(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2005 (06.05.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/040234 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08F 8/14, 8/00, C08G 81/02, C10L 1/18, 1/22, C10M 145/10, 149/06, C10L 1/14, F15D 1/06, F17D 1/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002315

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2004 (15.10.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 49 862.1 22. Oktober 2003 (22.10.2003) DE
103 49 858.3 22. Oktober 2003 (22.10.2003) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LEUNA POLYMER GMBH** [DE/DE]; Am Haupttor, Bau 6310, 06237 Leuna (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **TÄUBERT, Hiltrud** [DE/DE]; Ludwigslehde 21, 06667 Leissling (DE). **HAUBOLD, Wolfgang** [DE/DE]; Lauchstädter Strasse 43, 06217 Merseburg (DE). **BÜHLER, Konrad** [DE/DE]; Dorfstrasse 21, 06618 Pödelist (DE). **MEYER, Torsten** [DE/DE]; Inselstrasse 14, 09113 Chemnitz (DE).

(74) Anwalt: **WABLAT, Wolfgang**; Postdamer Chaussee 48, 14129 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ADDITIVE AS COMPONENT OF MINERAL OIL COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: ADDITIV ALS BESTANDTEIL VON MINERALÖLZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to mineral oil compositions with low additive proportions, containing an additive of a comb polymer, comprising ester links either based on a) ethylene vinyl ester copolymers modified with hydroxy groups or glycidyl groups with molecular mass weight averages of 3,000 to 50,000 and an ethylene proportion of 50 to 90 mass %, connected to the partially imidated and/or partially esterified maleic acid anhydride copolymer components by ester linkages, or a comb polymer comprising ester linkages based on c) ethylene vinyl ester copolymers modified with acid and/or acid anhydride groups with molecular mass weight averages of 3,000 to 50,000 and an ethylene proportion of 50 to 90 mass %, connected to the components of polyalcohols partially esterified with C_{12}-C_{40} monocarboxylic acids, by means of ester linkages.

(57) Zusammenfassung: Mineralölzusammensetzungen mit geringen Additivanteilen enthalten als Additiv ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer entweder auf Basis von a)durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymeren mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse mit der partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Komponente über Esterbindungen verknüpft sind, oder ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer auf Basis von c) durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%, die mit der partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohol- Komponente über Esterbindungen verknüpft sind.

WO 2005/040234 A1

Additiv als Bestandteil von Mineralölzusammensetzungen

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Additiv als Bestandteil von Mineralölzusammensetzungen mit geringen Anteilen an Additiven sowie ein Verfahren zur Herstellung von Mineralölzusammensetzungen, die das Additiv enthalten.

Mineralölzusammensetzungen aus Mineralölen als Hauptkomponente und geringen Anteilen von Additivmischungen aus üblichen nichtmodifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Kohlenwasserstoffpolymeren, veresterten Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymeren, polaren Stickstoffverbindungen wie Aminsalze von mehrwertigen Carbonsäuren und veresterten Polyoxyalkylenen sind bekannt (WO 94/10 267 A1, WO 95/33 012 A1, EP 0 921 183 A1, WO 93/14 178 A1, EP 0 889 323 A1).

Von Nachteil sind das unzureichende Fliessverhalten und die Lagerbeständigkeit dieser Mineralölzusammensetzungen bei niedrigen Temperaturen, wenn die Mineralölkomponente einen Schwefelgehalt unter 0,005 Masse% besitzt.

Aufgabe der Erfindung ist ein Additiv als Bestandteil von Mineralölzusammensetzungen aus Mineralölen als Hauptkomponente und geringen Anteilen an Additiven, die ein verbessertes Fliessverhalten und eine verbesserte Lagerbeständigkeit bei niedrigen Temperaturen besitzen. Durch das verbesserte Fliessverhalten soll eine Energieeinsparung bei den Pumpenaggregaten erreicht werden, durch die der Transport dieser Rezepturen erfolgt. Die Entwicklung

der Additive soll unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes von Mineralölen mit sehr niedrigem Schwefelgehalt erfolgen, um Treibstoffe verbesserter Umweltverträglichkeit hinsichtlich Schadstoffemission zu erzielen.

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch ein Additiv als Bestandteil von Mineralölzusammensetzungen mit geringen Additivanteilen gelöst, wobei das Additiv erfindungsgemäß ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer
entweder auf Basis von

a) durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,

und

b) partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymeren,

ist,
wobei in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer-Komponente mit der partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Komponente über Esterbindungen verknüpft ist,

oder ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer auf Basis von

c) durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,

und

d) partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen

ist,
wobei in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer - Komponente mit der partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohol-Komponente über Esterbindungen verknüpft ist,

und wobei der Gehalt des Kammpolymers im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse%, und das Masseverhältnis der Segmente Kammpolymersegment a / Kammpolymersegment b auf Basis der Komponenten a und b oder der Segmente Kammpolymersegment c / Kammpolymersegment d auf Basis der Komponenten c und d jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt.

