



(11) **EP 1 881 055 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**03.06.2015 Patentblatt 2015/23**

(51) Int Cl.:  
**C10L 1/197** (2006.01) **C10L 1/14** (2006.01)  
**C10L 10/14** (2006.01) **C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 23/14** (2006.01) **C10L 1/195** (2006.01)  
**C10L 1/198** (2006.01) **C10L 1/224** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07011540.7**

(22) Anmeldetag: **13.06.2007**

(54) **Additive zur verbesserung der Kälteeigenschaften von Brennstoffölen**

Additives to improve the cold properties of fuel oils

Additif destiné à l'amélioration des propriétés à froid d'huiles combustibles

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE EE FI FR GB IT NL SE**

(30) Priorität: **18.07.2006 DE 102006033151**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.01.2008 Patentblatt 2008/04**

(73) Patentinhaber: **Clariant Finance (BVI) Limited**  
**Road Town, Tortola (VG)**

(72) Erfinder:  
• **Siggelkow, Bettina, Dr.**  
**60327 Frankfurt (DE)**  
• **Reimann, Werner, Dr.**  
**65929 Frankfurt (DE)**

• **Krull, Matthias, Dr.**  
**55296 Harxheim (DE)**  
• **Kupetz, Markus**  
**46539 Dinslaken (DE)**

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus**  
**Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**  
**Patent & License Management Chemicals**  
**Industriepark Höchst, G 860**  
**65926 Frankfurt am Main (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 0 190 553 EP-A2- 1 526 168**  
**US-A- 4 178 951**

**EP 1 881 055 B1**

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

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Ethylen-Propen-Vinylester-Terpolymere, die eine verbesserte Handhabbarkeit und verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften als Kälteadditive für Brennstofföle aufweisen.

**[0002]** Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluss von Öl agglomerieren. Durch diese Kristallisation und Agglomeration kommt es zu einer Verschlechterung der Fließeigenschaften der Öle bzw. Destillate, wodurch bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöledestillate Störungen auftreten können. Beim Transport von Mineralölen durch Rohrleitungen kann das Kristallisationsphänomen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden und in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann es ferner im Winter erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern um ihre Fließfähigkeit zu gewährleisten. Bei Mineralöledestillaten kommt es als Folge der Kristallisation gegebenenfalls zu Verstopfungen der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

**[0003]** Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (so genannte Fließverbesserer) entwickelt. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl kleinerer Paraffinkristalle mit veränderter Kristallform entsteht. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so dass sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20°C tiefer liegen als bei nicht additivierten Ölen.

**[0004]** Eine weitere Aufgabe von Fließverbesserern ist die Dispergierung der Paraffinkristalle, d.h. die Verzögerung bzw. Verhinderung der Sedimentation der Paraffinkristalle und damit der Bildung einer paraffinreichen Schicht am Boden von Lagerbehältern.

**[0005]** Eine bekannte und vielfach für die Verbesserung der Kälteeigenschaften von Mineralölen und daraus hergestellten Mitteldestillaten eingesetzte Additivklasse sind Copolymere aus Ethylen und Vinylestern, insbesondere Ethylen und Vinylacetat ("EVA"). Dabei handelt es sich um teilkristalline Polymere, deren Wirkungsweise über eine Cokristallisation ihrer Poly(ethylen)sequenzen mit den bei Abkühlung aus den Mitteldestillaten ausfallenden n-Paraffinen erklärt wird. Durch dieses physikalische Zusammenwirken werden Form, Größe und Adhäsionseigenschaften der ausfallenden Paraffinkristalle dahingehend modifiziert, dass viele kleine Kristalle entstehen, die den Kraftstofffilter passieren und dem Brennraum zugeführt werden können. Auf Grund ihrer Kristallinität müssen diese Ethylen-Vinylester-Copolymere bei erhöhter Temperatur gehandhabt und dosiert werden oder alternativ über eine hohe Verdünnung mit Lösemitteln handhabbar gemacht werden.

**[0006]** Es gibt nun jedoch auch Einsatzgebiete wie z.B. Lagertanks in Terminals oder abgelegenen Gebieten, in denen diese unter Umgebungsbedingungen gelagerten Additive mangels Möglichkeiten zur Vorwärmung von Öl und/oder Additiv direkt den zu additivierenden Ölen und insbesondere kalten Ölen zugesetzt werden müssen. Dabei besteht die Gefahr, dass die Additive ungelöst bleiben, wodurch sie ihre Wirksamkeit nicht entfalten können und zudem selbst Anlass für Filterbelegungen und Filterverstopfungen geben können.

**[0007]** Es ist auch bekannt, die Eigenfließfähigkeit von Ethylen-Vinylester-Copolymeren sowie deren Dispersionen durch einen hohen Anteil an so genannten Kurzkettenverzweigungen, wie er beispielsweise durch Polymerisation bei hohen Temperaturen und/oder niedrigen Drücken eingestellt werden kann, zu verbessern. Diese Kurzkettenverzweigungen entstehen durch intramolekulare Kettenübertragungsreaktionen ("back-biting mechanism") während der Radikalkettenpolymerisation und bestehen im Wesentlichen aus Butyl- und Ethylresten (siehe z.B. Macromolecules 1997, 30, 246-256). Allerdings vermindern diese Kurzkettenverzweigungen die Wirksamkeit dieser Polymere als Kälteadditive deutlich.

**[0008]** Den Kurzkettenverzweigungen vergleichbare Strukturen und damit verbundene Effekte werden durch den Einbau verzweigter Comonomere wie Isobutylen (EP-A-0 099 646), 4-Methylpenten (EP-A-0 807 642) oder Diisobutylen (EP-A-0 203 554) in EVA-Copolymere erhalten. Mit zunehmendem Einbau dieser Monomere wird zwar eine Verbesserung der Fließfähigkeit und der Löslichkeit der Polymere beobachtet, doch sinkt gleichzeitig auch ihre Wirksamkeit als Kälteadditiv.

**[0009]** Brennstoffölzusammensetzung, enthaltend ein Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und ein Additiv, enthaltend

- A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8-21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und  
 B) mindestens ein Kammpolymer

## EP 1 881 055 B1

, worin in Bestandteil A außer Ethylen 3,5 bis 20 Mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 Mol-% Neononansäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester und/oder Neodecansäurevinylester enthalten sind, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 Mol-% liegt,

worin in Bestandteil A neben Ethylen und 8 bis 18 Mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 Mol-% Olefine, ausgewählt aus Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen oder Norbornen enthalten sind, und worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Verzweigungsgrade zwischen 1 und 9  $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ -Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen, aufweisen.

**[0010]** EP-A-0 190 553 offenbart Terpolymere aus Ethylen, 20-40 Gew.-% Vinylacetat und Propen, die einen Verzweigungsgrad von 8 bis 25  $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ -Gruppen aufweisen. In den Beispielen werden Polymere mit 25,7 bis 29,1 Gew.-% Vinylacetat und Verzweigungsgraden von 14 bis 20  $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ -Gruppen offenbart, deren Molekulargewicht einzig durch die moderierende Wirkung von Propen eingestellt wurde. Alleine zeigen sie kaum Wirksamkeit als Kaltfließverbesserer und werden zur Verbesserung der Löslichkeit herkömmlicher EVA-Copolymere eingesetzt.

**[0011]** EP-A-0 406 684 offenbart Polymermischungen, die Ethylen-Vinylacetat-Co- und Terpolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 25 - 35 Gew.-% und einem Verzweigungsgrad von 3 bis 15  $\text{CH}_3$ -Gruppen enthalten können. Die Terpolymere können 5 bis 15 Gew.-% Olefine wie beispielsweise Propen enthalten. Die Beispiele zeigen ein EVA-Terpolymer mit Diisobutylen.

**[0012]** DD-A-161 128 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Fließverbesserers für Mitteldestillate im Hochdruckmasseverfahren, bei dem Ethylen mit 10-50 Masse-% Vinylacetat und 0,1 bis 10 mol-% eines n-Alkens mit 3 bis 8 C-Atomen in Gegenwart von Wasserstoff als Moderator polymerisiert wird. Die in den Beispielen gezeigte hohe Polymerisationstemperatur von 265°C bedingt jedoch einen hohen Anteil an Kurzkettenverzweigungen bei einem nur sehr geringen Gehalt an Propen von weniger als 1 mol-%.

**[0013]** Durch Kurzkettenverzweigungen wie auch durch länger-kettige und insbesondere verzweigte olefinische Comonomere lässt sich die Eigenfließfähigkeit der Polymere zwar verbessern, doch geht dies oftmals mit einem Verlust an Wirksamkeit einher, da der für die Cokristallisation mit Paraffinen optimale Bereich der Poly(ethylen)-Sequenzlängen verlassen wird bzw. selbst bereits kleinere Mengen der Comonomere eine so starke Störung der Polyethylensequenzen bewirken, dass eine effektive Cokristallisation mit den Paraffinen des Öls nicht mehr möglich ist.

