczalnik,

gdzie kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) ma liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 2000 do 10000 g/mol.

[0014] Polimery poli(met)akrylanu alkilu są polimerami zawierającymi jednostki pochodzące z monomerów (met)akrylanu alkilu. W kontekście wynalazku, termin "(met)akrylan alkilu" dotyczy rodzajów zarówno akrylanu alkilu, jak i metakrylanu alkilu lub ich mieszanin. Metakrylany alkilu są korzystne; tzn. związki, w których R oznacza metyl. Monomery mogą być stosowane indywidualnie lub jako mieszaniny różnych monomerów (met)akrylanu alkilu do otrzymania polimerów poli(met)akrylanu alkilu, użytecznych w wynalazku. Zazwyczaj, polimery poli(met)akrylanu alkilu zawierają co najmniej 50% wagowo, korzystnie co najmniej 70% wagowo i bardziej korzystnie co najmniej 90% wagowo monomerów (met)akrylanu alkilu.

[0015] Nieograniczające przykłady komponenty (A1) i (B2) obejmują akrylany i metakrylany, które pochodzą z nasyconych alkoholi, takie jak (met)akrylan metylu, (met)akrylan etylu, (met)akrylan n-propylu, (met)akrylan izopropylu, (met)akrylan n-butyłu, (met)akrylan *tert*-butylu, (met)akrylan pentylu, (met)akrylan heksylu, (met)akrylan 2-etyloheksylu, (met)akrylan heptylu, (met)akrylan oktylu i (met)akrylan nonylu, (met)akrylan 2-*tert*-butyloheptylu, (met)akrylan 3-izopropylloheptylu, (met)akrylan 2-n-propyloheptylu, (met)akrylan decylu, (met)akrylan undecylu, (met)akrylan 5-metylundecylu, (met)akrylan dodecylu, (met)akrylan 2-metylododecylu, (met)akrylan tridecylu, (met)akrylan 5-metylotridecylu, (met)akrylan tetradecylu, (met)akrylan pentadecylu, (met)akrylan heksadecylu, (met)akrylan 2-metyloheksadecylu, (met)akrylan heptadecylu, (met)akrylan 5-izopropylloheptadecylu, (met)akrylan 4-*tert*-butylooktadecylu, (met)akrylan 5-etylooktadecylu, (met)akrylan 3-izopropylloktadecylu, (met)akrylan oktadecylu, (met)akrylan nonadecylu, (met)akrylan eikozylu i (met)akrylan dokozyłu; (met)akrylany cykloalkilu, jak (met)akrylan cyklopentylu, (met)akrylan cykloheksylu, (met)akrylan 3-winylocykloheksylu, (met)akrylan bornylu, (met)akrylan 2,4,5-tri-*tert*-butylo-3-winylocykloheksylu i (met)akrylan 2,3,4,5-tetra-*tert*-butylocykloheksylu; i (met)akrylany, które pochodzą z nienasyconych alkoholi, jak (met)akrylan 2-propynylu, (met)akrylan allilu i (met)akrylan winylu.

[0016] Według wynalazku, korzystne grupy alkilowe obejmują grupę metylołą, etylołą, propylołą, izopropylołą, 1-butylołą, 2-butylołą, 2-metylopropylołą, *tert*-butylołą, pentylołą, 2-metylobutylołą, 1,1-dimetylopropylołą, heksylołą, heptylołą, oktylołą, 1,1,3,3-tetrametylobutylołą, nonylołą, 1-decylołą, 2-decylołą, undecylołą, dodecylołą, tetradecylołą, pentadecylołą, heksadecylołą, oktadecylołą i eikozylołą.

[0017] Korzystne grupy cykloalkilowe obejmują grupę cyklopropylołą, cyklobutylołą, cyklopentylołą, cykloheksylołą, cykloheptylołą i cyklooktylołą, które ewentualnie są podstawione przez rozgałęzione lub nie-rozgałęzione grupy alkilowe.

[0018] Związki estrowe o długołańcuchowej reszcie alkoholowej można otrzymać, na przykład, w reakcji (met)akrylanów i/lub odpowiednich kwasów z długołańcuchowymi alkoholami tłuszczowymi, w której powstaje zwykle mieszanina estrów takich jak (met)akrylany z różnymi długołańcuchowymi resztami alkoholowymi. Te alkohole tłuszczowe obejmują, między innymi, Oxo Alcohol® 7911 i Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 (Monsanto); Alfanol® 79 (ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 i Alfol® 810 (Sasol); Epal® 610 i Epal® 810 (Ethyl Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 i Dobanol® 25L (Shell AG); Lial 125 (Sasol); Dehydad® i Dehydad® i Lorol® (Cognis).

[0019] Monomer (A1) występuje w ilości 10% do 100% wagowo, korzystnie 20% do 90% wagowo, względem wagi całkowitej komponentów (A1) i (A2).

[0020] Poli(met)akrylany alkilu komponenty (A1) według wynalazku typowo mają liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 1000 do 10000 g/mol, korzystnie w zakresie 2000 do 7000 g/mol i bardziej korzystnie w zakresie 3000 do 6000 g/mol, według pomiaru za pomocą chromatografii wykluczenia, kalibrowane wobec standardu polimetakrylanu metylu.

[0021] Poldispersyjność M_w/M_n polimerów poli(met)akrylanu alkilu (A1) jest korzystnie w zakresie od 1 do 8, szczególnie od 1,5 do 5,0. Wagowo średnią masę cząsteczkową M_w , liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n i poldispersyjność M_w/M_n można oznaczyć za pomocą GPC, stosując jako standard polimetakrylan metylu.

[0022] Masę cząsteczkową i poldispersyjność można oznaczyć za pomocą znanych metod. Na przykład, można zastosować chromatografię żelowo-permeacyjną (GPC). Jest również możliwe zastosowanie sposobu osmometrycznego, na przykład osmometrii fazy gazowej, do określenia mas cząsteczkowych. Wspomniane sposoby są opisane, na przykład w: P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press (1953), rozdział VII, 266-316 i "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F.A. Bovey i F.H. Winslow, wydawcy, Academic Press (1979), 296-312 i W.W. Yau, J.J. Kirkland i D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography, John Wiley i Sons, New York, 1979. W celu określenia masy cząsteczkowej polimerów tu przedstawionych, korzystnie stosuje się chromatografię żelowo-permeacyjną. Pomiar powinien być korzystnie wykonany wobec standardów polimetakrylanu metylu lub polistyrenu.

[0023] Struktura polimerów poli(met)akrylanu alkilu (A1) nie ma zasadniczego znaczenia dla wielu zastosowań i właściwości. Zgodnie z tym, polimery te mogą być kopolimerami losowymi, kopolimerami gradientowymi, kopolimerami blokowymi, polimerami

gwiaździstymi i / lub polimerami hiper-rozgałęzionymi. Kopolimery blokowe i kopolimery gradientowe można otrzymać, na przykład, przez zmianę składu monomeru w sposób nieciągły podczas wzrostu łańcucha. Według wynalazku, otrzymuje się albo homopolimery albo kopolimery losowe.

[0024] Rozcieńczalnik (A2) występuje w ilości 0% do 90% wagowo, korzystnie 10% do 80% wagowo, względem wagi całkowitej komponentów (A1) i (A2).

Odpowiednimi rozcieńczalnikami lub rozpuszczalnikami są, na przykład, frakcje otrzymywane w przetwarzaniu oleju mineralnego, takie jak nafta oczyszczona, nafta lub olej smarowy o dużej lepkości. Ponadto, odpowiednie są węglowodory aromatyczne i alifatyczne, estry i alkoksyalcanole. Rozcieńczalniki korzystnie stosowane w przypadku średnich destylatów, w szczególności w przypadku olejów napędowych i olejów opałowych, to nafta, nafta oczyszczona, oleje napędowe, węglowodory aromatyczne, takie jak Solvent Naphtha heavy (rozpuszczalnik ciężka nafta), Solvesso® lub Shellsol®, i mieszaniny tych rozpuszczalników i rozcieńczalników.

[0025] Rozcieńczalniki stosowane jako komponenty (A2), (B3) i (C3) mogą być takie same lub różne.

[0026] Polimer (B1) stosowany jako podstawa szczepienia typowo ma liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 10000 do 80000, korzystnie 20000 do 60000 g/mol, według pomiaru za pomocą chromatografii wykluczenia, kalibrowane wobec standardu polimetakrylanu metylu.

[0027] Rozcieńczalnik (B3) występuje w ilości 0% do 90% wagowo, korzystnie 10% do 80% wagowo, w stosunku do wagi całkowitej komponent (B1), (B2) i (B3).

[0028] Kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) ma liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 2000 do 10000 g/mol, korzystnie 2000 do 8000 g/mol, nawet bardziej korzystnie 2000 do 6000 g/mol, nawet bardziej korzystnie 2000 do 5000g/mol, kalibrowane wobec standardu polimetakrylanu metylu. Rzeczywiście, według wynalazku istotne jest, aby polimer na bazie etylenu kompozycji (C) miał liczbowo średnią masę cząsteczkową mieszczącą się w powyżej podanym zakresie.

[0029] Polidispersyjność M_w/M_n kopolimeru na bazie etylenu kompozycji (C) jest korzystnie w zakresie od 1,5 do 5,0 i nawet bardziej korzystnie od 2 do 4. Wagowo średnią masę cząsteczkową M_w , liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n i polidispersyjność M_w/M_n można oznaczyć za pomocą GPC stosując jako standard polimetakrylan metylu.

[0030] Kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) zawiera 80 do 88% mol. etylenu i 12 do 20% mol. jednego lub większej ilości związków wybranych z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i akrylanów. Według korzystnego przykładu wykonania wynalazku, kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) zawiera 83 do 88% mol. etylenu i 12 do 17% mol. jednego lub większej ilości związków wybranego z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i akrylanów.

[0031] Według innego korzystnego przykładu wykonania wynalazku, kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) zawiera 80 do 88% mol. etylenu kopolimeryzowanego z 12 do 20% mol. octanu winylu i jednego lub większej ilości akrylanów.

[0032] W kontekście wynalazku, nieograniczające przykłady związków akrylanowych (C2) obejmują akrylany, które pochodzą z nasyconych alkoholi, takie jak akrylan metylu, akrylan etylu, akrylan n-propylu, akrylan izopropylu, akrylan n-butyłu, akrylan *tert*-butylu, akrylan pentylu, akrylan heksylu, akrylan 2-etyloheksylu, akrylan heptylu, akrylan oktylu i akrylan nonylu, akrylan 2-*tert*-butyloheptylu, akrylan 3-izopropylheptylu, akrylan 2-n-propyloheptylu, akrylan decylu, akrylan undecylu, akrylan 5-metylundecylu, akrylan dodecylu, akrylan 2-metylododecylu, akrylan tridecylu, akrylan 5-metylotridecylu, akrylan tetradecylu, akrylan pentadecylu i akrylan stearylu.