Beispiele für die Vinylesterkomponenten, die in den durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen oder durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymeren als Basis der Kammpolymere enthalten sein können, sind Vinylacetat, Vinylpropionat, 2-Ethylhexylvinylester, Vinyllaurat, 2-Hydroxyethylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.
Die durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen oder durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere als Basis der Kammpolymere können als weitere ungesättigte Esterkomponenten 1 bis 30 Masse%, bezogen auf den Vinylester, (Meth)acrylsäureester wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Dodecylacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat und/oder Vinylether wie Octylvinylether oder Hexandiolmonovinylether enthalten.

Bevorzugt sind die durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen oder durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere als Basis für die Kammpolymere modifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetat-Gehalt von 12 bis 50 Masse%.

Bevorzugt sind in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die durch Hydroxygruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere oxidierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000 und OH-Zahlen von 10 bis 150 mg KOH/g, oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000, bei denen 3 bis 30 Mol% der Vinylacetateinheiten verseift vorliegen, oder Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd.

Beispiele für Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd sind Halbacetale von Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymeren, die nach DD 295 507 A7 in heterogener Phase mit Butyraldehyd umgesetzt worden sind.

Bevorzugt werden ebenfalls durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere in dem Kammpolymer auf Basis a) und b), die 3 bis 20 Masse% polare ungesättigte Monomeren vom Typ Hydroxy-C_2-C_{24}-alkyl(meth)acrylester oder Glycidyl(meth)acrylester als Comonomerkomponente im Ethylen-Vinylester-Copolymer oder aufgepfropft auf das Ethylen-Vinylester-Copolymer enthalten.

Die Herstellung der gepfropften Ethylen-Vinylester-Copolymeren kann durch Umsetzung mit den ungesättigten

Monomeren im Extruder (DD 282 462 B5) oder im Rührreaktor (DD 293 125 B5) in Gegenwart von thermisch zerfallenden Radikalbildnern durchgeführt werden. Möglich ist ebenfalls, die Modifizierung bei der Herstellung des Copolymers nach dem Hochdruckverfahren durch Eindosierung der Monomeren in die Polymerschmelze im Niederdruckabscheider oder in den Austragsextruder vorzunehmen.

Die Kammpolymere in den Mineralölzusammensetzungen können bis zu 35 Masse% Poly-C_6-C_{36}-alkyl(meth)acrylate enthalten.

Beispiele für Maleinsäureanhydrid-Copolymere, die partiell imidiert oder teilverestert als Säurekomponente in den Kammpolymeren auf Basis von a) und b) vorliegen, sind Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und den Comonomerkomponenten C_2-C_{20}-Olefine, C_8-C_{20}-Vinylaromaten, C_4-C_{21}-Acrylsäureester, C_5-C_{22}-Methacrylsäureester, C_5-C_{14}-Vinylsilane, C_6-C_{15}-Acrylatsilane, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin, Vinylpyrrolidon, Amino-C_1-C_8-alkyl(meth)acrylate, C_3-C_{20}-Vinylester, C_3-C_{20}-Vinylether und/oder Hydroxy-C_1-C_8-alkyl(meth)acrylate. Besonders bevorzugte Comonomerkomponenten sind Isobutylen, Diisobutylen, Octadecen, Vinylacetat, Styrol und α-Methylstyrol.

Die Maleinsäureanhydrid-Copolymere als Säurekomponente b) in den Kammpolymeren auf Basis von a) und b) besitzen bevorzugt ein Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/Comonomer von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmittel von 5000 bis 500000. Die partielle Imidisierung kann mit Ammoniak, C_1-C_{24}-Monoal-kylaminen, C_6-C_{18}-aromatischen Monoaminen, C_2-C_{18}-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C_2-C_4-

alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C_2-C_4-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 erfolgen, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C_1-C_{24}-Monoalkylamine, C_6-C_{18}-aromatische Monoamine, C_2-C_{18}-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C_2-C_4-alkylen)-oxid und/ oder Hydroxygruppen Poly(C_2-C_4-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für geeignete Amine, mit denen die Maleinsäureanhydrid-Copolymere als Säurekomponente b) in den Kammpolymeren auf Basis von a) und b) partiell imidisiert sind, sind Monoalkylamine wie Oleylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin oder Eicosylamin, monosubstituierte Diamine vom Typ N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyl-1,3-diaminopropan oder N-Octadecylpropylentriamin, oder Aminoalkohole wie Aminodecan-10-ol oder Aminohexadecan-16-ol.