**[0014]** Der Einbau größerer Mengen der bekannten verzweigten Olefine wie Isobutylen, 4-Methylpenten oder Diisobutylen in Polymere aus Ethylen und ungesättigten Estern wird zudem dadurch begrenzt, dass diese Olefine eine dermaßen stark moderierende Wirkung auf die Polymerisation haben, so dass der Bedarf an Initiatoren ein für kommerzielle Anwendungen prohibitives Niveau erreicht und/oder kein kommerziell interessanter Umsatz bei der Polymerisation zu erzielen ist. Darüber hinaus zeigen die daraus resultierenden, stark kurzkettenverzweigten Produkte keine ausreichende Wirksamkeit als Fließverbesserer.

**[0015]** Es war folglich Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Additive bereitzustellen, die bei Temperaturen von beispielsweise unter -10°C wie beispielsweise unter -15°C, insbesondere unter -20 °C und in speziellen Fällen auch unter -25 °C in möglichst konzentrierter Form, das heißt in Formulierungen mit mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 25 Gew.-% und speziell mindestens 30 Gew.-% wie beispielsweise mindestens 35 Gew.-% Polymer in einem Lösemittel fließfähig und problemlos pumpbar sind, sich bei diesen Temperaturen rückstandsfrei in Brennstoffölen lösen und eine gegenüber den Additiven des Standes der Technik gleiche oder verbesserte Wirksamkeit zeigen.

**[0016]** Es wurde nun gefunden, dass Konzentrate von Terpolymeren aus Ethylen, Propen und Vinyl-, Acryl- und/oder Methacrylsäureestern mit einem bestimmten Anteil an Comonomeren, Kurzkettenverzweigungen und von Propen abgeleiteten Methylgruppen eine sehr gute Handhabbarkeit in der Kälte bei gleichzeitig überlegener Wirksamkeit als Kälteadditiv zeigen. Es ist dabei von besonderer Bedeutung, dass das Propylen als Comonomer in die Polymerkette eingebaut wird und nicht nur im Sinne eines Moderators an das Kettenende gebunden ist. Zudem lassen sich diese Polymere in herkömmlichen Anlagen mit kommerziell interessanten Umsätzen herstellen.

**[0017]** Gegenstand der Erfindung sind somit Terpolymere aus Ethylen, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Ester und Propen, welche

a) 12,0 bis 16,0 mol-% von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Ester abgeleitete Struktureinheiten enthalten,

b) 1,0 bis 4,0 vom Propen abgeleitete Methylgruppen pro 100 aliphatische C-Atome enthalten, und

c) weniger als 6,5 von Kettenenden stammende Methylgruppen pro 100  $\text{CH}_2$ -Gruppen aufweisen.

**[0018]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind fließfähige Additivkonzentrate mit einem Eigenstockpunkt von -15°C und darunter, enthaltend mindestens 20 Gew.-% mindestens eines wie oben definierten Terpolymers aus Ethylen, mindestens einem ungesättigten Ester und Propen, in organischem Lösemittel.

**[0019]** Ein weiterer Gegenstand ist die Verwendung eines wie oben definierten Terpolymers aus Ethylen, mindestens

einem ungesättigten Ester und Propen zur Verbesserung der Kältefließfähigkeit von Mitteldestillaten.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Kältefließfähigkeit von Mitteldestillaten, indem dem Mitteldestillat bei Temperaturen unterhalb 0°C ein Additivkonzentrat, enthaltend mindestens 20 Gew.-% mindestens eines wie oben definierten Terpolymers aus Ethylen, mindestens einem ungesättigten Ester und Propen mit einer Temperatur von 0°C oder darunter, zugesetzt wird.

**[0021]** Erfindungsgemäß geeignete ungesättigte Ester sind insbesondere Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen sowie Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Fettalkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen.

**[0022]** Besonders bevorzugt als ethylenisch ungesättigte Ester sind Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1



worin R<sup>1</sup> C<sub>1</sub> bis C<sub>11</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>-Alkyl und speziell C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet. Die Alkylreste können linear oder verzweigt sein. Bevorzugte verzweigte Alkylreste tragen eine Verzweigung in 1- oder 2-Stellung zur Carbonylgruppe. Beispiele für geeignete Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylpentanoat, Vinylpivalat, Vinyl-n-hexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylneononanoat Vinylneodecanoat und Vinylneoundecanoat. Besonders bevorzugt sind Vinylester kurzkettiger Fettsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen. Insbesondere bevorzugt ist Vinylacetat.

**[0023]** Weiterhin bevorzugt als ethylenisch ungesättigte Ester sind Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit Fettalkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl, speziell C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl wie beispielsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-(meth)acrylat sowie Mischungen dieser Comonomere. Methylacrylat und Ethylacrylat sind besonders bevorzugt.

**[0024]** Der Gehalt der Terpolymere an ungesättigtem Ester liegt bevorzugt zwischen 12,0 und 15,5 mol-% wie beispielsweise zwischen 12,5 und 15,0 mol-%. Im Falle des als ethylenisch ungesättigten Ester besonders bevorzugten Vinylacetats liegt der Gehalt bevorzugt zwischen 28,0 und 36,0 Gew.-%, insbesondere zwischen 29,5 und 35,0 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 31,0 und 34,0 Gew.-%. Die Bestimmung des Vinylestergehalts erfolgt mittels Pyrolyse des Polymers und anschließender Titration der abgespaltenen Carbonsäure.

**[0025]** Der Gehalt des Polymers an Methylgruppen, die sich vom Propen ableiten liegt bevorzugt zwischen 1,5 und 3,8 und insbesondere zwischen 1,8 und 3,5 Methylgruppen pro 100 aliphatischen C-Atomen.

**[0026]** Der Gehalt der erfindungsgemäßen Polymere an vom Propen abgeleiteten Methylgruppen (Propen-CH<sub>3</sub>) wird mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmt. So zeigen Terpolymere aus Ethylen, Vinylester und Propen charakteristische Signale von an das Polymerrückgrat gebundenen Methylgruppen zwischen etwa 19,3 und 20,2 ppm, die im DEPT-Experiment ein positives Vorzeichen haben. Das Integral dieses Signals der von Propen abgeleiteten Methylseitengruppen des Polymerrückgrats wird zu demjenigen aller übrigen aliphatischen C-Atome des Polymerrückgrats zwischen etwa 22,0 und 44 ppm ins Verhältnis gesetzt. Gegebenenfalls von den Alkylresten der ungesättigten Ester stammende und mit den Signalen des Polymerrückgrats überlagernde Signale werden auf Basis des Signals der der Carbonylgruppe des ungesättigten Esters benachbarten Methingruppe vom Gesamtintegral der aliphatischen C-Atome subtrahiert. Derartige Messungen lassen sich zum Beispiel mit NMR-Spektrometern bei einer Messfrequenz von 125 MHz bei 30°C in Lösemitteln wie CDCl<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> durchführen.

**[0027]** Die Anzahl der von Kettenenden stammenden Methylgruppen in den Polymeren liegt bevorzugt zwischen 2,0 und 6,0 CH<sub>3</sub>/100 CH<sub>2</sub>-Gruppen und insbesondere zwischen 3,0 und 5,5 CH<sub>3</sub>/100 CH<sub>2</sub>-Gruppen.

**[0028]** Unter der Anzahl der aus Kettenenden stammenden Methylgruppen werden alle diejenigen Methylgruppen des Polymers verstanden, die nicht aus den als Comonomere eingesetzten ungesättigten Estern stammen. Es werden hierunter folglich sowohl die an den Hauptkettenenden befindlichen Methylgruppen inklusive der aus Struktureinheiten des Moderators abgeleiteten Methylgruppen wie auch die aus Kurzkettenverzweigungen stammenden Methylgruppen verstanden.

**[0029]** Die Anzahl der von Kettenenden stammenden Methylgruppen wird mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt, indem das Integral der im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum üblicherweise bei einer chemischen Verschiebung zwischen etwa 0,7 und 0,9 ppm (gegenüber TMS) erscheinenden Signale der Methylprotonen mit dem Integral der bei 0,9 bis 1,9 ppm erscheinenden Signalen der Methylenprotonen ins Verhältnis gesetzt wird. Die von Alkylresten der Comonomere stammenden Methyl- und Methylengruppen wie beispielsweise die Acetylgruppe des Vinylacetats werden nicht mit einbezogen bzw. herausgerechnet. Die von Struktureinheiten des Moderators verursachten Signale sind entsprechend den Methyl- bzw. Methylenprotonen zuzuordnen. Von dem dabei resultierenden Wert wird die mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bestimmte

Anzahl der vom Propen abstammenden Methylgruppen subtrahiert um die Anzahl der von Kettenenden stammenden Methylgruppen zu erhalten. Geeignete  $^1\text{H-NMR}$ - Spektren können beispielsweise bei einer Messfrequenz von 500 MHz bei  $30^\circ\text{C}$  in Lösemitteln wie  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  aufgenommen werden.

**[0030]** Bevorzugt liegt die Summe G aus molarem Gehalt an ungesättigtem Ester a) und der Anzahl der vom Propen abgeleiteten Methylgruppen pro 100 aliphatischen C-Atomen des Polymers b)

$$G = [\text{mol-\% ungesättigter Ester}] + [\text{Propen-CH}_3]$$

zwischen 14,5 und 18,0, bevorzugt zwischen 15,0 und 17,8 wie beispielsweise zwischen 15,5 und 17,5. Die beiden Summanden sind als dimensionslose Zahlen zu addieren.