[0033] Rozcieńczalnik (C3) występuje w ilości 0% do 90% wagowo, korzystnie 10% do 80% wagowo, względem wagi całkowitej komponent (C1), (C2) i (C3).

[0034] Otrzymywanie polimerów poli(met)akrylanu alkilu z wyżej opisanych monomerów o wzorze (I) jest znane samo w sobie. Zatem, polimery te można uzyskać w szczególności przez wolnorodnikową polimeryzację i pokrewne procesy, na przykład procesy ATRP (polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu), RAFT (polimeryzacja z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha) lub NMP (polimeryzacja z udziałem związków nitroksydowych). Dodatkowo polimery te można również otrzymać przez polimeryzację anionową.

[0035] Zwyczajowa polimeryzacja rodnikowa jest opisana między innymi w Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, wydanie szóste. Na ogół stosuje się do tego celu inicjator polimeryzacji. Nadające się do stosowania inicjatory obejmują inicjatory azowe, powszechnie znane w tej dziedzinie, takie jak 2,2'-azo-bis-izobutyronitryl (AIBN), 2,2'-azo-bis-(2-metylobutyronitryl) (AMBN) i 1,1-azo-bis-cykloheksanokarbonitryl, i również związki perokso, takie jak nadtlenek metyloetyloketonu, nadtlenek acetyloacetonu, nadtlenek dilaurylu, peroksopiwalinian *tert*-butylu, perokso-2-etyloheksanian *tert*-butylu, perokso-2-etyloheksanian *tert*-amylu, nadtlenek ketonu, perkaprylan *tert*-butylu, nadtlenek metyloizobutyloketonu, nadtlenek cykloheksanonu, nadtlenek dibenzoilu, peroksobenzoesan *tert*-butylu, peroksoizopropylowęglan *tert*-butylu, 2,5-bis(2-etyloheksanoiloperokso)-2,5-dimetyloheksan, perokso-2-etyloheksanian *tert*-butylu, perokso-3,5,5-trimetyloheksanian *tert*-butylu, nadtlenek dikumylu, 1,1-bis(*tert*-butyloperokso)cykloheksan, 1,1-bis(*tert*-butyloperokso)-3,3,5-trimetylocykloheksan, wodoronadtlenek kumylu, wodoronadtlenek *tert*-butylu, peroksowodorowęglan bis(4-*tert*-butylocykloheksylu), mieszaniny dwóch lub więcej z wymienionych związków ze sobą i mieszaniny wymienionych związków ze związkami, które nie zostały wymienione, ale również mogą tworzyć wolne rodniki. Ponadto można zastosować środki przenoszące łańcuch. Odpowiednie środki przenoszące łańcuch to w szczególności tiole rozpuszczalne w tłuszczach, na przykład dodecylotiol lub 2-tioetanol lub inne środki przenoszące łańcuch z grupy terpenów, na przykład terpineole.

[0036] Korzystnie polimery można uzyskać stosując duże ilości inicjatora i małe ilości środków przenoszących łańcuch. Szczególnie mieszanina przeznaczona do otrzymania polimeru poli(met)akrylanu alkilu użytecznego według wynalazku może zawierać 0,5 do 15% wagowo, korzystnie 1 do 10% wagowo i bardziej korzystnie 2 do 8% wagowo inicjatora w stosunku do ilości monomerów. Ilość środków przenoszących łańcuch można zastosować w ilości 0 do 2% wagowo, korzystnie 0 do 1% wagowo i bardziej korzystnie 0 do 0,1% wagowo w stosunku do ilości monomerów.

[0037] Proces ATRP jest znany jako taki. Zakłada się, że jest to "żyjąca" polimeryzacja wolnorodnikowa, bez zamierzenia, że powinno to ograniczać opis mechanizmu. W tych procesach związek metalu przejściowego reaguje ze związkiem zawierającym dającą się przenosić grupę atomów. Powoduje to przeniesienie dającej się przenosić grupy atomów do związku metalu przejściowego, co utlenia metal. W reakcji tej powstaje rodnik, który ulega addycji do grup etylenowych. Jednak przeniesienie grupy atomów do związku metalu przejściowego jest odwracalne, tak więc grupa ta jest z powrotem przenoszona na rosnący łańcuch polimeru, co tworzy system kontrolowanej polimeryzacji. Odpowiednio można kontrolować strukturę polimeru, masę cząsteczkową i rozkład masy cząsteczkowej. Reakcję tę opisywali, na przykład, J S. Wang, i współpracownicy, J. Am. Chem. Soc., tom 117, str. 5614-5615 (1995), Matyjaszewski, Macromolecules, tom 28, str. 7901-7910 (1995). Ponadto, zgłoszenia patentowe WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 i WO 99/10387 ujawniają odmiany opisanej powyżej ATRP.

[0038] Korzystnie do otrzymania polimerów użytecznych według wynalazku można zastosować procesy katalitycznego przeniesienia łańcucha z użyciem chelatowych kompleksów kobaltu(II), jak ujawniono w US 4,694,054 (Du Pont Co) lub US 4,526,945 (SCM Co). Dokumenty US 4,694,054 (Du Pont Co) zgłoszone do Urzędu Patentowego i Znaków Towarowych Stanów Zjednoczonych, 27 stycznia, 1986 pod numerem zgłoszenia 821,321 i US 4,526,945 (SCM Co) zgłoszone do Urzędu Patentowego i Znaków Towarowych Stanów Zjednoczonych, 21 marca, 1984 pod numerem zgłoszenia 591,804 są tu zawarte przez odniesienie.

[0039] Ponadto, polimery można otrzymać, na przykład, również metodami RAFT. Proces ten przedstawiono szczegółowo, na przykład, w WO 98/01478 i WO 2004/083169, do których czyni się tu jednoznaczne odniesienie w celu ujawnienia.

[0040] Ponadto, polimery można również otrzymać metodami NMP (polimeryzacji z udziałem związków nitroksydowych), które opisano, między innymi, w patencie U.S. nr 4,581,429.

[0041] Metody te są wyczerpująco opisane, szczególnie z dalszymi odniesieniami, między innymi w K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002, do których czyni się tu jednoznaczne odniesienie w celu ujawnienia.

[0042] Polimeryzacja anionowa jest dobrze znana w tej dziedzinie i opisana między innymi w Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, wydanie szóste. Według korzystnego aspektu wynalazku, polimer poli(met)akrylanu alkilu można otrzymać metodą opisaną w US 4,056,559

(Röhm & Haas Co). Dokument US 4,056,559 załączono tu jako odniesienie. Konkretnie, roztwór metoksyalanu potasu można zastosować jako inicjator.

[0043] Polimeryzację można prowadzić pod ciśnieniem standardowym, ciśnieniem obniżonym lub ciśnieniem zwiększonym. Temperatura polimeryzacji nie jest istotna. Jednak mieści się ona zwykle w przedziale od -200°C do 200°C , szczególnie 0°C do 190°C , korzystnie 60°C do 180°C i bardziej korzystnie 120°C do 170°C . Wyższe temperatury są szczególnie korzystne w polimeryzacji wolnorodnikowej wraz z dużymi ilościami inicjatorów.

[0044] Polimeryzację można prowadzić z użyciem rozpuszczalnika lub bez niego. Termin rozpuszczalnik należy tu rozumieć w szerokim sensie.

[0045] Polimeryzację korzystnie prowadzi się w rozpuszczalniku o niskiej polarności. Rozpuszczalniki takie obejmują rozpuszczalniki węglowodorowe, na przykład rozpuszczalniki aromatyczne takie jak toluen, benzen i ksylen, węglowodory nasycone, na przykład cykloheksan, heptan, oktan, nonan, dekan, dodekan, które mogą również występować w postaci rozgałęzionej. Rozpuszczalniki te można stosować oddzielnie i jako mieszaninę. Szczególnie korzystnymi rozpuszczalnikami są oleje mineralne, oleje napędowe pochodzenia mineralnego, rozpuszczalniki naftenowe, naturalne oleje roślinne i zwierzęce, paliwa oparte na biodieslu i oleje syntetyczne (np. oleje estrowe, takie jak adypinian dinonylu), i również ich mieszaniny. Wśród powyższych za szczególnie korzystne uznaje się to oleje mineralne i mineralne oleje napędowe i rozpuszczalnik naftenowy (np., dostępny na rynku Shellsol® A150, Solvesso® A150).

[0046] Oprócz polimeru poli(met)akrylanu alkilu jak opisano powyżej, kompozycja według wynalazku zawiera co najmniej jeden kopolimer szczepiony zawierający etylen i co najmniej jeden związek wybrany z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i propionianu winylu, jako podstawie szczepienia i jednostki pochodzące z co najmniej jednego (met)akrylanu alkilu szczepione na nim. Kopolimer etylenu i octanu winylu różni się od kopolimeru poli(met)akrylanu alkilu.

[0047] Kopolimery etylenu z octanem winylu są dostępne na rynku od wielu dostawców. (Met)akrylany alkilu opisano powyżej i załączono tu odniesienie.

[0048] Te kopolimery etylenu z octanem winylu mogą zawierać 60% wagowo do 85% wagowo jednostek pochodzących z etylenu, w stosunku do całości powtarzalnych jednostek kopolimerów etylenu z octanem winylu.

[0049] Korzystnie, ilość (met)akrylanu alkilu jest w zakresie od 10% wagowo do 90% wagowo, szczególnie w zakresie od 30% wagowo do 80% wagowo i bardziej korzystnie w zakresie od 60% wagowo do 80% wagowo w stosunku do całości powtarzalnych jednostek w końcowym kopolimerze szczepionym.

[0050] Odpowiednie estry winylowe pochodzą z kwasów tłuszczowych o grupach alkilowych liniowych lub rozgałęzionych, o 2 do 30 atomach węgla. Przykłady obejmują propionian winylu, maślan winylu, heksanian winylu, heptanian winylu, oktanian winylu, laurynian winylu i stearynian winylu, i również estry alkoholu winylowego oparte na rozgałęzionych

kwasach tłuszczowych, takie jak izomaślan winylu, piwalinian winylu, 2-etyloheksanian winylu, izononanian winylu, neononanian winylu, neodekarian winylu, neoundekarian winylu i estry winylowe kwasów Versatic.

[0051] Odpowiednie alfa-olefiny obejmują propen, buten, heksen, 4-metylopenten, okten, decen i/lub norbornen.

[0052] Struktura kopolimerów etylenu z octanem winylu nie jest istotna dla wielu zastosowań i właściwości. Odpowiednio, polimery zawierające estry mogą być kopolimerami losowymi, kopolimerami gradientowymi, kopolimerami blokowymi i/lub kopolimerami szczepionymi.