Beispiele für geeignete Alkohole, mit denen die Maleinsäureanhydrid-Copolymere als Säurekomponente b) in den Kammpolymeren auf Basis von a) und b) teilverestert sind, sind C_1-C_{18}-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Ethylhexanol oder Stearylalkohol.

Bevorzugt sind die in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) über Esterbindungen verknüpft als Komponente b) enthaltenen partiell imidisierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere partiell mit C_6-C_{24}-Monoalkylaminen imidisierte Maleinsäureanhydrid-α-Methylstyrol-Copolymere, bei denen das Molverhältnis Anhydridgruppen im Copolymer / gebundenes C_6-C_{24}-Monoalkylamin im Copolymer 4: 1 bis 1,1 : 1 beträgt.

Beispiele für geeignete Verfahren zur Herstellung der Kammpolymeren auf Basis a) und b), bei denen die modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer-Komponente a) mit der partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Komponente b) über Esterbindungen verknüpft ist, sind die Umsetzung von durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymeren mit partiell imidisierten und/oder teilveresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymeren in der Schmelze, vorzugsweise in kontinuierlichen Knetern bei Temperaturen von 50 bis 135°C unter Vacuumentgasung, oder in Lösung, vorzugsweise in aromatischen Lösungsmitteln bei 85 bis 140°C.

In dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) sind die durch Säuregruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere bevorzugt oxidierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000 und Säurezahlen von 5 bis 40 mg KOH/g.

Die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) sind weiterhin bevorzugt Copolymere aus Ethylen, Vinylestern und 1 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, oder mit 1 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, gepfropfte Ethylen-Vinylester-Copolymere.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren, die in den Copolymeren aus Ethylen, Vinylestern und 1 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäuren der Kammpolymerkomponente c) als Terkomponente und in den gepfropften Ethylen-Vinylester-Copolymeren aufgepfropft enthalten sein können, sind Aconitsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäureanhydride, die in den Copolymeren aus Ethylen, Vinylestern und 3 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäureanhydriden der Kammpolymerkomponente c) als Terkomponente und in den gepfropften Ethylen-Vinylester-Copolymeren aufgepfropft enthalten sein können, sind Allylsuccinsäureanhydrid, Bicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Bicyclooctendicarbonsäureanhydrid, Carbomethoxymaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Dodecencylbernsteinsäureanhydrid, Glutaconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylbicycloheptendicarbonsäureanhydrid und/oder Methylcyclohexendicarbonsäureanhydrid.

Besonders bevorzugt als ungesättigte Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydride, die in den Copolymeren aus Ethylen, Vinylestern und 3 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäuren der Additivkomponente c) als Terkomponente und in den gepfropften Ethylen-Vinylester-Copolymeren aufgepfropft enthalten sein können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid.

Die Herstellung der gepfropften Ethylen-Vinylester-Copolymeren kann durch Umsetzung mit den Säure- oder Säureanhydridgruppen enthaltenden ungesättigten Monomeren im Extruder (DD 282 462 A5) oder im Rührreaktor (DD 293 125

A5) in Gegenwart von thermisch zerfallenden Radikalbildnern durchgeführt werden. Möglich ist ebenfalls, die Modifizierung bei der Herstellung des Copolymers nach dem Hochdruckverfahren durch Eindosierung der Monomeren in die Polymerschmelze im Niederdruckabscheider oder in den Austragsextruder vorzunehmen.

Beispiele für Polyalkohole, die als Alkoholkomponente in den partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen der Kammpolymerkomponente d) in der Additivmischung enthalten sind, sind Ethylenglycol, Glycerin, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)propan, Pentaerythrit und Sorbit sowie Polyalkylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000 wie Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere.

Beispiele für C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, die als Carbonsäurekomponente in den partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen der Kammpolymerkomponente d) enthalten sind, sind Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Eleostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure oder Dimersäuren auf Basis Ölsäure oder Linolensäure.

Bevorzugt werden als partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterte Polyalkohole als Kammpolymerkomponente d) ebenfalls Mischester von Polyalkoholen, bei denen die Polyalkohole durch Mischungen von C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren partiell verestert sind. Spezielle Beispiele für derartige Mischester sind der Monoester von Ethylenglycol mit Dilinolensäure, einer C_{36}-Dimersäure, der Monoester von Propylenglycol mit Ölsäure und der Diester von Pentaerythrit mit Stearinsäure.

Die partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohole in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) sind bevorzugt Glycerinester von ungesättigten C_{16}-C_{24}-Monocarbonsäuren, wobei der Anteil von C_{22}-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren, 45 bis 52 Masse% beträgt.