**[0031]** Das mittels Gelpermeationschromatographie gegen Poly(styrol)-Standards bestimmte gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  der erfindungsgemäßen Terpolymere liegt bevorzugt zwischen 1.000 und 25.000 g/mol, bevorzugt zwischen 2.000 und 20.000 g/mol wie beispielsweise zwischen 2.500 und 15.000 g/mol. Die Polydispersität der Polymere beträgt vorzugsweise weniger als 8 wie beispielsweise 2 bis 6. Die bei  $140^\circ\text{C}$  bestimmte Schmelzviskosität der erfindungsgemäßen Polymere liegt zwischen 50 und 5.000 mPas, bevorzugt zwischen 80 und 2.500 mPas und insbesondere zwischen 100 und 1.000 mPas.

**[0032]** Für sämtliche Analysen wird das zu untersuchende Polymer vorab zwei Stunden bei  $140^\circ\text{C}$  im Vakuum (100 mbar) von Restmonomeren und eventuellen Lösemittelanteilen befreit.

**[0033]** Die erfindungsgemäßen Copolymere sind durch Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt wird die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken oberhalb 100 MPa, bevorzugt zwischen 100 und 300 MPa wie beispielsweise zwischen 150 bis 275 MPa und Temperaturen von  $100$  bis  $260^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $150$  bis  $240^\circ\text{C}$  wie beispielsweise zwischen  $180$  und  $220^\circ\text{C}$  durchgeführt. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sowie der eingesetzten Mengen an Monomeren lassen sich der Propengehalt wie auch das Ausmaß der Kurzkettenverzweigungen einstellen. So führen insbesondere niedrige Reaktionstemperaturen und/oder hohe Drücke zu niedrigen Anteilen an Kurzkettenverzweigungen und damit zu einer niedrigen Anzahl an Kettenenden.

**[0034]** Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxidcarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt.

**[0035]** Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich kontinuierlich betriebene Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die im wesentlichen lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Die Comonomeren wie auch die Moderatoren können dabei sowohl gemeinsam mit Ethylen als auch getrennt über Seitenströme in den Reaktor dosiert werden. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738 und EP-A-0 922 716).

**[0036]** Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Molekulargewicht der Polymere nicht allein über die moderierende Wirkung des Propens einzustellen sondern zusätzlich solche Moderatoren einzusetzen, die im wesentlichen nur eine Kettenübertragung bewirken und nicht in Art von Comonomeren in die Polymerketten eingebaut werden. Somit können durch den Einsatz von Propen selektiv Methylgruppen als Störstellen in das Polymerrückgrat eingebaut werden und es werden Polymere mit verbesserter Wirksamkeit als Kaltfließverbesserer erhalten. Bevorzugte Moderatoren sind beispielsweise gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan, Hexan, Heptan und Cyclohexan sowie Alkohole wie beispielsweise Butanol sowie insbesondere Aldehyde wie beispielsweise Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und iso-Butyraldehyd sowie Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylpropylketon, Methylisopropylketon, Methylbutylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon. Auch Wasserstoff ist als Moderator geeignet.

**[0037]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Polymere zusätzlich zu Vinylester und Propen 0,5 bis 7,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 5,0 Gew.-% an Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Carbonylgruppen enthaltenden Moderator ableiten. Die Konzentration dieser vom Moderator abgeleiteten Strukturelemente im Polymer kann ebenfalls mittels  $^1\text{H-NMR}$ - Spektroskopie bestimmt werden. Dies kann zum Beispiel durch Korrelation der Intensität der vom Vinylester stammenden Signale, dessen Anteil im Polymer bekannt ist, mit den bei

etwa 2,4 bis 2,5 ppm erscheinenden Signalen der zur Carbonylgruppe der Moderatoren benachbarten Methylen- bzw. Methingruppe erfolgen.

**[0038]** Die erfindungsgemäßen Polymere werden zwecks besserer Handhabbarkeit üblicherweise als Konzentrate in organischen Lösemitteln eingesetzt. Geeignete Lösemittel bzw. Dispergiermittel sind beispielsweise höhersiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester, Ether und deren Gemische. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 20 bis 80 Gew.-% und speziell 50 bis 75 Gew.-% wie beispielsweise 60 bis 70 Gew.-% Lösemittel.

**[0039]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Eigenstockpunkt der erfindungsgemäßen Terpolymere bei Verdünnung auf einen Wirkstoffgehalt von unter 40 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere auf 25 bis 40 Gew.-% wie beispielsweise auf 30 bis 35 Gew.-% Wirkstoff deutlich stärker absinkt als bei Polymeren des Standes der Technik. Dieser Effekt ist in vorwiegend aromatischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen besonders ausgeprägt. So werden Konzentrate mit Eigenstockpunkten von -30°C und darunter erhalten. Gleichzeitig ist die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Polymere denen des Standes der Technik bei gleicher Additivkonzentration im additivierten Öl überlegen. Überraschenderweise lassen sich derartige Konzentrate der erfindungsgemäßen Terpolymere auch problemlos in Brennstofföle mit Temperaturen von unter 0°C wie beispielsweise unter -10°C und teilweise unter -25°C einmischen, ohne dass es zu einer von herkömmlichen Additiven bekannten Beeinträchtigung der Filtrierbarkeit der additivierten Brennstofföle durch ungelöste Anteile des Additivs kommt. So ist es mit den erfindungsgemäßen Additiven möglich, die Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen auch ohne vorheriges Erwärmen von Öl und/oder Additiv zu verbessern.

**[0040]** Die erfindungsgemäßen Polymere finden allein oder in Mischung mit anderen Bestandteilen als Additive für Mineralöldestillate Verwendung, im folgenden werden sie daher auch als erfindungsgemäße Additive bezeichnet.

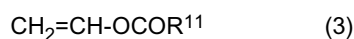
**[0041]** Die erfindungsgemäßen Additive können Mitteldestillaten zur Verbesserung der Kaltfließfähigkeit auch in Kombination mit weiteren Additiven wie beispielsweise weiteren Ethylen-Copolymeren, polaren Stickstoffverbindungen, Alkylphenol-Aldehydharzen, Kammpolymeren, Polyoxyalkylenverbindungen und/oder Olefincopolymeren zugesetzt werden.

**[0042]** Werden die erfindungsgemäßen Additive für Mitteldestillate verwendet, so enthalten sie in einer bevorzugten Ausführungsform neben den erfindungsgemäßen Terpolymeren noch ein oder mehrere der Bestandteile II bis VII.

**[0043]** So enthalten sie bevorzugt ein oder mehrere weitere Copolymere aus Ethylen und olefinisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere ungesättigten Estern, als Bestandteil II. Als Ethylen-Copolymere eignen sich insbesondere solche, die neben Ethylen 6 bis 21 mol-%, insbesondere 10 bis 18 mol-% Comonomere enthalten.

**[0044]** Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene, wobei die genannten Verbindungen mit Hydroxylgruppen substituiert sein können. Es können ein oder mehrere Comonomere im Polymer enthalten sein.

**[0045]** Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 3



worin R<sup>11</sup> C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>4</sub> bis C<sub>16</sub>-Alkyl, speziell C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

**[0046]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R<sup>11</sup> für einen verzweigten Alkylrest oder einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Vinylester leiten sich von sekundären und insbesondere tertiären Carbonsäuren ab, deren Verzweigung sich in alpha-Position zur Carbonylgruppe befindet. Geeignete Vinylester umfassen Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutytrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Pivalinsäurevinylester, 2-Ethylhexansäurevinylester, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie Versaticsäureester wie Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester.

**[0047]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Ethylen-Copolymere Vinylacetat und mindestens einen weiteren Vinylester der Formel 3 worin R<sup>11</sup> für C<sub>4</sub> bis C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>4</sub> bis C<sub>16</sub>-Alkyl, speziell C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl steht.

**[0048]** Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 4



worin R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Methyl und R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl, speziell C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkyl bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen dieser Comonomere. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein. Ein Beispiel für einen solchen Acrylester ist Hydroxyethylmethacrylat.

**[0049]** Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 5



5 worin  $\text{R}^5$   $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{30}$ -Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_4$ - bis  $\text{C}_{16}$ -Alkyl, speziell  $\text{C}_6$ - bis  $\text{C}_{12}$ -Alkyl bedeutet. Beispielsweise seien genannt Methylvinylether, Ethylvinylether, isoButylvinylether. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

**[0050]** Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfache ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Propen, Buten, Isobutylen, Penten, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen sowie Norbornen und seine Derivate wie Methylnorbornen und Vinylnorbornen. In einer weiteren Ausführungsform können die genannten Alkylgruppen mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen substituiert sein.