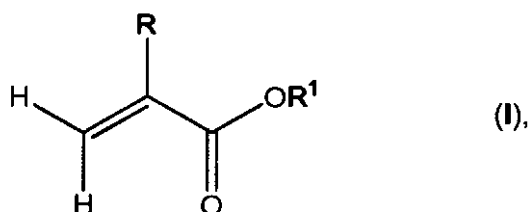
[0053] Korzystnie, stosunek wagowy podstawy szczepienia do warstwy szczepionej pozostaje w zakresie od 9:1 do 1:9 bardziej korzystnie 1:1,5 do 1:4.

[0054] Kopolimery etylenu z octanem winylu do stosowania według wynalazku można otrzymać metodą polimeryzacji wolnorodnikowej wspomnianej powyżej i załączono tu odniesienie. Korzystnie, kopolimery etylenu z octanem winylu można wytwarzać według metody opisanej w EP 406684 A, do którego czyni się tu jednoznaczne odniesienie w celu ujawnienia.

[0055] Korzystnie, kompozycję według wynalazku można otrzymać przez zmieszanie polimerów wspomnianych powyżej. Do przeprowadzenia mieszania można zastosować olej rozcieńczający. Korzystne oleje rozcieńczające mają temperaturę zapłonu powyżej 180°C, a temperaturę płynności poniżej -15°C (według ASTM D97) i zawartość siarki poniżej 50 ppm. Takie oleje rozcieńczające można uzyskać przez odparafinowanie olejów mineralnych.

[0056] Według drugiego aspektu wynalazku, dostarczony jest koncentrat zawierający

(A) co najmniej jeden polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

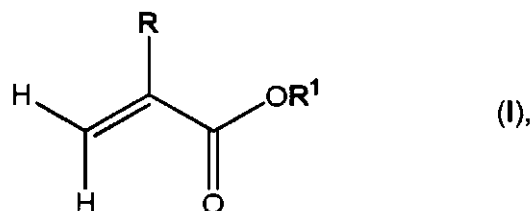
R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej R¹ całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta R¹ oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla;

(B) co najmniej jeden kopolimer szczepiony zawierający

(B1) kopolimer oparty na etylenie jako podstawie szczepienia, przy czym podstawa szczepienia zawiera 60 do 85% wagowo etylenu i 15 do 40% wagowo związku wybranego z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i propionianu winylu, i

(B2) polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, który to polimer poli(met)akrylanu alkilu jest szczepiony na podstawie szczepienia jak wspomniano w (B1);

(C) co najmniej jeden kopolimer na bazie etylenu mający liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 2000 do 10000 g/mol zawierający

(C1) 80 do 88% mol. etylenu;

(C2) 12 do 20% mol. jednego lub większej ilości związków wybranych z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i jednego lub większej ilości akrylanów;

(D) ewentualnie jeden lub większą ilość dalszych dodatków do paliwa i

(E) jeden lub większą ilość rozcieńczalników.

[0057] W szczególnie korzystnym przykładzie wykonania wynalazku, kopolimer na bazie etylenu (C), jak zdefiniowano w koncentracji, zawiera 80 do 88% mol. etylenu kopolimeryzowanego z 12 do 20% mol. octanu winylu i jednego lub większej ilości akrylanów.

[0058] Odpowiednimi dalszymi dodatkami do paliwa (współ-dodatkami) są te określone powyżej.

[0059] Odpowiednimi rozcieńczalnikami lub rozpuszczalnikami są, na przykład, frakcje otrzymywane w przetwarzaniu oleju mineralnego, takie jak nafta oczyszczona, nafta lub olej smarowy o dużej lepkości. Ponadto odpowiednie są węglowodory aromatyczne i alifatyczne, estry i alkoksyalcanole. Rozcieńczalniki korzystnie stosowane w przypadku średnich

destylatów, w szczególności w przypadku olejów napędowych i olejów opałowych, to nafta, nafta oczyszczona, oleje napędowe, węglowodory aromatyczne, takie jak Solvent Naphtha heavy (rozpuszczalnik ciężka nafta), Solvesso® lub Shellsol®, i mieszaniny tych rozpuszczalników i rozcieńczalników.

[0060] Według trzeciego aspektu wynalazku, dostarczono tu zastosowanie kompozycji jak zdefiniowano powyżej dla poprawy właściwości płynności na zimno średnich destylatów (oleje opałowe lub oleje napędowe), biodiesla i ich mieszanek.

[0061] Korzystny przedmiot wynalazku skierowano na zastosowanie kompozycji jak zdefiniowano powyżej do obniżenia temperatury płynięcia średnich destylatów (oleje opałowe lub oleje napędowe), biodiesla i ich mieszanek.

[0062] Korzystny przedmiot wynalazku skierowano na zastosowanie kompozycji jak zdefiniowano powyżej do obniżenia temperatury blokady zimnego filtra średnich destylatów (oleje opałowe lub oleje napędowe), biodiesla i ich mieszanek.

[0063] Dalszy przedmiot wynalazku skierowano na sposób poprawy właściwości płynności na zimno kompozycji oleju paliwowego, obejmujący etapy:

dodanie kompozycji lub koncentratu, jak opisano powyżej, do średnich destylatów (oleje opałowe lub oleje napędowe), biodiesla i ich mieszanek, w ilości skutecznej i zmieszanie otrzymanej kompozycji.

[0064] Dodawanie odbywa się korzystnie w temperaturach powyżej temperatury płynięcia stosowanych paliw, korzystnie co najmniej 10°C powyżej temperatury płynięcia.

[0065] Kompozycja według wynalazku jest użyteczna do poprawy właściwości płynności na zimno kompozycji oleju paliwowego. Zazwyczaj kompozycje oleju paliwowego zawierają co najmniej 70% wagowych, bardziej korzystnie co najmniej 90% wagowych, i najbardziej korzystnie co najmniej 98% masy oleju paliwowego. Użyteczne oleje paliwowe obejmują olej napędowy pochodzenia mineralnego, tzn., diesel, olej napędowy lub olej napędowy diesel, i olej paliwowy biodiesel. Te oleje paliwowe mogą być stosowane pojedynczo lub jako mieszanina.

[0066] Mineralny olej napędowy jest szeroko znany jako taki i jest dostępny na rynku. Pod tym terminem rozumie się mieszaninę różnych węglowodorów, która jest odpowiednia jako paliwo do silników diesla.

[0067] Olej napędowy można otrzymać jako średni destylat, w szczególności przez destylację ropy naftowej. Główne komponenty oleju napędowego obejmują korzystnie alkany, cykloalkany i węglowodory aromatyczne zawierające około 10 do 22 atomów węgla w cząsteczce.

[0068] Korzystne oleje napędowe pochodzenia mineralnego mają temperaturę wrzenia w zakresie 120°C do 450°C, bardziej korzystnie 170°C i 390°C. Korzystne jest zastosowanie średnich destylatów, które zawierają 0,2% wagowo siarki i mniej, korzystnie mniej niż 0,05% wagowo siarki, bardziej korzystnie mniej niż 350 ppm siarki, w szczególności mniej niż

200 ppm siarki i w szczególnych przypadkach mniej niż 50 ppm siarki, na przykład mniej niż 15 ppm lub mniej niż 10 ppm siarki. Są to korzystnie te średnie destylaty, które poddano rafinacji w warunkach uwodornienia i które zawierają przez to tylko małe części związków poliaromatycznych i polarnych. Są to korzystnie te średnie destylaty, które mają 95% temperatur destylacji poniżej 370°C, w szczególności poniżej 360°C i w szczególnych przypadkach poniżej 330°C. Paliwa syntetyczne, dostępne na przykład dzięki procesowi Fischera-Tropscha lub procesom upłynniania gazu (GTL), są również odpowiednie jako oleje napędowe.

[0069] Lepkość kinematyczna olejów napędowych pochodzenia mineralnego do korzystnego stosowania mieści się w zakresie od 0,5 do 8 mm²/s, bardziej korzystnie 1 do 5 mm²/s, i szczególnie korzystnie 2 do 4,5 mm²/s lub 1,5 do 3 mm²/s, przy pomiarze w 40°C według ASTM D 445.

[0070] Ponadto ta kompozycja paliwowa może zawierać co najmniej jeden komponentę oleju napędowego biodiesela. Olej napędowy biodiesel jest substancją, szczególnie olejem, otrzymywaną z materiału roślinnego lub zwierzęcego lub obydwu, lub ich pochodną, którą można zastosować w zasadzie jako zamiennik mineralnego oleju napędowego.

[0071] Biodiesel jest lokalnym, odnawialnym paliwem do silników diesla, wytwarzanym z produktów rolniczych i produktów ubocznych, takich jak olej sojowy, inne naturalne oleje i smary. Biodiesel można zastosować w mieszankach z olejem napędowym z ropy naftowej. Biodiesel jest paliwem zawierającym estry mono-alkilowe kwasów tłuszczowych o długich łańcuchach, pochodzących z olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych, oznaczonym jako B100, i spełniającym wymogi ASTM D 6751 lub EN 14214.

Mieszanka biodiesla jest mieszanką paliwa biodiesel spełniającą wymogi ASTM D 6751 lub EN 14214 z olejem napędowym na bazie ropy naftowej, oznaczoną jako Bxx, gdzie xx oznacza procent objętościowy paliwa biodiesel w mieszance.

[0072] Biodiesel jest wytwarzany w procesie chemicznym, zwanym transestryfikacją, w wyniku którego gliceryna jest oddzielona od tłuszczu lub oleju roślinnego. Proces pozostawia dwa produkty: estry metylowe kwasów tłuszczowych (nazwa chemiczna biodiesla) i glicerynę (cenny produkt uboczny zazwyczaj sprzedawany do stosowania w mydłach i innych produktach).

[0073] Termin biodiesel jest w wielu przypadkach rozumiany jako mieszanina estrów kwasów tłuszczowych, zazwyczaj estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAMEs), o długości łańcucha węglowego frakcji kwasu tłuszczowego od 14 do 24 atomów węgla, zawierającej od 0 do 3 wiązań podwójnych. Im wyższa liczba węgla i im mniej wiązań podwójnych, tym wyższa temperatura topnienia FAME. Typowymi surowcami są oleje roślinne (tzn. glicerydy), takie jak oleje rzepakowe, oleje słonecznikowe, oleje sojowe, oleje palmowe, oleje kokosowe i w odosobnionych przypadkach nawet używane oleje roślinne. Są one przekształcane do odpowiednich FAMEs metodą transestryfikacji, zazwyczaj w reakcji z metanolem w warunkach katalizy zasadowej.

[0074] Popularnymi metodami oceny płynności na zimno są: test temperatury płynięcia (ang. pour point, PP) jak wspomniano w ASTM D97, test granicy przesączalności metodą pomiaru temperatury blokady zimnego filtra (ang. cold filter plugging point, CFPP) mierzona według DIN EN 116 lub ASTM D6371 i test temperatury mętnienia (ang. cloud point, CP), jak opisano w ASTM D2500.

[0075] Obecnie korzystnym surowcem do produkcji biodiesla w Europie jest ester metylowy oleju rzepakowego (RME), ponieważ rzepak daje więcej oleju na jednostkę powierzchni upraw i oferuje względnie dobre właściwości płynności na zimno. Jednak z uwagi na wysokie ceny RME wykorzystuje się również mieszaniny RME z innymi surowcami, takimi jak ester metylowy oleju sojowego (SME) lub palmowego (PME). Soja jest korzystnym surowcem w Ameryce i olej palmowy jest korzystnym surowcem w Azji. Oprócz wykorzystywania 100% biodiesla zainteresowaniem cieszą się również mieszaniny kopalnego diesla, tzn. średniego destylatu z destylacji ropy naftowej i biodiesla, z uwagi na lepsze właściwości w niskiej temperaturze i lepszą charakterystykę spalania.

[0076] Wobec pogarszającego się stanu środowiska naturalnego i malejących światowych zasobów ropy naftowej ważnym celem w wielu państwach stało się zastosowanie czystego biodiesla (B100). Jednak donoszono, że wiele zagadnień, począwszy od różnych charakterystyk spalania po korozję materiałów uszczelniających, stanowi utrudnienia w zastosowaniu biodiesla jako zamiennika kopalnego diesla. Ponadto odporność na utlenianie biodiesla może spowodować poważne problemy. Z powodu utleniającej degradacji estrów kwasów tłuszczowych, która może być przyspieszana pod wpływem światła UV, ciepła, obecności śladowej metali i innych czynników, paliwo staje się często "zjelczałe" lub nietrwałe, co prowadzi ostatecznie do tworzenia osadów i żywicy, tym samym niszcząc jego zamierzone wykorzystanie jako źródła paliwa. Degradacja ta powoduje znaczny wzrost ilości filtrowanych substancji stałych obecnych w paliwie, co zatyka filtry paliwa i w inny sposób prowadzi do problemów z zatykaniem przewodów paliwowych i wtryskiwaczy związanych z silnikiem.

[0077] Zachowanie przepływu biodiesla w niskiej temperaturze jest punktem krytycznym. Na przykład, RME ma temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP) w zakresie -13 do -16°C, czego nie można bezpośrednio wykorzystać do spełnienia wymogów dotyczących zimowego oleju napędowego w Europie Środkowej (tzn. wartość CFPP -20°C lub mniej). Problem ten jest trudniejszy, jeśli jako czysty B100 lub mieszaninę z RME stosuje się surowce zawierające większą ilość nasyconych łańcuchów węglowych, takich jak SME, PME lub ester metylowy łożu (TME). Z tego względu stan techniki ujawnia zastosowanie dodatków poprawiających właściwości płynności na zimno.

[0078] W korzystnym przykładzie wykonania, paliwo biodiesel, które często również określa się jako "biodiesel" lub "biopaliwo" zawiera estry alkilowe kwasów tłuszczowych utworzone z kwasów tłuszczowych o korzystnie 6 do 30, bardziej korzystnie 12 do 24 atomach węgla, i alkoholi monohydroksylowych, zawierających 1 do 4 atomów węgla. W wielu przypadkach niektóre kwasy tłuszczowe mogą zawierać jedno, dwa lub trzy wiązania podwójne. Alkohole

monohydroksylowe obejmują w szczególności metanol, etanol, propanol i butanol, z których korzystny jest metanol.

[0079] Przykładami olejów, które pochodzą z materiału zwierzęcego lub roślinnego i które można stosować według wynalazku są olej palmowy, olej rzepakowy, olej kolendrowy, olej sojowy, olej bawełniany, olej słonecznikowy, olej rącznikowy, olej z oliwek, olej arachidowy, olej kukurydziany, olej migdałowy, olej z ziaren palmowych, olej kokosowy, olej gorczyczny, oleje pochodzące z łożu zwierzęcego, szczególnie łożu wołowego, olej kostny, oleje rybne i używane oleje spożywcze. Dalsze przykłady obejmują oleje, które pochodzą ze zbóż, pszenicy, juty, sezamu, łusek ryżu, jatrofy, alg, oleju arachidowego, oleju tytoniowego i oleju lnianego. Korzystnie stosuje się estry alkilowe kwasów tłuszczowych, które można otrzymać z tych olejów sposobami znanymi w tej dziedzinie.

[0080] Odpowiednimi paliwami biodiesel są estry kwasów tłuszczowych niższych alkili. Użyteczne przykłady stanowią tu dostępne na rynku mieszaniny etylowych, propylowych, butylowych i szczególnie metylowych estrów kwasów tłuszczowych, mających 6 do 30, korzystnie 12 do 24, bardziej korzystnie 14 do 22 atomów węgla, na przykład kwasu kaprylowego, kwasu kaprynowego, kwasu laurynowego, kwasu mirystynowego, kwasu palmitynowego, kwasu margarynowego, kwasu stearynowego, kwasu arachidowego, kwasu behenowego, kwasu lignocerynowego, kwasu cerotynowego, kwasu palmitolejowego, kwasu stearynowego, kwasu oleinowego, kwasu elaidynowego, kwasu petroselinowego, kwasu rycynolowego, kwasu eleostearynowego, kwasu linolowego, kwasu linolenowego, kwasu eikozanowego, kwasu gadoleinowego, kwasu dokozanowego lub kwasu erukowego.

[0081] Z powodu kosztów te estry kwasów tłuszczowych są zwykle stosowane jako mieszanina. Paliwa biodiesel użyteczne według wynalazku korzystnie mają liczbę jodową najwyższej 150, w szczególności najwyższej 125. Liczba jodowa jest miarą znaną samą w sobie jako określającą zawartość związków nienasyconych w tłuszczu lub oleju, którą można wyznaczyć według DIN 53241-1.

[0082] Według czwartego aspektu wynalazku, dostarczono kompozycję oleju paliwowego zawierającą

(a) 0,001 do 1% wagowo, korzystnie 0,005 do 0,5% wagowo, kompozycji lub koncentratu, jak wspomnianej powyżej, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c);

(b) 0 do 100% wagowo, korzystnie 0 do 98% wagowo, oleju napędowego pochodzenia mineralnego, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c); i

(c) 0 do 100% wagowo, korzystnie 2 do 100% wagowo, paliwa biodiesel, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c).

[0083] Według piątego aspektu wynalazku, dostarczono zastosowanie kompozycji oleju paliwowego zawierającej

(a) 0,001 do 1% wagowo, korzystnie 0,005 do 0,5% wagowo, kompozycji lub koncentratu jak wspomniano powyżej, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c);

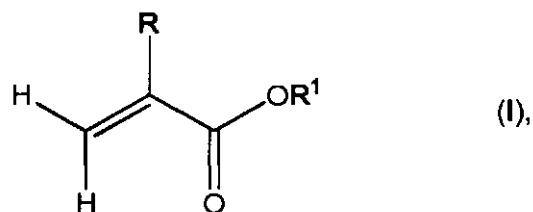
(b) 0 do 100% wagowo, korzystnie 0 do 98% wagowo, oleju napędowego pochodzenia mineralnego, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c); i

(c) 0 do 100% wagowo, korzystnie 2 do 100% wagowo, paliwa biodiesel, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c),

dla poprawy właściwości płynności na zimno.

[0084] Korzystny przedmiot wynalazku skierowano na zastosowanie kompozycji zawierającej (A) co najmniej jedną kompozycję polimeru poli(met)akrylanu alkilu zawierającą

(A1) co najmniej jeden polimer zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

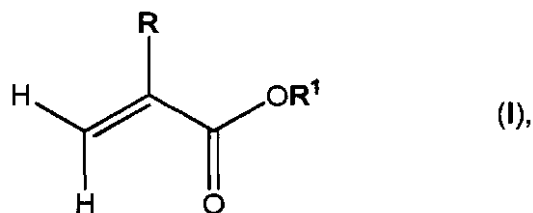
gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, i

(A2) co najmniej jeden rozcieńczalnik;

(B) co najmniej jedną kompozycję kopolimeru szczepionego zawierającą

(B1) kopolimer oparty na etylenie jako podstawie szczepienia, przy czym podstawa szczepienia zawiera 60 do 85% wagowo etylenu i 15 do 40% wagowo octanu winylu;

(B2) polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

w którym średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, który to polimer poli(met)akrylanu alkilu jest szczepiony na podstawie szczepienia, jak wspomniano w (B1); i

(B3) co najmniej jeden rozcieńczalnik; i

(C) co najmniej jedną opartą na kopolimerze etylenu kompozycję zawierającą

(C1) 80 do 88% mol. etylenu;

(C2) 12 do 20% mol. jednego lub większej ilości związków wybranych z octanu winylu i ewentualnie innych estrów winylowych i akrylanów alkilu, i

(C3) co najmniej jeden rozcieńczalnik,

gdzie kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) ma liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 2000 do 10000 g/mol

do obniżania temperatury płynięcia średnich destylatów zawierających

(i) 0 do 100% wagowo oleju napędowego pochodzenia mineralnego i

(ii) 0 do 100% wagowo paliwa biodiesel.

[0085] Korzystny przedmiot wynalazku skierowano na zastosowanie kompozycji, jak zdefiniowano powyżej, do obniżania temperatury blokady zimnego filtra średnich destylatów zawierających

(i) 0 do 100% wagowo oleju napędowego pochodzenia mineralnego i

(ii) 0 do 100% wagowo paliwa biodiesel.

[0086] Kompozycja paliwowa według wynalazku może zawierać kolejne dodatki, których celem jest rozwiązanie określonych problemów. Dodatki te obejmują środki dyspergujące, na przykład parafinowe środki dyspergujące i środki dyspergujące substancji polarnych, środki demulgujące, środki przeciw-pieniące, dodatki związane ze smarnością, przeciwutleniacze, środki zwiększające liczbę cetanową, detergenty, barwniki, inhibitory korozji, deaktywatory metalu, pasywatory metalu i/lub środki zapachowe. Np., kompozycja może zawierać kopolimer etylenu i octanu winylu (EVA), nie mający jednostek pochodzących z (met)akrylanu alkilu.