**[0051]** Besonders bevorzugte Terpolymerisate des 2-Ethylhexansäurevinylesters, des Neononansäurevinylesters bzw. des Neodecansäurevinylesters enthalten außer Ethylen bevorzugt 3,5 bis 20 mol-%, insbesondere 8 bis 15 mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 mol-%, insbesondere 0,2 bis 5 mol-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 mol-%, bevorzugt zwischen 12 und 18 mol-% liegt. Weitere besonders bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 8 bis 18 mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

**[0052]** Vorzugsweise haben diese Ethylen-Co- und Terpolymere Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5.000 mPas, speziell von 50 bis 2.000 mPas. Die Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9  $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ -Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6  $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ -Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

**[0053]** Bei Mischungen der erfindungsgemäßen Additive mit Ethylen-Copolymeren (Bestandteil II) unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen. So haben sich beispielsweise Mischungen besonders bewährt, in denen der Gesamtcomonomergehalt (der Gehalt an Monomeren außer Ethylen) des weiteren Ethylen-Copolymers mindestens zwei, insbesondere mindestens drei mol-% niedriger ist als der des erfindungsgemäßen Additivs. Weiterhin haben sich Mischungen besonders bewährt, in denen das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  des weiteren Ethylen-Copolymers um mindestens 500 und insbesondere um mindestens 1.000 g/mol höher ist als das des erfindungsgemäßen Additivs. Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und Ethylencopolymeren als Bestandteil II kann je nach Anwendungsfall in weiten Grenzen variieren, wobei die erfindungsgemäßen Additive oftmals den größeren Anteil darstellen. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen 30 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 97 Gew.-% und speziell 70 bis 95 Gew.-% der erfindungsgemäßen Additive sowie 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 50 Gew.-% und speziell 5 bis 20 Gew.-% Ethylencopolymere (Bestandteil II).

**[0054]** Bei den geeigneten öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen (Bestandteil III) handelt es sich vorzugsweise um Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten. Bei den bevorzugten Aminen handelt es sich um Verbindungen der Formel  $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ , worin  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{36}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ -Alkenyl, insbesondere  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$ -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{36}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln  $-(\text{A-O})_x\text{-E}$  oder  $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$  bedeuten, worin A für eine Ethyl- oder Propylgruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ -Aryl, und n = 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl oder  $-(\text{A-O})_x$  bedeuten. Die Alkyl- und Alkenylreste können linear oder verzweigt sein und bis zu zwei Doppelbindungen enthalten. Bevorzugt sind sie linear und weitgehend gesättigt, das heißt sie haben Jodzahlen von weniger als 75  $\text{gl}_2/\text{g}$ , bevorzugt weniger als 60  $\text{gl}_2/\text{g}$  und insbesondere zwischen 1 und 10  $\text{gl}_2/\text{g}$ . Besonders bevorzugt sind sekundäre Fettamine, in denen zwei der Gruppen  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  für  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ -Alkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{36}$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ -Alkenyl, insbesondere für  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$ -Alkyl,  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$ -Alkenyl oder Cyclohexyl stehen. Geeignete Fettamine sind beispielsweise Octylamin, Decylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin, Eicosylamin, Behenylamin, Didecylamin, Didodecylamin, Ditetradecylamin, Dihexadecylamin, Dioctadecylamin, Dieicosylamin, Dibehenylamin sowie deren Mischungen. Speziell enthalten die Amine Kettenschnitte auf Basis natürlicher Rohstoffe wie z.B. Cocosfettamin, Talgfettamin, hydriertes Talgfettamin, Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Di(hydriertes Talgfettamin). Besonders bevorzugte Aminderivate sind Aminsalze, Imide und/oder Amide wie beispielsweise Amid-Ammoniumsalze sekundärer Fettamine, insbesondere von Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin.

55 Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



**[0055]** Für die Umsetzung mit Aminen geeignete Carbonylverbindungen sind sowohl monomere wie auch polymere Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen. Bei den monomeren Carbonylverbindungen werden solche mit 2, 3 oder 4 Carbonylgruppen bevorzugt. Sie können auch Heteroatome wie Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Malein-, Fumar-, Croton-, Itacon-, Bernsteinsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkenylbernsteinsäure, Adipin-, Glutar-, Sebacin-, und Malonsäure sowie Benzoe-, Phthal-, Trimellit- und Pyromellitsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und deren reaktive Derivate wie beispielsweise Ester, Anhydride und Säurehalogenide. Als polymere Carbonylverbindungen haben sich insbesondere Copolymere ethylenisch ungesättigter Säuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure erwiesen, besonders bevorzugt sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids. Als Comonomere sind solche geeignet, die dem Copolymer Öllöslichkeit verleihen. Unter öllöslich wird hier verstanden, dass sich das Copolymer nach Umsetzung mit dem Fettamin in praxisrelevanten Dosieraten rückstandsfrei im zu additivierenden Mitteldestillat löst. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Olefine, Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Alkylvinylester und Alkylvinylether mit 2 bis 75, bevorzugt 4 bis 40 und insbesondere 8 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest. Bei Olefinen bezieht sich die Kohlenstoffzahl auf den an die Doppelbindung gebundenen Alkylrest. Die Molekulargewichte der polymeren Carbonylverbindungen liegen bevorzugt zwischen 400 und 20.000, besonders bevorzugt zwischen 500 und 10.000 wie beispielsweise zwischen 1.000 und 5.000.

**[0056]** Besonders bewährt haben sich öllösliche polare Stickstoffverbindungen, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Des gleichen sind Amide und Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure mit sekundären Aminen als öllösliche polare Stickstoffverbindungen geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere öllösliche polare Stickstoffverbindungen sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177, EP 0 777 712), 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 Polyoxyalkylenethern niederer ungesättigter Alkohole.

**[0057]** Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen als Bestandteil III kann je nach Anwendungsfall variieren. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen bezogen auf die Wirkstoffe 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsteile mindestens einer öllöslichen polaren Stickstoffverbindung pro Gewichtsanteil des erfindungsgemäßen Additivs.

**[0058]** Geeignete Alkylphenol-Aldehydharze als Bestandteil IV sind insbesondere solche Alkylphenol-Aldehydharze, die sich von Alkylphenolen mit ein oder zwei Alkylresten in ortho- und/oder para-Position zur OH-Gruppe ableiten. Besonders bevorzugt als Ausgangsmaterialien sind Alkylphenole, die am Aromaten mindestens zwei zur Kondensation mit Aldehyden befähigte Wasserstoffatome tragen und insbesondere monoalkylierte Phenole. Besonders bevorzugt befindet sich der Alkylrest in der para-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe. Die Alkylreste (darunter werden für den Bestandteil IV generell Kohlenwasserstoffreste gemäß nachstehender Definition verstanden) können bei den mit den erfindungsgemäßen Additiven einsetzbaren Alkylphenol-Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein. Die Alkylreste können gesättigt oder ungesättigt sein. Sie können linear oder verzweigt sein, bevorzugt sind sie linear. Sie besitzen 1 bis 200, vorzugsweise 1 bis 24, insbesondere 4 bis 16 wie beispielsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Bevorzugt handelt es sich um n-, iso- und tert.-Butyl-, n- und iso-Pentyl-, n- und iso-Hexyl-, n- und iso-Octyl-, n- und iso-Nonyl-, n- und iso-Decyl-, n- und iso-Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Tripropenyl-, Tetrapropenyl-, Poly(propenyl)- und Poly(isobutenyl)reste. Besonders geeignete Alkylphenol-Aldehydharze leiten sich von linearen Alkylresten mit 8 und 9 C-Atomen ab. In einer bevorzugten Ausführungsform werden zur Herstellung der Alkylphenolharze Mischungen von Alkylphenolen mit unterschiedlichen Alkylresten eingesetzt. So haben sich beispielsweise Harze auf Basis von Butylphenol einerseits und Octyl-, Nonyl- und/oder Dodecylphenol im molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 andererseits besonders bewährt.

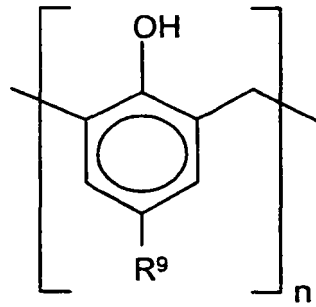
**[0059]** Geeignete Alkylphenolharze können auch Struktureinheiten weiterer Phenolanaloga wie Salicylsäure, Hydroxybenzoesäure sowie deren Derivate wie Ester, Amide und Salze enthalten oder aus ihnen bestehen.

**[0060]** Geeignete Aldehyde für die Alkylphenol-Aldehydharze sind solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise solche mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, 2-Ethylhexanal, Benzaldehyd, Glyoxalsäure sowie deren reaktive Äquivalente wie Paraformaldehyd und Trioxan. Besonders bevorzugt ist Formaldehyd in Form von Paraformaldehyd, und insbesondere Formalin.

**[0061]** Das mittels Gelpermeationschromatographie gegen Poly(styrol)-Standards in THF gemessene Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt bevorzugt 500 - 25.000 g/mol, besonders bevorzugt 800- 10.000 g/mol und speziell 1.000 -5.000 g/mol wie beispielsweise 1500 - 3.000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, dass die Alkylphenol-Aldehydharze zumindest in anwendungsrelevanten Konzentrationen von 0,001 bis 1 Gew.-% öllöslich sind.

**[0062]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich dabei um Alkylphenol-Formaldehydharze, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel

5  
10



15  
20  
25  
30

sind, worin R<sup>9</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>200</sub>-Alkyl oder -Alkenyl, O-R<sup>10</sup> oder O-C(O)-R<sup>10</sup>, R<sup>10</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>200</sub>-Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 stehen. R<sup>10</sup> steht bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl oder -Alkenyl wie beispielsweise für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder -Alkenyl. Besonders bevorzugt steht R<sup>9</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl oder -Alkenyl wie beispielsweise für C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder -Alkenyl. Bevorzugt steht n für eine Zahl von 2 bis 50 und speziell für eine Zahl von 3 bis 25 wie beispielsweise eine Zahl von 5 bis 15.

35  
40

**[0063]** Diese Alkylphenol-Aldehydharze sind nach bekannten Verfahren zugänglich, z.B. durch Kondensation der entsprechenden Alkylphenole mit Formaldehyd, d.h. mit 0,5 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Mol Formaldehyd pro Mol Alkylphenol. Die Kondensation kann lösemittelfrei erfolgen, bevorzugt erfolgt sie jedoch in Gegenwart eines nicht oder nur teilweise wassermischbaren inerten organischen Lösemittels wie Mineralöle, Alkohole, Ether und ähnliches. Besonders bevorzugt sind Lösemittel, die mit Wasser Azeotrope bilden können. Als derartige Lösemittel werden insbesondere Aromaten wie Toluol, Xylol Diethylbenzol und höher siedende kommerzielle Lösemittelgemische wie <sup>®</sup>Shellsol AB, und Solvent Naphtha eingesetzt. Auch Fettsäuren und deren Derivate wie beispielsweise Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 5 C-Atomen wie beispielsweise Ethanol und insbesondere Methanol sind als Lösemittel geeignet. Die Kondensation erfolgt bevorzugt zwischen 70 und 200 °C wie beispielsweise zwischen 90 und 160°C. Sie wird üblicherweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Basen oder vorzugsweise durch 0,05 bis 5 Gew.-% Säuren katalysiert. Als saure Katalysatoren sind neben Carbonsäuren wie Essigsäure und Oxalsäure insbesondere starke Mineralsäuren wie Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure sowie Sulfonsäuren gebräuchliche Katalysatoren. Besonders geeignete Katalysatoren sind Sulfonsäuren, die mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens einen gesättigten oder ungesättigten, linearen, verzweigten und/oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen und bevorzugt mit 3 bis 24 C-Atomen enthalten. Besonders bevorzugt sind aromatische Sulfonsäuren, speziell alkyaromatische Mono-Sulfonsäuren mit einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkylresten und insbesondere solche mit C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylresten. Geeignete Beispiele sind Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure, 2-Mesitylsulfonsäure, 4-Ethylbenzolsulfonsäure, Isopropylbenzolsulfonsäure, 4-Butylbenzolsulfonsäure, 4-Octylbenzolsulfonsäure; Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure.

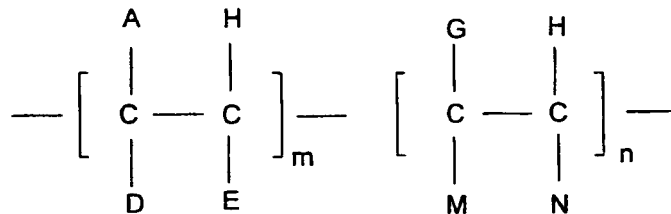
45

**[0064]** Auch Mischungen dieser Sulfonsäuren sind geeignet. Üblicherweise verbleiben diese nach Beendigung der Reaktion als solche oder in neutralisierter Form im Produkt. Bevorzugt werden zur Neutralisation Amine und/oder aromatische Basen eingesetzt, da sie im Produkt verbleiben können; Metallionen enthaltende und damit Asche bildende Salze werden üblicherweise abgetrennt.

50

**[0065]** Geeignete Kammppolymere (Bestandteil V) können beispielsweise durch die Formel

45  
50



55

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

G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;  
 M H, COOR", OCOR", OR", COOH;  
 N H, R", COOR", OCOR", einen Arylrest;  
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 50 Kohlenstoffatomen;  
 5 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.

10 **[0066]** Geeignete Kammpolymere sind beispielsweise Copolymere ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Malein- oder Fumarsäure mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie Olefinen oder Vinylestern wie beispielsweise Vinylacetat. Besonders geeignete Olefine sind dabei  $\alpha$ -Olefine mit 10 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und deren Mischungen. Auch längerkettige Olefine auf Basis oligomerisierter C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefine wie beispielsweise Poly(isobutylen) mit hohem Anteil endständiger Doppelbindungen sind als Comonomere geeignet. Üblicherweise werden diese Copolymere zu mindestens 50 % mit Alkoholen mit  
 15 10 bis 22 C-Atomen verestert. Geeignete Alkohole umfassen n-Decan-1-ol, n-Dodecan-1-ol, n-Tetradecan-1-ol, n-Hexadecan-1-ol, n-Octadecan-1-ol, n-Eicosan-1-ol und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Tetradecan-1-ol und n-Hexadecan-1-ol. Als Kammpolymere ebenfalls geeignet sind Poly(alkylacrylate), Poly(alkylmethacrylate) und Poly(alkylvinylether), die sich von Alkoholen mit 12 bis 20 C-Atomen ableiten sowie Poly(vinylester), die sich von Fettsäuren mit 12 bis 20 C-Atomen ableiten.

20 **[0067]** Geeignete Polyoxyalkylenverbindungen (Bestandteil VI) sind beispielsweise Ester, Ether und Ether/Ester von Polyolen, die mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen. Wenn die Alkylgruppen von einer Säure stammen, stammt der Rest von einem mehrwertigen Alkohol; kommen die Alkylreste von einem Fettalkohol, so stammt der Rest der Verbindung von einer Polysäure.

25 **[0068]** Geeignete Polyole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole und deren Mischpolymerisate mit einem Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 5000, vorzugsweise 200 bis 2000 g/mol. Weiterhin geeignet sind Alkoxyate von Polyolen, wie beispielsweise von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Neopentylglykol, sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten, wie z.B. Polyglycerin. Bevorzugte Alkoxyate sind solche mit 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro mol Polyol. Ester sind besonders bevorzugt.

30 **[0069]** Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen sind zur Umsetzung mit den Polyolen zur Bildung der Esteradditive bevorzugt, wobei besonders bevorzugt C<sub>18</sub>- bis C<sub>24</sub>-Fettsäuren verwendet werden, speziell Stearin- und Behensäure. Die Ester können auch durch Veresterung von polyoxyalkylierten Alkoholen hergestellt werden. Bevorzugt sind vollständig veresterte polyoxyalkylierte Polyole mit Molekulargewichten von 150 bis 2000, bevorzugt 200 bis 600. Besonders geeignet sind PEG-600-Dibehenat und Glycerin-Ethylenglykol-Tribehenat.

35 **[0070]** Geeignete Olefincopolymere (Bestandteil VII) als weiterer Bestandteil des erfindungsgemäßen Additivs können sich direkt von monoethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten oder indirekt durch Hydrierung von Polymeren, die sich von mehrfach ungesättigten Monomeren wie Isopren oder Butadien ableiten, hergestellt werden. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen Struktureinheiten, die sich von  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten und Molekulargewichte von bis zu 120.000 g/mol aufweisen. Bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind Propylen, Buten, Isobuten, n-Hexen, Isohexen, n-Octen, Isoocten, n-Decen, Isodecen. Der Comonomergehalt an  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen liegt bevorzugt zwischen 15 und 50 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 35 mol-% und speziell zwischen 30 und 45 mol-%. Diese Copolymeren können auch geringe Mengen, z.B. bis zu 10 mol-% weiterer Comonomere, wie z.B. nicht endständige Olefine oder nicht konjugierte Olefine, enthalten. Bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Copolymere. Die Olefincopolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katysatoren.  
 45

**[0071]** Weitere geeignete Olefincopolymere sind Blockcopolymere, die Blöcke aus olefinisch ungesättigten, aromatischen Monomeren A und Blöcke aus hydrierten Polyolefinen B enthalten. Besonders geeignet sind Blockcopolymere der Struktur (AB)<sub>n</sub>A und (AB)<sub>m</sub>, wobei n eine Zahl zwischen 1 und 10 und m eine Zahl zwischen 2 und 10 ist.

50 **[0072]** Das Mischungsverhältnis zwischen den erfindungsgemäßen Additiven und Alkylphenol-Aldehydharzen (Bestandteil IV), Kammpolymeren (Bestandteil V), Polyoxyalkylenverbindungen (Bestandteil VI) und Olefincopolymeren (Bestandteil VII) kann je nach Anwendungsfall variieren. Bevorzugt enthalten derartige Additivmischungen bezogen auf die Wirkstoffe jeweils 0,1 bis 10 Gewichtsteile, bevorzugt 0,2 bis 5 Gewichtsteile mindestens eines Alkylphenol-Aldehydharzes, eines Kammpolymers, einer Polyoxyalkylenverbindung und/oder eines Olefincopolymers pro Gewichtsanteil des erfindungsgemäßen Additiven.

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

**[0073]** Die erfindungsgemäßen Additive sind geeignet, die Kaltfließigenschaften von tierischen, pflanzlichen und/oder mineralischen Brennstoffölen zu verbessern. Gleichzeitig haben diese Additive sehr niedrige Eigenstockpunkte und ihre konzentrierten Formulierungen in Mineralöl basierten Lösemitteln führen zu niedrig viskosen, klaren Formulierungen. Dies erlaubt einen problemlosen Einsatz dieser Additive insbesondere unter Bedingungen, bei denen die Additive ohne Möglichkeit des vorherigen Erwärmens bei niedrigen Temperaturen verwendet werden müssen, wie sie zum Beispiel beim Einsatz in abgelegenen Regionen im Winter auftreten können.