[0087] W wyniku zastosowania polimerów do stosowania według wynalazku, właściwości płynności na zimno olejów paliwowych do których je dodano, w szczególności średnich destylatów, biodiesla i ich mieszanin, są znacznie ulepszone. W szczególności, PP (temperatura płynięcia) i / lub CFPP (temperatura blokady zimnego filtra) są znacznie obniżone. Ponadto, polimery do wykorzystania według wynalazku cechują szczególnie dobre właściwości obchodzenia się z nimi.

[0088] Według szóstego aspektu wynalazku, dostarczono zastosowanie kombinacji lub koncentratu, jak wspomniano powyżej, do zmniejszenia tendencji do zanieczyszczania dyszy wtryskiwacza w silnikach spalinowych diesla, obsługiwanych ze średnimi destylatami, szczególnie olejami napędowymi, biodieslem i ich mieszankami.

[0089] Układy paliwowe typowo wykorzystują wiele wtryskiwaczy paliwa z zamykanymi dyszami do wtryskiwania paliwa pod wysokim ciśnieniem do komór spalania w silniku. Każdy z tych wtryskiwaczy paliwa zawiera zespół dysz, mający cylindryczny otwór z przejściem zasilania dyszy i wylotem dyszy. Wydajność wylotu lub otworu dyszy jest miarą tego jak skutecznie energia zmagazynowana w paliwie jako ciśnienie jest przekształcana w energię kinetyczną. Im większa energia kinetyczna, tym więcej paliwa jest rozpylone (zatomizowane), poprawiając całkowite spalanie i zmniejszając ilość sadzy.

Niestety, w dyszach występuje duża skłonność do zakoksovania lub zanieczyszczania otworu wtryskiwacza, co jest wynikiem osadzania skoksovanych warstw paliwa na ściankach otworów (wewnętrzne) i na zewnętrznej powierzchni końcówki dyszy (zewnętrzne). Szybkość przepływu w zakoksovanej dyszy jest obniżona z powodu dodatkowego ograniczenia przepływu i ma to negatywny wpływ na model rozpylania. Zakoksovanie następuje wtedy, gdy produkty uboczne spalania gromadzą się na lub w pobliżu otworów dyszy wtryskiwacza. W miarę budowania osadów mogą one zatkać otwory dysz wtryskiwaczy i niekorzystnie wpływać na działanie wtryskiwaczy paliwa. Może to prowadzić do zwiększenia zużycia paliwa i może zwiększyć ilość zanieczyszczeń emitowanych do atmosfery przez gazy spalinowe.

[0090] Stwierdzono nieoczekiwanie, że kompozycja według wynalazku może zmniejszać tendencję do zanieczyszczenia dyszy wtryskiwacza w silniku diesla.

[0091] Wynalazek zostanie omówiony szczegółowo poniżej w odniesieniu do przykładów i przykładów porównawczych, bez zamiaru, że powinno to nakładać ograniczenia. O ile nie określono inaczej, dane procentowe są w procentach wagowych.

Część doświadczalna

Komponenta (A): polimery poli(met)akrylanu alkilu

Przykład 1: Polimer A-1

[0092] 14,9 g rozpuszczalnika ciężkiej nafty (np., Shellsol® lub Solvesso® A150) załadowano do 500 ml 4-szyjkowego reaktora w atmosferze suchego azotu i mieszano w 140°C. Przygotowano mieszaninę monomeru zawierającą 75,7 g metakrylanu dodecylo-pentadecylu (DPMA), 0,8 g metakrylanu metylu (MMA), 0,02 g n-dodecyliolu i 8,4 g 2,2-bis(*tert*-butyloperoksy)butanu. Mieszaninę monomeru podawano w 140°C przez 5 godzin do reaktora zawierającego rozpuszczalnik. Reakcję utrzymywano przez następnie 120 minut w 140°C. Mieszaninę schłodzono do 100°C. Następnie, dodano 0,15 g *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 90 minut w 100°C.

[0093] Masę cząsteczkową analizowano za pomocą chromatografii żelowo-permeacyjnej (GPC).

$$M_n = 3740 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 5760 \text{ g/mol}$$

$$PDI (M_w/M_n) = 1,54.$$

Dystrybucja homologu DPMA (metakrylan dodecylo-pentadecylowy) C₁₂-C₁₅-alkilowego; 75-85% liniowość średnia C-liczba = 13,2-13,8

[0094]

Liczba C	% wagowo
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

Przykład 2: Polimer A-2

[0095] Przeprowadzono taką samą syntezę jak w Przykładzie 1, ale jako monomery zastosowano metakrylan stearylu (SMA) i metakrylan laurylu (LMA) w stosunku wagowym 1:1. Obydwa monomery uzyskano odpowiednio z naturalnego alkoholu stearylowego i laurylowego, z następującą dystrybucją C-liczby:

SMA = Oparty na C₁₆-C₁₈-alkilu ester metakrylowy, 100% liniowość

średnia C-liczba = 16,8-17,7

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

LMA = Ester metakrylowy oparty na C₁₂-C₁₄-alkilu, 100% liniowość

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	73
C ₁₄	27

M_w = 8500 g/mol

M_n = 4940 g/mol

Przykład 3: Polimer A-3

[0096]

(a) 30,0 g naftenowego oleju napędowego (np., Shell Risella® 907) załadowano do 1l 4-szyjkowego reaktora w atmosferze suchego azotu i mieszano w 100°C. Do reaktora dodano 0,233 g per-2-etylo-heksanianu *tert*-amylu. Przygotowano mieszaninę monomeru zawierającą 27,58 g metakrylanu C₁₀-C₁₆-alkilu, 42,28 g metakrylanu C₁₆-C₁₈-alkilu (SMA), 0,14 g DPMA, 0,14 g per-2-etylo-heksanianu *tert*-amylu i 1,26 gram *tert*-butylo-peroksy-2-etyloheksanianu. Mieszaninę monomeru podawano w 100°C przez 3,5 godziny do reaktora zawierającego rozpuszczalnik. Reakcję utrzymywano przez kolejne 120 minut w 100°C. Następnie dodano 0,08 g *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 60 minut w 100°C.

Metakrylan C₁₀-C₁₆-alkilu - dystrybucja homologu

średnia C-liczba = 12,6

Liczba C	% wagowo
C ₁₀	1,5
C ₁₂	69,5
C ₁₄	23,5
C ₁₆	5,5

Metakrylan C₁₆-C₁₈-alkilu (SMA) – dystrybucja homologu

średnia C-liczba = 16,8-17,7

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

(b) 0,778 g naftenowego oleju napędowego (np., Shell Risella® 907) załadowano do 11 4-szyjkowego reaktora w atmosferze suchego azotu i mieszano w 100°C. Do reaktora dodano 0,381 g per-2-etylo-heksanianu *tert*-amylu. Przygotowano mieszaninę monomeru zawierającą 61,92 g DPMA, 0,385 g metakrylanu C₁₂-C₁₅-alkilu, 0,7 g metakrylanu C₁₆-C₁₈-alkilu (SMA), 6,3 g metakrylanu 2-hydroksyetylu, 0,7 g metakrylanu metylu, 0,98 g per-2-etylo-heksanianu *tert*-amylu i 1,26 g *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu. Mieszaninę monomeru podawano w 100°C przez 3,5 godziny do reaktora zawierającego rozpuszczalnik. Reakcję utrzymywano przez kolejne 120 minut w 100°C. Następnie dodano 0,124 g *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu. Następnie mieszaninę rozcieńczono dodając 29,222 g rozpuszczalnika naftenowego oleju napędowego. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 60 minut w 100°C.

DPMA (dodecylo-pentadecylometakrylan) C₁₂-C₁₅-alkilu dystrybucja homologu; 75-85% liniowość

średnia C-liczba = 13,2-13,8

Liczba C	% wagowo
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

Metakrylan C₁₂-C₁₅-alkilu - dystrybucja homologu, 40% liniowość

średnia C-liczba = 13,4

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	20
C ₁₃	34
C ₁₄	29
C ₁₅	17

Metakrylan C₁₆-C₁₈-alkilu (SMA) - dystrybucja homologu

średnia C-liczba = 16,8-17,7

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

(c) 42,86 g polimeru syntezowanego w etapie (a) i 42,86 g polimeru syntezowanego w etapie (b) zmieszano w 1 l reaktorze, następnie dodano 14,28 g naftenowego oleju napędowego (np., Shell Risella® 907). Mieszaninę mieszano w 100°C przez co najmniej 2 godziny do uzyskania homogenicznej mieszaniny.

Przykład 4: Polimer A-4

[0097] 0,778 g 100N oleju załadowano do 1l 4-szyjkowego reaktora w atmosferze suchego azotu i mieszano w 95°C. Przygotowano mieszaninę monomeru zawierającą 61,92 g DPMA, 0,385 g metakrylanu C₁₂-C₁₅-alkilu, 0,7 g SMA, 6,3 g metakrylanu 2-hydroksyetylu, 0,7 g metakrylanu metylu, 1,19 g n-dodecyliolu i 0,84 g *tert*-butyloperoksy-2-etyloheksanianu. Mieszaninę monomeru podawano w 95°C przez 3,5 godziny do reaktora zawierającego rozpuszczalnik. Reakcję utrzymywano przez kolejne 120 minut w 95°C. Następnie dodano 0,14 g *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu. Następnie mieszaninę rozcieńczono dodając 29,222 g 100N oleju. Mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 60 minut w 95°C.

$$M_w = 20630 \text{ g/mol}$$

$$M_n = 11780 \text{ g/mol}$$

$$PDI = 1,75$$

Dystrybucja homologu DPMA (metakrylan dodecylo-pentadecylu) C₁₂-C₁₅-alkilu; 75-85% liniowość

$$\text{średnia C-liczba} = 13,2-13,8$$

Liczba C	% wagowo
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34

Liczba C	% wagowo
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

Metakrylan C₁₂-C₁₅-alkilu - dystrybucja homologu, 40% liniowość
średnia C-liczba = 13,4

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	20
C ₁₃	34
C ₁₄	29
C ₁₅	17

SMA metakrylan C₁₆-C₁₈-alkilu (SMA) - dystrybucja homologu
średnia C-liczba = 16,8-17,7

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

Komponenta (B): Kopolimery EVA-szczepionego-poli(met)akrylanu alkilu

Przykład 5: Polimer B-1

Otrzymywanie EVA-szczepionego-poli(met)akrylanu alkilu według US 4,906,682 (Röhm GmbH)

[0098] 20 g kopolimeru EVA (etylen-octan winylu) zawierającego około 33% wagowo octanu winylu i liczbowo średnią masą cząsteczkową $M_n = 36400$ g/mol (dostępny na rynku pod nazwą handlową Evatane 33-25 z Arkema Inc.) rozpuszczono w 150 g oleju do rozcieńczania przez mieszanie mieszaniny w 100°C przez noc. Temperaturę doprowadzono do 90°C. Następnie dodano 80 g metakrylanu dodecylo-pentadecylu (DPMA) zawierającego 0,5% *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu do roztworu kopolimeru EVA w czasie 3,5 godziny. Reakcję utrzymywano przez mieszanie mieszaniny w 90°C przez kolejne 2 godziny. Następnie

dodano 0,2% *tert*-butyloperoksy-2-etylo-heksanianu i mieszaninę utrzymywano przez kolejne 45 minut.