**[0074]** Besonders geeignet sind sie für die Verbesserung der Eigenschaften von Mineralölen und Mineralöldestillaten wie Jet-Fuel, Kerosin, Diesel und Heizöl mit niedrigen Cloud Points von unter 0°C, speziell unter -10°C wie zum Beispiel unter -15°C oder auch unter -20°C. Zwecks Absenkung des Schwefelgehalts sind sie häufig einer hydrierenden Raffination unterzogen worden und enthalten bevorzugt weniger als 350 ppm Schwefel und insbesondere weniger als 100 ppm Schwefel wie beispielsweise weniger als 50 ppm oder 10 ppm Schwefel. Des weiteren enthalten diese Öle bevorzugt weniger als 25 Gew.-%, insbesondere weniger als 22 Gew.-% wie beispielsweise weniger als 20 Gew.-% aromatische Verbindungen.

**[0075]** Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Brennstofföle 5 bis 5.000 ppm, besonders bevorzugt 10 bis 2.000 ppm und speziell 50 bis 1.000 ppm mindestens eines erfindungsgemäßen Terpolymers aus Ethylen, ungesättigtem Ester und Propen.

**[0076]** Als Mitteldestillat bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C sieden, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in solchen Mitteldestillaten, 90 %-Destillationspunkte unter 360°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 340°C aufweisen. Mitteldestillate umfassen weiterhin synthetische Brennstofföle, die im Temperaturbereich von etwa 120 bis 450°C sieden sowie Mischungen aus mineralischen und diesen synthetischen Mitteldestillaten. Beispiele für synthetische Mitteldestillate sind insbesondere nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren aus Kohle, Erdgas oder auch Biomasse hergestellte Brennstoffe. Dabei wird zuerst Synthesegas hergestellt und dieses über den Fischer-Tropsch-Prozess in Normalparaffine überführt. Die so hergestellten Normalparaffine können anschließend beispielsweise durch katalytisches Cracken, Isomerisierung, Hydrocracken oder Hydrosiomerisierung modifiziert werden.

**[0077]** Unter aromatischen Verbindungen wird die Summe aus mono-, di- und polyzyklischen aromatischen Verbindungen verstanden, wie sie mittels HPLC gemäß DIN EN 12916 (Ausgabe 2001) bestimmbar ist.

**[0078]** Besonders gut wirksam sind die erfindungsgemäßen Additivmischungen auch in Mitteldestillaten, die untergeordnete Mengen wie beispielsweise bis zu 30 Vol.-% an Ölen tierischen und/oder pflanzlichen Ursprungs enthalten. Beispiele für geeignete Öle tierischen und/oder pflanzlichen Ursprungs sind sowohl Triglyceride sowie daraus abgeleitete Ester mit niederen Alkoholen mit 1 bis 5 C-Atomen wie Ethyl- und insbesondere Methylester, die beispielsweise aus Baumwolle, Palmkernen, Raps, Soja, Sonnenblumen, Talg und ähnlichem zugänglich sind.

Beispiele

Wirksamkeit der Additive als Kaltfließverbesserer

**[0079]** Die überlegene Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate wird an Hand des CFPP-Tests (Cold Filter Plugging Test nach EN 116) beschrieben.

Folgende Additive wurden eingesetzt:

Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere

**[0080]** Verfahren A): In einem kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor wurden Ethylen, Propen und Vinylacetat bei 200 MPa und einer Spitztemperatur von 220°C unter Zusatz des in Tabelle 1 angegebenen Molekulargewichtsreglers copolymerisiert. Das entstandene Polymer wurde vom Reaktionsgemisch abgetrennt und anschließend von Restmonomeren befreit.

**[0081]** Verfahren B): In einem kontinuierlich betriebenen Hochdruckautoklaven wurden Ethylen, Vinylacetat und Propylen unter Zugabe einer 10 gew.-%igen Lösung von Bis(2-ethylhexyl)-peroxidcarbonat als Initiator und dem in Tabelle 1 angegebenen Molekulargewichtsregler copolymerisiert. Das entstandene Polymer wurde vom Reaktionsgemisch abgetrennt und anschließend von Restmonomeren befreit.

**[0082]** Zum Vergleich wurden ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Bsp. 24), ein Terpolymer aus Ethylen, Vinylacetat und Propen gemäß EP 0 190 553 (Bsp. 25), ein Terpolymer aus Ethylen, Vinylacetat und 4-Methylpenten-1 gemäß EP 0 807 642 (Bsp. 26) sowie ein Terpolymer aus Ethylen, Vinylacetat und Isobutylen (Bsp. 27) herangezogen.

**[0083]** Der Vinylacetatgehalt wird mittels Pyrolyse des bei 150°C/100 mbar von Restmonomeren befreiten Polymers bestimmt. Hierzu werden 100 mg des Polymerisats mit 200 mg reinem Polyethylen in einem Pyrolysekolben 5 Minuten

## EP 1 881 055 B1

bei 450°C in einem geschlossenen System unter Vakuum thermisch gespalten und die Spaltgase in einem 250 ml-Rundkolben aufgefangen. Das Spaltprodukt Essigsäure wird mit einer NaJ/KJO<sub>3</sub>-Lösung umgesetzt und mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung das freiwerdende Jod titriert.

**[0084]** Die Bestimmung der Gesamtzahl der nicht von Vinylestern stammenden Methylgruppen des Polymers erfolgt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei einer Messfrequenz von 500 MHz an 10 bis 15 %igen Lösungen in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei 300 K. Das Integral der Methylprotonen zwischen etwa 0,7 bis 0,9 ppm wird zu dem der Methylen- und Methinprotonen zwischen etwa 0,9 und 1,9 ppm ins Verhältnis gesetzt. Eine Korrektur der Anzahl der Methylgruppen um die vom eingesetzten Moderator abgeleiteten und mit den Signalen der Polymerhauptkette überlagernden Struktureinheiten erfolgt auf Basis des separat erscheinenden Methinprotons des Moderators (zum Beispiel zeigen Methylethylketon und Propanal Multipletts bei 2,4 und 2,5 ppm).

**[0085]** Die Bestimmung des Gehalts an Methylgruppen, die sich von Propen ableiten, erfolgt mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie bei einer Messfrequenz von 125 MHz an ebenfalls 10 bis 15 %igen Lösungen in C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> bei 300 K. Das Integral der vom Propen abgeleiteten Methylgruppen zwischen 19,3 und 20,2 ppm wird zu demjenigen der aliphatischen Kohlenstoffatome des Polymerrückgrats zwischen 22 und 44 ppm ins Verhältnis gesetzt. Vorteilhafter Weise werden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Messung an derselben Probe durchgeführt.

**[0086]** Die Bestimmung der Anzahl der Kettenenden erfolgt durch Subtraktion der mittels <sup>13</sup>C-NMR bestimmten Anzahl der vom Propen abgeleiteten Methylgruppen von der mittels <sup>1</sup>H-NMR bestimmten Gesamtzahl an Methylgruppen. Beide Werte sind dabei als dimensionslose Zahlen zu behandeln.

**[0087]** Zur Beurteilung der Kaltfließfähigkeit von Konzentraten, die erfindungsgemäße Additive enthalten, wurden die oben aufgeführten Wirkstoffe 35 %ig in höhersiedendem aromatischem Lösemittel (Solvent Naphtha) unter Rühren bei 60°C homogenisiert. Anschließend wurde der Pour Point des resultierenden Konzentrats bestimmt.

Tabelle 1: Charakterisierung der Polymere

Polymer	Polymerisationsverfahren / Moderator	Vinylacetat im Polymer [mol-%]	Propen-CH <sub>3</sub> pro 100 aliph. CH <sub>2</sub>	Anzahl der Kettenenden	Summe G	V <sub>140</sub> [mPas]	Pour Point [°C]
P1	A/PA	13,5	3,0	6,2	16,5	155	-27
P2	B/PA	13,4	2,6	4,7	16,0	182	-33
P3	B/PA	13,6	3,0	4,9	16,6	140	-39
P4	B/PA	12,2	3,1	5,2	15,3	115	-36
P5	B/PA	13,4	1,8	4,1	15,2	143	-27
P6	B/PA	14,9	1,6	4,6	16,5	148	-30
P7	B/PA	14,0	2,2	3,8	16,2	95	-21
P8	B/PA	13,8	2,8	3,9	16,6	90	-27
P9	B/PA	14,4	3,4	3,6	17,8	88	-30
P10	B/PA	13,5	2,3	3,4	15,8	103	-18
P11	B/PA	13,3	2,6	4,2	15,9	156	-27
P12	B/PA	13,8	3,1	4,4	16,9	147	-33
P13	B/PA	14,1	3,6	4,8	17,7	99	-36
P14	A/MEK	13,5	2,9	4,3	16,4	175	-24
P15	A/MEK	13,5	2,0	5,4	15,5	155	-18
P16	A/MEK	14,4	2,8	4,8	17,2	153	-21
P17	A/MEK	14,0	2,2	5,2	16,2	157	-27
P18	B/PA	14,3	2,2	3,6	16,5	97	-21
P19	B/PA	14,0	2,9	3,2	16,9	154	-24
P20	B/MPK	14,9	1,2	5,3	16,1	104	-18

## EP 1 881 055 B1

(fortgesetzt)

5	Polymer	Polymerisationsverfahren / Moderator	Vinylacetat im Polymer [mol-%]	Propen-CH <sub>3</sub> pro 100 aliph. CH <sub>2</sub>	Anzahl der Kettenenden	Summe G	V <sub>140</sub> [mPas]	Pour Point [°C]
	P21 (Vgl.)	B/PA	13,7	4,2	5,8	17,9	138	-48
10	P22 (Vgl.)	B/PA	16,2	2,5	5,8	18,6	138	-42
	P23 (Vgl.)	B/PA	13,6	2,7	6,7	17,3	133	-39
15	P24 (Vgl.)	A/MEK	13,3	-	4,6	13,3	125	-9
	P25 (Vgl.)	B/-	12,8	12,0	6,9	18,9	145	-21
20	P26 (Vgl.)	B/PA	12,5	4,6 mol-% 4-MP-1	n.a.	n.a.	115	-24
	P27 (Vgl.)	B/PA	13,1	4,3 mol-% DIB	n.a.	n.a.	122	-27
25	PA = Propionaldehyd; MEK = Methylethylketon; MPK = Methylpropylketon							

Tabelle 2: Charakterisierung der Testöle:

30	Als Testöle wurden aktuelle Öle aus europäischen Raffinerien herangezogen. Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgte gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.				
		Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3	Testöl 4
35	Destillation				
	IBP [°C]	200	194	188	171
	20% [°C]	251	249	232	218
	90% [°C]	342	341	323	324
	FBP [°C]	357	355	355	351
40	Cloud Point [°C]	-4,2	-5,6	-18	-5,4
	CFPP [°C]	-6	-7	-20	-8
	Dichte @15°C [g/cm <sup>3</sup> ]	0,8433	0,840	0,852	0,831

Tabelle 3: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 1

45	Beispiel	Polymer	Dosierrate		
			100 ppm	200 ppm	300 ppm
50	1	P1	-7	-10	-18
	2	P2	-11	-14	-17
	3	P3	-10	-18	-20
	4	P4	-11	-19	-21
55	5	P7	-11	-20	-21
	6	P8	-11	-16	-21
	7	P9	-7	-12	-18

# EP 1 881 055 B1

(fortgesetzt)

5  
10  
15  
20  
25  
30

Beispiel	Polymer	Dosierrate		
		100 ppm	200 ppm	300 ppm
8	P10	-12	-22	-21
9	P11	-10	-17	-21
10	P12	-9	-17	-20
11	P13	-11	-19	-21
12	P14	-10	-19	-19
13	P15	-11	-18	-21
14	P16	-12	-20	-22
15	P17	-10	-18	-19
16	P18	-12	-19	-21
17	P19	-11	-20	-22
18	P20	-10	-17	-20
19	P21 (Vgl.)	-9	-10	-10
20	P22 (Vgl.)	-7	-7	-8
21	P23 (Vgl.)	-7	-8	-8
22	P24 (Vgl.)	-11	-17	-19
23	P25 (Vgl.)	-7	-10	-11
24	P26 (Vgl.)	-8	-10	-13

Tabelle 4: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 2

35  
40  
45  
50  
55

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Terpolymere in Testöl 2 wurde in Kombination aus 75 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymere mit 25 Gew.-% eines Ethylen-Copolymers mit 24 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 280 mPas bestimmt.				
Beispiel	Polymer	Dosierrate		
		100 ppm	200 ppm	300 ppm
25	P1	-9	-14	-18
26	P2	-11	-19	-21
27	P4	-10	-15	-21
28	P5	-11	-19	-20
29	P6	-10	-17	-20
30	P7	-11	-19	-21
31	P8	-11	-18	-21
32	P9	-10	-16	-20
33	P16	-10	-16	-20
34	P17	-11	-17	-20
35	P20	-10	-14	-20
36	P21 (Vgl.)	-10	-12	-15
37	P22 (Vgl.)	-11	-12	-15

## EP 1 881 055 B1

(fortgesetzt)

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Terpolymere in Testöl 2 wurde in Kombination aus 75 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymere mit 25 Gew.-% eines Ethylen-Copolymers mit 24 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 280 mPas bestimmt.

Beispiel	Polymer	Dosierrate		
		100 ppm	200 ppm	300 ppm
38	P23 (Vgl.)	-11	-11	-13
39	P24 (Vgl.)	-10	-18	-20
40	P25 (Vgl.)	-10	-11	-15
41	P27 (Vgl.)	-11	-13	-17

**[0088]** Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Terpolymere wurde in den Testölen 3 und 4 in einer Kombination aus 85 Gew.-% der erfindungsgemäßen Polymere mit 15 Gew.-% eines Kondensats aus Alkylphenol und Formaldehyd mit einem mittleren Molekulargewicht von 12.000 g/mol bestimmt.

Tabelle 5: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 3

Beispiel	Polymer	Dosierrate		
		25 ppm	50 ppm	100 ppm
42	P2	-33	-35	-36
43	P6	-33	-34	-37
44	P7	-34	-33	-36
45	P8	-34	-35	-38
46	P14	-33	-34	-35
47	P16	-34	-34	-35
48	P17	-32	-33	-35
49	P19	-35	-38	-39
50	P25 (Vgl.)	-25	-27	-28
51	P27 (Vgl.)	-29	-31	-32

Tabelle 6: Prüfung als Kaltfließverbesserer in Testöl 4

Beispiel	Polymer	Dosierrate		
		300 ppm	400 ppm	500 ppm
52	P4	-12	-12	-18
53	P5	-12	-18	-19
54	P6	-12	-19	-20
55	P7	-19	-19	-19
56	P8	-17	-20	-18
57	P11	-12	-19	-19
58	P12	-12	-18	-18
59	P13	-12	-15	-18
60	P15	-12	-14	-16
61	P16	-12	-17	-19

(fortgesetzt)

Beispiel	Polymer	Dosierrate		
		300 ppm	400 ppm	500 ppm
62	P22 (Vgl.)	-11	-12	-12
63	P23 (Vgl.)	-11	-11	-12
64	P26 (Vgl.)	-11	-13	-15

**[0089]** Die Versuche zeigen, dass die erfindungsgemäßen Additive hinsichtlich der Verbesserung der Kaltfließfähigkeit und insbesondere der CFPP-Absenkung von Mitteldestillaten den Additiven des Standes der Technik überlegen sind. Gleichzeitig sind ihre Konzentrate bei niedrigeren Temperaturen einsetzbar als entsprechende Copolymere aus Ethylen und Vinylestern.

### Patentansprüche

1. Terpolymere aus Ethylen, mindestens einem ethylenisch ungesättigten Ester und Propen, welche
  - a) 12,0 bis 16,0 mol-% von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Ester abgeleitete Struktureinheiten enthalten,
  - b) 1,0 bis 4,0 an das Polymerrückgrat gebundene und vom Propen abgeleitete Methylgruppen pro 100 aliphatische C-Atome enthalten, und
  - c) weniger als 6,5 von Kettenenden stammende Methylgruppen pro 100 CH<sub>2</sub>-Gruppen aufweisen.
2. Polymer gemäß Anspruch 1, in dem der ethylenisch ungesättigte Ester der Vinylester einer Carbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen ist.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, in dem der ethylenisch ungesättigte Ester Vinylacetat ist.
4. Polymer nach Anspruch 3, in dem der Vinylacetatgehalt zwischen 28,0 und 36,0 Gew.-% beträgt.
5. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Summe G aus molarem Gehalt an ungesättigtem Ester a) und der Anzahl der vom Propen abgeleiteten Methylgruppen pro 100 aliphatischen C-Atomen des Polymers b)

$$G = [\text{mol-\% ungesättigter Ester}] + [\text{Propen-CH}_3]$$

zwischen 14,5 und 18,0 liegt.

6. Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, das zusätzlich von mindestens einem eine Carbonylgruppe enthaltenden Moderator abgeleitete Struktureinheiten enthält.
7. Polymer nach Anspruch 6, das 0,5 bis 7,0 Gew.-% mindestens einer von einem Carbonylgruppen enthaltenden Moderator abgeleiteten Struktureinheit enthält.
8. Verfahren zur Herstellung eines Polymers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, indem eine Mischung aus Ethylen, Propen und mindestens einem Vinylester unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Radikale bildenden Initiators zur Reaktion gebracht wird, und worin das Molekulargewicht durch einen Carbonylgruppen enthaltenden Moderator eingestellt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, worin eine Hochdruckmassepolymerisation bei Drücken von mindestens 100 MPa durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, worin eine Hochdruckmasse-polymerisation bei Spitzentemperaturen unterhalb

## EP 1 881 055 B1

220°C durchgeführt wird.