$$M_n = 51170 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 109340 \text{ g/mol}$$

$$PDI (M_w/M_n) = 2,14$$

DPMA (metakrylan dodecylo-pentadecylu) C₁₂-C₁₅-alkilu dystrybucja homologu; 75-85% liniowość

średnia C-liczba = 13,2-13,8

Liczba C	% wagowo
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

Przykład 6: Polimer B-2

[0099] Proces jest identyczny z tym dla Polimeru **B-1**, tylko że DPMA podstawiono metakrylanem C₁₂-C₁₄ alkilu; 100% liniowość

Dystrybucja homologu ze średnią C-liczbą= 12.5

Liczba C	% wagowo
C ₁₂	73
C ₁₄	27

$$M_n = 45288 \text{ g/mol}$$

$$M_w = 117750 \text{ g/mol}$$

$$PDI (M_w/M_n) = 2,6$$

Komponenta (C): kopolimery na bazie etylenu

Przykład 7: Polimer C-1

[0100] Dostępny na rynku roztwór kopolimeru etylen-octan winylu-akrylan, Keroflux z BASF SE (oparty na etylenie kopolimer w Solvent Naphta Heavy (rozpuszczalniku z ciężkiej nafty), zawartość rozpuszczalnika: 40% wagowo /zawartość polimeru: 60% wagowo) z następującą kompozycją i masą cząsteczkową:

Etylen [% mol.]	Octan winylu [% mol.]	Akrylan [% mol.]	M _n [g/mol]
86	16	3	4140

Kompozycja może zawierać ślady fragmentów inicjatora i/lub modyfikatora.

Przykład 8: Polimer C-2

[0101] Dostępny na rynku roztwór opartego na etylenie kopolimeru z następującą kompozycją i masą cząsteczkową:

Etylen [% mol.]	Komonomer (mieszanka estrów winylowych) [% mol.]	M _n [g/mol]
88	12	3000

Kompozycja może zawierać ślady fragmentów inicjatora i/lub modyfikatora.

Przykład 9: Polimer C-3

[0102] Dostępny na rynku kopolimer etyleno z octanem winylu z następującą kompozycją i masą cząsteczkową (bez rozcieńczania w żadnym rozpuszczalniku):

Etylen [% mol.]	Octan winylu [% mol.]	M _n [g/mol]
86	14	4800

Kompozycja może zawierać ślady fragmentów inicjatora i/lub modyfikatora.

Przykład 10: Polimer C-4

[0103] Dostępny na rynku kopolimer etyleno z octanem winylu z następującą kompozycją i masą cząsteczkową (bez rozcieńczania w żadnym rozpuszczalniku):

Etylen [% mol.]	Octan winylu [% mol.]	M _n [g/mol]
85	15	3800

Kompozycja może zawierać ślady fragmentów inicjatora i/lub modyfikatora.

Przykład 11: Polimer C-5

[0104] Dostępny na rynku kopolimer etylenu z octanem winylu z następującą kompozycją i masą cząsteczkową (bez rozcieńczania w żadnym rozpuszczalniku):

Etylen [% mol.]	Octan winylu [% mol.]	M _n [g/mol]
86	14	6000

Kompozycja może zawierać ślady fragmentów inicjatora i/lub modyfikatora.

Przykład 12: Polimer C-6

[0105] Dostępny na rynku kopolimer etylenu z octanem winylu z następującą kompozycją i masą cząsteczkową (bez rozcieńczania w żadnym rozpuszczalniku):

Etylen [% mol.]	Octan winylu [% mol.]	M _n [g/mol]
86	14	25000

Kompozycja może zawierać ślady fragmentów inicjatora i/lub modyfikatora.

Mieszanki komponent (A), (B) i/lub (C)

Przykład 13: Polimer M-1

[0106] 85 gramów Polimeru **A-1** i 15 gramów Polimeru **B-1** lub **B-2** zmieszano przez mieszanie w 60 do 80°C przez minimum 1 godzinę. Uzyskano bezbarwną trwałą mieszaninę.

Przykład 14: Polimer M-2

[0107] W 50 ml kolbie reakcyjnej, rozpuszczano 15 g *tert*-butylohydrochinonu (TBHQ) w 15 g eteru monobutyłowego glikolu dietylenowego w 60°C w obojętnej atmosferze azotu przez minimum jedną godzinę. Roztwór nazwano Roztwór I.

[0108] W 150 ml kolbie mieszano 50 g Polimeru **M-1** i 20 g 2,4-di-*tert*-butylohydroksytoluenu (BHT) w obojętnej atmosferze azotu w 60°C przez minimum jedną godzinę. Mieszaninę nazwano Roztwór II.

Następnie, Roztwór I i Roztwór II mieszano w 60°C w obojętnej atmosferze azotu przez jedną godzinę. Otrzymana końcowa mieszanina zawiera 50% wagowo Polimeru **M-1**, 15% wagowo TBHQ, 15% wagowo eteru monobutyłowego glikolu dietylenowego i 20% wagowo BHT, i nazwano ją Polimer **M-2**.

Przykład 15: Polimer M-3 (kompozycja według wynalazku)

[0109] 25 g Polimeru **C-1** rozcieńczono z 5 g rozpuszczalnika nafty ciężkiej (np., Shellsol® lub Solvesso® A150) w 90°C przez co najmniej 60 min. Następnie 70 g Polimeru **M-1** dodano do rozcieńczenia wosku polimeru i mieszano w 90°C przez co najmniej kolejną 1 godzinę.

Przykład 16: Polimer M-4 (kompozycja według wynalazku)

[0110] 15 g **Polimeru C-5** rozcieńczono z 15 g rozpuszczalnika ciężkiej nafty (np., Shellsol® lub Solvesso® A150) w 90°C przez co najmniej 60 min. Następnie 70 g **Polimeru M-1** dodano do rozcieńczenia wosku polimeru i mieszano w 90°C przez co najmniej kolejną 1 godzinę.

Przykład 17: Polimer M-5

[0111] 15 g **Polimeru C-6** rozcieńczono z 15 g rozpuszczalnika ciężkiej nafty (np., Shellsol® lub Solvesso® A150) w 90°C przez co najmniej 60 min. Następnie 70 g **Polimeru M-1** dodano do rozcieńczenia wosku polimeru i mieszano w 90°C przez co najmniej kolejną 1 godzinę.

1. Oznaczenie właściwości płynności na zimno

[0112] Typowe sposoby oceny właściwości płynności na zimno stanowią test temperatury płynięcia (PP) mierzony zgodnie z normą ASTM D97, i test granicy przesączalności metodą pomiaru temperatury blokady zimnego filtra (CFPP) mierzony według DIN EN 116 lub ASTM D6371.

[0113] Polimery jak opisane powyżej badano w różnych paliwach z różnymi dawkami.

1.1 Zastosowanie RME i SME w mieszance biodiesel z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP -5°C i CP 0,7°C

[0114]

Tabela 1.1(a): Dane fizyczne zastosowanej mieszanki biodiesel RME i SME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-5	-3	0,7

Tabela 1.1 (b): Wyniki zastosowanej mieszanki biodiesel, do której dodano różne dodatki i dawki

Dodatek	Dawka [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
Polimer A-2	0	-5	-3
	1000	-5	-9
	3000	-9	-12
	5000	-11	-9
Polimer M-1	0	-5	-3
	1000	-7	-6
	3000	-9	-12

	5000	-12	-15
Polimer A-1	0	-5	-3
	1000	-5	-6
	3000	-6	-6
Polimer M-3	0	-5	-3
	1000	-6	-12
	3000	-10	-18
	5000	-13	-
Polimer C-1	0	-5	-3
	1000	-6	-9
	3000	-7	-12

[0115] Powyższa Tabela 1.1 (b) pokazuje, że mieszanina polimeru **Polimer M-3** według wynalazku znacząco obniża temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP) i temperaturę płynięcia (PP).

1.2 Zastosowanie w biodieslu opartym w 100% na RME z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP -15°C i CP -3.3°C

[0116]

Tabela 1.2(a): Dystrybucja kwasu tłuszczowego zastosowanego biodiesla opartego w 100% na RME

Dystrybucja kwasu tłuszczowego	Zawartość [%]
C14:0	0,049
C15:0	0,021
C16:0	4,294
C16:1	0,264
C17:0	0,147
C18:0	1,728
C18:1	59,026
C18:2	19,679
C18:3	9,685

Dystrybucja kwasu tłuszczowego	Zawartość [%]
C20:0	2,308
C22:0	1,317
C24:0	0,427

Tabela 1.2(b): Właściwości płynności na zimno nietraktowanego biodiesla opartego w 100% na RME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-15	-12	-3,3

Tabela 1.2(c): Wyniki używanego biodiesla, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatek	Dawka [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
Polimer M-3	0	-15	-12
	1000	-24	-42
	3000	-26	-
Polimer M-1	0	-15	-12
	1000	-19	-39
	3000	-25	-
Polimer A-1	0	-15	-12
	1000	-19	-42
	3000	-21	-
Polimer A-3	0	-15	-12
	1000	-9	-18
	3000	-11	-
Polimer A-2	0	-15	-12
	1000	-12	-21
	3000	-16	-
Polimer M-2	0	-15	-12
	1000	-16	-39
	2000	-19	-42

Dodatek	Dawka [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
	3000	-22	-

[0117] Powyższa Tabela 1.2(c) pokazuje, że mieszanina polimeru **Polimer M-3** według wynalazku znacząco obniża temperaturę blokady zimnego filtra (CFPP) i temperaturę płynięcia (PP).