- 5
11. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und mindestens ein weiteres davon verschiedenes Ethylen-Copolymer.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtcomonomergehalt des weiteren Ethylen-Copolymers mindestens zwei mol-% niedriger ist als der des Polymers nach den Ansprüchen 1 bis 7.
- 10 13. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12 und mindestens eine öllösliche polare Stickstoffverbindung.
14. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Zusammensetzung nach den Ansprüchen 11, 12 oder 13 und mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz.
- 15 15. Zusammensetzung, enthaltend mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Zusammensetzung nach den Ansprüchen 11, 12, 13 oder 14 und mindestens ein Kammpolymer.
16. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, enthaltend mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Zusammensetzung nach den Ansprüchen 11, 12, 13, 14 oder 15 und mindestens eine Polyoxyalkylenverbindung.
- 20 17. Verwendung eines Terpolymers nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7 zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten.
- 25 18. Fließfähiges Additivkonzentrat mit Eigenstockpunkt von -10°C und darunter zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mitteldestillaten, enthaltend 20-40 Gew.-% mindestens eines Terpolymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 und 60-80 Gew.-% mindestens eines Lösemittels.
- 30 19. Verfahren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften eines Brennstofföls, indem dem Brennstofföl eine Formulierung enthaltend mindestens 20 Gew.-% mindestens eines Terpolymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 bei einer Temperatur von 0°C oder darunter zugesetzt wird.
- 35 20. Brennstofföl, enthaltend ein Mitteldestillat und mindestens ein Polymer nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

### Claims

- 40 1. A terpolymer of ethylene, at least one ethylenically unsaturated ester and propene, which
- a) contains from 12.0 to 16.0 mol% of structural units derived from at least one ethylenically unsaturated ester,  
b) contains from 1.0 to 4.0 methyl groups bonded to the polymer backbone and derived from propene per 100 aliphatic carbon atoms, and  
c) has fewer than 6.5 methyl groups steaming from chain ends per 100 CH<sub>2</sub> groups.
- 45 2. The polymer as claimed in claim 1, in which the ethylenically unsaturated ester is the vinyl ester of a carboxylic acid having from 2 to 12 carbon atoms.
3. The polymer as claimed in claim 1 or 2, in which the ethylenically unsaturated ester is vinyl acetate.
- 50 4. The polymer as claimed in claim 3, in which the vinyl acetate content is between 28.0 and 36.0% by weight.
5. The polymer as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which the sum G of molar content of unsaturated ester a) and the number of methyl groups derived from propene per 100 aliphatic carbon atoms of the polymer b)
- 55

$$G = [\text{mol\% of unsaturated ester}] + [\text{propene-CH}_3]$$

is between 14.5 and 18.0.

- 5
6. The polymer as claimed in one or more of claims 1 to 5, which additionally contains structural units derived from at least one moderator comprising a carbonyl group.
7. The polymer as claimed in claim 6, which contains from 0.5 to 7.0% by weight of at least one structural unit derived from a moderator comprising carbonyl groups.
- 10
8. A process for preparing a polymer as claimed in one or more of claims 1 to 7, by reacting a mixture of ethylene, propene and at least one vinyl ester under elevated pressure and elevated temperature in the presence of a free radical-forming initiator, and in which the molecular weight is adjusted by a moderator comprising carbonyl groups.
9. The process as claimed in claim 8, in which a high-pressure bulk polymerization is performed at pressures of at least 100 MPa.
- 15
10. The process as claimed in claim 8 or 9, in which a high-pressure bulk polymerization is performed at peak temperatures below 220°C.
11. A composition comprising at least one polymer as claimed in one or more of claims 1 to 7 and at least one different ethylene copolymer.
- 20
12. The composition as claimed in claim 11, wherein the total comonomer content of the further ethylene copolymer is at least two mol% lower than that of the polymer as claimed in claims 1 to 7.
- 25
13. A composition comprising at least one polymer as claimed in one or more of claims 1 to 7 or a composition as claimed in claim 11 or 12 and at least one oil-soluble polar nitrogen compound.
14. A composition comprising at least one polymer as claimed in one or more claims 1 to 7 or a composition as claimed in claim 11, 12 or 13 and at least one alkylphenol-aldehyde resin.
- 30
15. A composition comprising at least one polymer as claimed in one or more of claims 1 to 7 or a composition as claimed in claim 11, 12, 13 or 14 and at least one comb polymer.
16. The composition as claimed in one or more of the preceding claims, comprising at least one polymer as claimed in one or more of claims 1 to 7 or a composition as claimed in claim 11, 12, 13, 14 or 15 and at least one polyoxyalkylene compound.
- 35
17. The use of a terpolymer as claimed in one or more of the preceding claims 1 to 7 for improving the cold flow properties of mill distillates.
- 40
18. A free-flowing additive concentrate having an intrinsic pour point of -10°C or lower for improving the flowability of middle distillates, containing 20-40% by weight of at least one terpolymer as claimed in one or more of claims 1 to 7 and 60-80% by weight of at least one solvent.
- 45
19. A process for improving the cold flow properties of a fuel oil, by adding to the fuel oil a formulation containing at least 20% by weight of at least one terpolymer as claimed in one or more of claims 1 to 7 at a temperature of 0°C or lower.
20. A fuel oil comprising a middle distillate and at least one polymer as claimed in one or more of claims 1 to 7.
- 50

### Revendications

- 55
1. Terpolymères d'éthylène, d'au moins un ester à insaturation éthylénique et de propène, qui
- a) comportent 12,0 à 16,0 % en moles de motifs structuraux dérivés d'au moins un ester à insaturation éthylénique,
  - b) comportent 1,0 à 4,0 groupes méthyle liés au squelette polymère et dérivés du propène pour 100 atomes

## EP 1 881 055 B1

de carbone aliphatiques, et

c) présentent moins de 6,5 groupes méthyle provenant d'extrémités de chaînes pour 100 groupes CH<sub>2</sub>.

- 5
2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel l'ester à insaturation éthylénique est l'ester vinylique d'un acide carboxylique ayant de 2 à 12 atomes de carbone.
3. Polymère selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'ester à insaturation éthylénique est l'acétate de vinyl.
- 10
4. Polymère selon la revendication 3, dans lequel la teneur en acétate de vinyle est comprise entre 28,0 et 36,0 % en poids.
5. Polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lequel la somme G de la teneur molaire en ester insaturé a) et du nombre des groupes méthyle dérivés du propène pour 100 atomes de carbone aliphatiques du polymère b)
- 15

$$G = [\% \text{ en moles d'ester insaturé}] + [\text{CH}_3 \text{ de propène}]$$

est comprise entre 14,5 et 18,0.

20

6. Polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, qui contient également au moins une unité structurale dérivée d'un modérateur contenant un groupe carbonyle.
7. Polymère selon la revendication 6, lequel contient 0,5 à 7,0 % en poids d'au moins une unité structurale dérivée d'un modérateur contenant des groupes carbonyle.
- 25
8. Procédé de fabrication d'un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans lequel un mélange d'éthylène, de propène et d'au moins un ester de vinyle est mis en réaction sous pression élevée et température élevée en présence d'un initiateur formant des radicaux, et dans lequel le poids moléculaire est ajusté par un modérateur contenant des groupes carbonyle.
- 30
9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel une polymérisation en masse haute pression est réalisée à des pressions d'au moins 100 MPa.
- 35
10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel une polymérisation en masse haute pression est réalisée à des températures de pointe inférieures à 220 °C.
11. Composition, contenant au moins un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 et au moins un copolymère d'éthylène supplémentaire différent de celui-ci.
- 40
12. Composition selon la revendication 11, **caractérisée en ce que** la teneur totale en comonomères du copolymère d'éthylène supplémentaire est au moins deux % en moles inférieure à celle du polymère selon les revendications 1 à 7.
13. Composition, contenant au moins un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 ou une composition selon la revendication 11 ou 12 et au moins un composé d'azote polaire soluble dans l'huile.
- 45
14. Composition, contenant au moins un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 ou une composition selon les revendications 11, 12 ou 13 et au moins une résine d'alkylphénol-aldéhyde.
- 50
15. Composition, contenant au moins un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 ou une composition selon les revendications 11, 12, 13 ou 14 et au moins un polymère en peigne.
- 55
16. Composition selon une ou plusieurs des revendications précédentes, contenant au moins un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 ou une composition selon les revendications 11, 12, 13, 14 ou 15 et au moins un composé de polyoxyalkylène.
17. Utilisation d'un terpolymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 précédentes pour améliorer les propriétés

## EP 1 881 055 B1

d'écoulement à froid de distillats moyens.

5 **18.** Concentré d'additif apte à l'écoulement ayant un point d'écoulement propre de -10 °C et moins, pour l'amélioration de l'aptitude à l'écoulement de distillats moyens, contenant 20 à 40 % en poids d'au moins un terpolymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 et 60 à 80 % en poids d'au moins un solvant.

10 **19.** Procédé d'amélioration des propriétés d'écoulement à froid d'une huile combustible, selon lequel une formulation contenant au moins 20 % en poids d'au moins un terpolymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7 à une température de 0 °C ou moins est ajoutée à l'huile combustible.

15 **20.** Huile combustible, contenant un distillat moyen et au moins un polymère selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7.

20

25

30

35

40

45

50

55

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0099646 A [0008]
- EP 0807642 A [0008] [0082]
- EP 0203554 A [0008]
- EP 0190553 A [0010] [0082]
- EP 0406684 A [0011]
- DD 161128 A [0012]
- EP 0271738 A [0035]
- EP 0922716 A [0035]
- US 4211534 A [0056]
- EP 0398101 A [0056]
- EP 0154177 A [0056]
- EP 0777712 A [0056]
- EP 0413279 A [0056]
- EP 0606055 A2 [0056]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- *Macromolecules*, 1997, vol. 30, 246-256 [0007]