1.3 Zastosowanie w US American Ultra low Sulfur Winter Diesel B5 (5% SME) (amerykańskim zimowym oleju napędowym o niskiej zawartości siarki B5 (5% SME))

[0118]

Tabela 1.3(a): Dystrybucja N-parafin zimowego diesla B5

C-liczba	Zawartość [% wagowo]
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0,000
8	0,000
9	0,000
10	0,295
11	0,474
12	1,617
13	1,155
14	0,952
15	1,169
16	0,963
17	1,173
18	1,273
19	0,823

C-liczba	Zawartość [% wagowo]
20	0,904
21	0,558
22	0,376
23	0,246
24	0,098
25	0,037

Tabela 1.3(b): Dane fizyczne i płynności na zimno Winter Diesel B5 (zimowego oleju napędowego B5)

gęstość @ 15°C [g/cm³]	gęstość @ 20°C [g/cm³]	CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]	95% wrzenie [°C]	wrzenie T(90%)-T(20%) [°C]
0,8577	0,8542	-17	-30	-12,9	335	109

Tabela 1.3(c): Wyniki używanego biodiesla, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatek	Dawka [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
Polimer C-2	0	-17	-30
	50	-21	-30
	100	-29	-30
	150	-33	-33
	250	-34	-36
	500	-35	-39
	750	-36	-42
Polimer A-4	0	-17	-30
	250	-30	-42
	500	-31	-54
	750	-33	-57
	0	-17	-30
	125	-34	-39
	185	-35	-42

Dodatek	Dawka [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
Polimer C-1	310	-34	-45
	430	-21	-57
	620	-21	-57
	930	-20	-57
Polimer M-3	0	-17	-30
	50	-29	-27
	100	-32	-33
	250	-37	-54
	500	-40	-66
	750	-40	-69
Polimer M-1	0	-17	-30
	100	-18	-33
	250	-30	-69
	500	-34	-72
	750	-35	-72

1.4 Zastosowanie w B100 RME zawierającym przeciwutleniacz i środek poprawiający płynność na zimno z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP -12°C i CP -4,6°C

[0119]

Tabela 1.4(a): Dystrybucja kwasu tłuszczowego B100 biodiesel RME

Dystrybucja kwasu tłuszczowego	Zawartość [%]
C14:0	0,049
C15:0	0,021
C16:0	4,294
C16:1	0,264
C17:0	0,147
C18:0	1,728
C18:1	59,026
C18:2	19,679

Dystrybucja kwasu tłuszczowego	Zawartość [%]
C18:3	9,685
C20:0	2,308
C22:0	1,317
C24:0	0,427

Tabela 1.4(b): Właściwości płynności na zimno nietraktowanego B100 biodiesel RME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-12	-12	-4,6

[0120] Opisany powyżej B100 biodiesel RME potraktowano wstępnie z **Polimerem M-2** jako pakietem dodatku, który zawiera polimer poli(met)akrylanu alkilu **A-1** i kopolimer EVA-szczepiony-poli(met)akrylan alkilu **Polimer B-1** lub **Polimer B-2** jako mieszaninę środka poprawiającego płynność na zimno i przeciwutleniacza.

Tabela 1.4(c): Wyniki z B100 RME, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatek 1	Dawka [ppm]	Dodatek 2	Dawka [ppm]	CFPP [°C]		
---	0	---	0	-12		
Polimer M-2	500	---	0	-12		
		Polimer M-3	1000	-22		
			2000	-25		
			3000	-25		
		Polimer M-1	1000	-19		
			2000	-20		
			3000	-19		
		Polimer A-3	1000	-9		
			2000	-10		
			3000	-11		
					1250	-14

Dodatek 1	Dawka [ppm]	Dodatek 2	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
		Polimer C-1	2500	-22
			3750	-20

[0121] Tabela 1.4(c) pokazuje, że dodanie 500 ppm **Polimeru M-2** nie zmienia temperatury blokady zimnego filtra (CFPP), podczas gdy dodatkowe traktowanie tylko z 1000 ppm kompozycji polimerowej **Polimer M-3** według wynalazku prowadzi do obniżenia CFPP do -22°C i dalej do obniżenia do -25°C w dawce 2500 ppm.

[0122] Dodatkowe traktowanie z innym poli(met)akrylanem alkilu **Polimerem A-3** nie obniża CFPP.

[0123] Również dodatkowe traktowanie z innym kopolimerem na bazie etylenu **Polimerem C-1** nie obniża CFPP w taki sam sposób jak uzyskano to z Polimerem M-3.

1.5 Zastosowanie w B100 RME z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP -12°C i CP -4.4°C

[0124]

Tabela 1.5(a): Dystrybucja kwasu tłuszczowego B100 biodiesla RME

Dystrybucja kwasu tłuszczowego	Zawartość [%]
C14:0	0,046
C15:0	0,011
C16:0	4,476
C16:1	0,260
C17:0	0,123
C18:0	1,565
C18:1	60,457
C18:2	19,349
C18:3	10,051
C20:0	1,936
C22:0	0,658
C24:0	0,238

Tabela 1.5(b): Właściwości płynności na zimno nietraktowanego B100 biodiesla RME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-12	-12	-4,4

[0125] Przygotowano kolejne mieszanki zawierające poli(met)akrylan alkilu, kopolimer EVA-szczepiony-poli(met)akrylanu alkilu i różne ilości kopolimerów etylenu. Kompozycje przedstawiono w poniższej Tabeli 1.5(c).

Tabela 1.5(c): Kompozycje różnych zastosowanych mieszanek

Mieszanka #	Polimer M-1 [w%]	Polimer C-1 [w%]	Rozpuszczalnik Naphta Heavy (ciężka nafta) [w%]
Polimer M-3	70	25	5
I-2	80	17	3
I-3	60	33	7

[0126] Kolejne mieszanki zawierające kompozycje według wynalazku otrzymano stosując różne kopolimery etylenu jako komponenty (C). Zawartość podano w poniższej Tabeli 1.5(d).

Tabela 1.5(d): Kompozycje różnych zastosowanych mieszanek

Mieszanka #	Polimer M-1 [w%]	Polimer A-1 [w%]	Polimer C-1 [w%]	Polimer C-3 [w%]	Polimer C-4 [w%]	Rozpuszczalnik Naphta Heavy (ciężka nafta) [w%]
I-4	70	-	-	15	-	15
I-5	70	-	-	-	15	15
I-6	-	70	25	-	-	5

Tabela 1.5(e): Wyniki B100 RME, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatki	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
Polimer M-3	0	-12
	500	-21
	1000	-22

Dodatki	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
	2000	-25
	3000	-27
I-2	0	-12
	2000	-25
	3000	-26
I-3	0	-12
	2000	-24
	3000	-25
Polimer M-1	0	-12
	2000	-21
	3000	-24
Polimer C-1	0	-12
	500	-16
	1000	-12
	2500	-13
I-5	0	-12
	1000	-20
	2000	-24
	3000	-25
I-6	0	-12
	2000	-23
	3000	-25

1.6 Zastosowanie w B100 RME z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP -14°C i CP -5.3°C

[0127]

Tabela 1.6(a): Właściwości płynności na zimno nietraktowanego B100 RME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-14	-15	-5,3

Tabela 1.6(b): Wyniki B100 RME, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatki	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
Polimer M-3	0	-14
	1000	-22
	2000	-25
	3000	-27
I-2	0	-14
	2000	-24
	3000	-25
I-3	0	-14
	3000	-25
Polimer M-1	0	-14
	2000	-22
	3000	-24
I-4	0	-14
	3000	-29
I-5	0	-14
	2000	-24
	3000	-25

1.7 Zastosowanie w B100 RME z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP - 15°C i CP -5,1°C

[0128]

Tabela 1.7(a): Właściwości płynności na zimno nietraktowanego B100 RME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-15	-12	-5,1

Tabela 1.7(b): Wyniki B100 RME, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatki	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
	0	-15

Polimer M-3	2000	-26
	3000	-26
I-2	0	-15
	2000	-24
	3000	-26
I-3	0	-15
	2000	-23
	3000	-25
Polimer M-1	0	-15
	2000	-22
	3000	-24
I-5	0	-15
	2000	-24
	3000	-25

[0129] W przykładach 1.5, 1.6 i 1.7, okazało się, że zwiększenie CFPP do 5°C w biodieslu można otrzymać dzięki zastosowaniu mieszaniny polimerów według wynalazku opartej na komponentach (A), (B) i (C) względem mieszaniny tylko (A) i (B). Jednak, komponenta (C) sam nie zadziała zadowalająco, aby polepszyć CFPP.

1.8 Zastosowanie w oleju napędowym B10 (z RME jako biokomponentem) z wartością bez dodatku (ang. blank value) CFPP - 14°C i CP -10°C

[0130]

Tabela 1.8(a): Właściwości płynności na zimno nietraktowanego oleju napędowego B10

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-14	-33	-10

Tabela 1.8(b): Wyniki B10 RME, do którego dodano różne dodatki i dawki

Dodatki	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
Polimer M-3	0	-14
	500	-20

Dodatki	Dawka [ppm]	CFPP [°C]
	1000	-31
Polimer M-4	0	-14
	500	-15
	1000	-22
Polimer M-5	0	-14
	500	-14
	1000	-15

[0131] W tym przykładzie 1.8, okazało się, że w celu obniżenia wartości CFPP w oleju napędowym B1, mieszanina polimerów według wynalazku oparta na kompozycjach (A), (B) i (C) musi zawierać kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) mający liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 2000 do 10000g/mol.

[0132] Istotnie, jeśli do oleju napędowego B10 (z RME jako biokomponentem) dodano polimer M-5, który oparty jest na kompozycjach (A), (B) i (C), ale z kopolimerem na bazie etylenu kompozycji (C) mającym liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n około 25000 g/mol, wtedy poprawa wartości CFPP traktowanego oleju napędowego B10 jest znacznie niższa niż jeśli do oleju napędowego B10 dodano albo Polimer M-3 lub Polimer M-4.

2. CEC F-23-01 Test zakoksowania dysz diesla

[0133] Ta metoda badania jest przeznaczona do oceny tendencji oleju napędowego do tworzenia osadów na dyszach wtryskiwacza silnika wysokoprężnego (ang.: diesla) z wtryskiem pośrednim. Wyniki przebiegów testowych tą metodą są wyrażone w kategoriach procentowej utraty przepływu powietrza w różnych punktach wtryskiwaczy iglicowych. Pomiary przepływu powietrza są realizowane w instalacji przepływu powietrza zgodnej z normą ISO 4010.

Test silnika

[0134] Silnik stosowany do tego testu jest jednostką Peugeot XUD9AL, dostarczoną przez PSA specjalnie dla testu zakoksowania dysz (ang.: Nozzle Coking Testing).

Numer części silnika:	70100
Objętość skokowa:	1,9 litr
Pompa wtryskowa:	Roto Diesel DCP R 84 43 B910A
Korpus wtryskiwacza:	Lucas LCR 67307
Dysza wtryskiwacza:	Lucas RDNO SDC 6850 (nie spłaszczona)

Kolejność zapłonu:

1,3,4,2 (Nr 1 na końcu koła zamachowego)

Budowa silnika i przygotowanie obiektu

[0135] Dysze wtryskiwacza oczyszcza się i sprawdza przepływ powietrza przy 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 i 0,4 mm wzniosu iglicy. Dysze odrzuca się, jeśli przepływ powietrza jest poza zakresem 250 ml/min do 320 ml/min @ 0,1 mm wzniosu iglicy. Dysze montuje się w korpusach wtryskiwacza i ciśnienia początkowe ustala na 115 ± 5 bar.

Przebieg testu

[0136] Podporządkowany zestaw wtryskiwaczy montuje się w silniku. Paliwo z poprzedniego testu odprowadza się z układu. Silnik pracuje przez 25 minut w celu przepłukania układu paliwowego. W tym czasie całe paliwo z układu odrzuca się i nie zawraca. Następnie ustawia się prędkość badawczą silnika i obciążenie, i sprawdza wszystkie określone parametry i dostosowuje do specyfikacji testowej. Wtryskiwacze podporządkowane następnie zastępuje się przez jednostki testowe.

[0137] Paliwem badanym był olej napędowy referencyjny CEC DF79 i dodano do niego handlowy pakiet dodatków Innospec Inc., Octimise D3026, aby zmniejszyć tendencję do zanieczyszczania do wrażliwego przedziału 50%.

Formulacje dodatków

[0138]

Tabela 2(a)

Mieszanka	Polimer A-1	Polimer B-1	Polimer C-1	Polimer A-4	Rozpuszczalnik Naphta heavy (ciężka nafta)	
#	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]	[w%]
1	30	0	0	0	70	100
2	60	0	0	0	40	100
3	60	10,5	0	0	29	100
4	60	0	25	0	15	100
5	60	10,5	25	0	4,5	100
6	0	0	0	60	40	100

[0139] Mieszanka #5 jest równoważna z Polimerem M-3.

Wyniki

[0140]

Tabela 2(b)

Test #	Dodatek 1	Dawka [mg/kg]	Zanieczyszczenie				
			Średnie [%]	Cylinder 1 [%]	Cylinder 2 [%]	Cylinder 3 [%]	Cylinder 4 [%]
1	żaden	500	48	54	51	42	43
2	Mieszanka 1	500	50	64	33	54	50
3	Mieszanka 2	500	45	37	47	51	54
4	Mieszanka 3	500	50	54	58	42	44
5	Mieszanka 4	500	44	46	49	35	45
6	Mieszanka 5	500	30	29	26	26	38
7	Mieszanka 6	500	46	42	51	36	55

[0141] Tabela 2(b) pokazuje, że mieszanka 5 była zdolna do wyraźnej poprawy tendencji do zakoksovania dyszy poza granice powtarzalności. Synergistyczne działanie mieszaniny **Polimeru A-1, Polimeru B-1 i Polimeru C-1** stało się oczywiste.

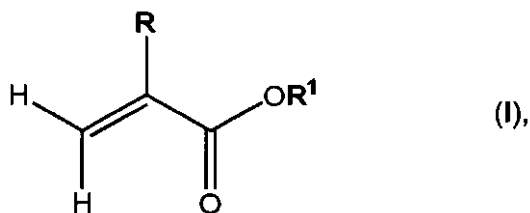
Dorota Rzążewska
Rzecznik patentowy

Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja zawierająca:

(A) co najmniej jedną kompozycję polimeru poli(met)akrylanu alkilu zawierającą

(A1) co najmniej jeden polimer zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

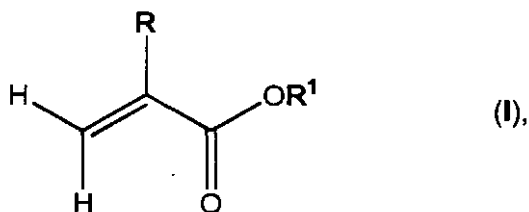
gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, i

(A2) co najmniej jeden rozcieńczalnik;

(B) co najmniej jedną kompozycję kopolimeru szczepionego zawierającą

(B1) kopolimer oparty na etylenie jako podstawie szczepienia, przy czym podstawa szczepienia zawiera 60 do 85% wagowo etylenu i 15 do 40% wagowo związku wybranego z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i propionianu winylu;

(B2) polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, który to polimer poli(met)akrylanu alkilu jest szczepiony na podstawie szczepienia jak wspomniano w (B1); i

(B3) co najmniej jeden rozcieńczalnik; i

(C) co najmniej jedną kompozycję kopolimeru na bazie etylenu zawierającą

(C1) 80 do 88% mol. etylenu;

(C2) 12 do 20% mol. jednego lub większej ilości związków wybranych z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i akrylanów, i

(C3) co najmniej jeden rozcieńczalnik,

gdzie kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) ma liczbowo średnią masę cząsteczkową M_n 2000 do 10000 g/mol.

2. Kompozycja według zastrz. 1, w której liczbowo średnia masa cząsteczkowa M_n komponenty (B1) wynosi 10000 do 80000 g/mol.
3. Kompozycja według zastrz. 1 albo 2, w której liczbowo średnia masa cząsteczkowa M_n komponenty (B1) wynosi 20000 do 60000 g/mol.
4. Kompozycja według zastrz. 1, 2 albo 3, w której komponenta (B1) jest kopolimerem zawierającym 60 do 85% wagowo etylenu i 15 do 40% wagowo octanu winylu.
5. Kompozycja według zastrz. 1, 2, 3 albo 4, w której kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) zawiera 80 do 88% mol. etylenu kopolimeryzowanego z 12 do 20% mol. estrów winylowych i ewentualnie akrylanów i/lub metakrylanów.
6. Kompozycja według zastrz. 5, w której kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) zawiera 80 do 88% mol. etylenu kopolimeryzowanego z 12 do 20% mol. octanu winylu i jednym lub większą ilością akrylanów.
7. Kompozycja według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5 albo 6, w której liczbowo średnia masa cząsteczkowa M_n kopolimeru na bazie etylenu kompozycji (C) wynosi 2000 do 8000 g/mol.
8. Kompozycja według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5 albo 6, w której liczbowo średnia masa cząsteczkowa M_n kopolimeru na bazie etylenu kompozycji (C) wynosi 2000 do 6000 g/mol.
9. Kompozycja według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5 albo 6, w której liczbowo średnia masa cząsteczkowa M_n kopolimeru na bazie etylenu kompozycji (C) wynosi 2000 do 5000 g/mol.
10. Kompozycja według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 albo 9, w której polidispersyjność M_w/M_n kopolimeru na bazie etylenu kompozycji (C) wynosi 1,5 do 5.

11. Zastosowanie kompozycji według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 albo 10 do poprawy właściwości płynności na zimno średnich destylatów, biodiesla i ich mieszanek.

12. Zastosowanie kompozycji według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 albo 10 do obniżania temperatury płynięcia średnich destylatów, biodiesla i ich mieszanek.

13. Zastosowanie kompozycji według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 albo 10 do obniżania temperatury blokady zimnego filtra średnich destylatów, biodiesla i ich mieszanek.

14. Zastosowanie kompozycji według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 albo 10 do zmniejszenia tendencji do zanieczyszczenia dyszy wtryskiwacza diesla w silnikach spalinowych, obsługiwanych ze średnimi destylatami, szczególnie olejami napędowymi, biodieslem i ich mieszkankami.

15. Kompozycja oleju paliwowego zawierająca

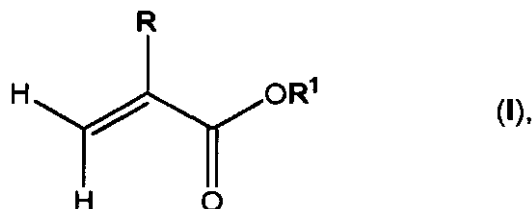
(a) 0,001 do 1% wagowo, korzystnie 0,005 do 0,5% wagowo, kompozycji według zastrzeżenia 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 albo 10, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c);

(b) 0 do 100% wagowo, korzystnie 0 do 98% wagowo, oleju napędowego pochodzenia mineralnego, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c); i

(c) 0 do 100% wagowo, korzystnie 2 do 100% wagowo, paliwa biodiesel, w stosunku do całkowitej ilości komponent (a), (b) i (c).

16. Koncentrat zawierający

(A) co najmniej jeden polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

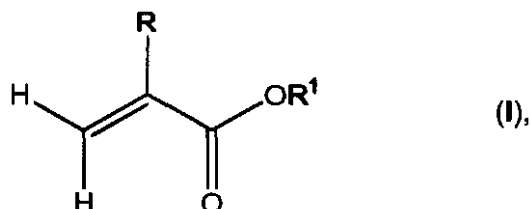
gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej **R¹** całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta **R¹** oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla;

(B) co najmniej jeden kopolimer szczepiony zawierający

(B1) kopolimer oparty na etylenie jako podstawie szczepienia, przy czym podstawa szczepienia zawiera 60 do 85% wagowo etylenu i 15 do 40% wagowo związku

wybranego z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i propionianu winylu, i

(B2) polimer poli(met)akrylanu alkilu zawierający jeden lub większą ilość etylenowo nienasyconych związków o wzorze ogólnym (I)



gdzie

R oznacza H lub CH₃ i

R¹ oznacza liniową lub rozgałęzioną, nasyconą lub nienasyconą grupę alkilową o 1 do 22 atomach węgla,

gdzie średnia liczba węgla grupy alkilowej R¹ całej cząsteczki wynosi 11-16 i co najmniej w 60% wagowo, w stosunku do całkowitej ilości zastosowanych związków o wzorze ogólnym (I), przy czym w związkach o wzorze ogólnym (I) reszta R¹ oznacza grupę alkilową o 12-18 atomach węgla, który to polimer poli(met)akrylanu alkilu jest szczepiony na podstawie szczepienia jak wspomniano w (B1); i

(C) co najmniej jeden kopolimer na bazie etylenu o liczbowo średniej masie cząsteczkowej M_n 2000 do 10000 g/mol zawierający

(C1) 80 do 88% mol. etylenu;

(C2) 12 do 20% mol. jednego lub większej ilości związków wybranych z estrów winylowych, akrylanów, metakrylanów i alfa-olefin, korzystnie octanu winylu i akrylanów;

(D) ewentualnie jeden lub większą ilość dalszych dodatków do paliwa i

(E) jeden lub większą ilość rozcieńczalników.

17. Koncentrat według zastrz. 16, w którym kopolimer na bazie etylenu kompozycji (C) zawiera 80 do 88% mol. etylenu kopolimeryzowanego z 12 do 20% mol. octanu winylu i akrylanami.

18. Koncentrat według zastrz. 16 albo 17, w którym jeden lub więcej dalszych dodatków do paliwa komponenty (D) jest wybrane z grupy składającej się z parafinowych środków dyspergujących, środków dyspergujących substancji polarnych, środków demulgujących, środków przeciw-pieniących, dodatków związanych ze smarnością, przeciwutleniaczy, środków zwiększających liczbę cetanową, detergentów, barwników, inhibitorów korozji, deaktywatorów metalu, pasywatorów metalu i/lub środków zapachowych.