Beispiele für geeignete Verfahren zur Herstellung der Kammpolymeren auf Basis von c) und d), bei denen die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer - Komponente mit der partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohol - Komponente über Esterbindungen verknüpft ist, sind die Umsetzung von durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymeren mit partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen in der Schmelze, vorzugsweise in kontinuierlichen Knetern bei Temperaturen von 50 bis 135°C unter Vacuumentgasung, oder in Lösung, vorzugsweise in aromatischen Lösungsmitteln bei 85 bis 140°C.

Beispiele für Mineralöle, die die Hauptkomponente in den Mineralölzusammensetzungen bilden, sind Rohöle und Erdöldestillate mit einem Siedebereich von 100 bis 500°C wie Schmieröle, Kerosin, Diesel, Heizöl, schwere Heizöle, Petroleum, Traktorentreibstoff und Crackbenzin. Die Mineralöle können ebenfalls bis 30 Masse% Synthesekohlenwasserstoffe aus der Fischer-Tropsch-Synthese, bis 20 Masse% modifizierte Pflanzenöle auf Basis von Sonnenblumenöl, Sojaöl, Rapsöl, oder Ölen tierischen Ursprungs, Biodiesel und/oder bis 10 Masse% Alkohole wie Methanol oder Ethanol enthalten.

Bevorzugt enthalten die Mineralölzusammensetzungen als Mineralöle Rohöle oder Brennstofföle aus einem Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt unter 0,05 Masse%, insbesondere Heizöle, Gasöle oder Dieselöle.

Die Mineralölzusammensetzungen können insgesamt bis 200 Masse%, bezogen auf das Kammpolymer, weitere Additivkomponenten vom Typ Fettsäuregemische, polare Stickstoffverbindungen, bevorzugt Polyamine, Etheramine, Aminoalkohole, Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren; modifizierte Copolymere von ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden, nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere, C_7-C_{30}-Alkohole, Polyalkylenglycole, Ester oder Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C_3-C_4-oxyalkylverbrückte ungesättigte C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren mit einem Anteil von C_{22}-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren, von 45 bis 52 Masse%, Kohlenwasserstoffpolymere, Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, aromatische Verbindungen mit C_8-C_{100}-Alkylsubstituenten, carboxylierte Polyamine, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Metalldesaktivatoren, Cetanverbesserer, Entschäumer und/oder Cosolventien enthält.

Beispiele für die in den Mineralölzusammensetzungen als weitere Additivkomponenten enthaltenen Fettsäuregemische sind Mischungen aus gesättigten und/oder ungesättigten C_6-C_{40}-Carbonsäuren wie Laurinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolensäure, Dimerfettsäuren und Alkenylbernsteinsäuren.

Beispiele für die in den Mineralölzusammensetzungen als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Polyamine sind N-Hexadecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyldipropylentriamin, N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Didodecyl-1,3-diaminopropan und N,N'-Dioctadecyldipropylentriamin.

Beispiele für die in den Mineralölzusammensetzungen als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Etheramine sind 3-Methoxypropylamin, 3-N-Octyloxypropyl-1,3-diaminopropan und 3-N-(2,4,6-trimethyldecyloxypropyl)-1,3-diaminopropan.

Beispiele für die in den Mineralölzusammensetzungen als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminoalkohole sind Aminopentan-5-ol, Aminoundecan-11-ol und 2-Amino-2-methylpropanol.

Beispiele für die in polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren zugrunde liegenden Amine sind C_8-C_{40}-Amine wie hydriertes Tallamin, Tetradecylamin, Eicosylamin, Dioctadecylamin, Methylbehenylamin, N-Oleyl-1,3-diaminopropan, N-Stearyl-1-methyl-1,3-diaminopropan oder N-Oleyldipropylentriamin.

Beispiele für die in polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminsalze oder Amide von mehrwertigen Carbonsäuren zugrunde liegenden mehrwertigen Carbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Cyclohexandicarbonsäure.

Spezielle Beispiele für die in den Mineralölzusammensetzungen als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ Aminsalze sind N-Methyltriethanolammoniumdistearylesterchlorid und N-Methyltriethanolammoniumdistearylestermethosulfat.

Beispiele für C_7-C_{30}-Alkohole, die als weitere Additivkomponenten in den Mineralölzusammensetzungen enthalten sein können, sind Dodecanol, Stearylalkohol und Cerylalkohol.

Beispiele für Polyalkylenglycole, die als weitere Additivkomponenten in den Mineralölzusammensetzungen enthalten sein können, sind Polyethylenglycole, Polypropylenglycole und Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydride, die als Monomerkomponente in den modifizierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden als weitere Additivkomponenten enthalten sein können, sind Allylsuccinsäureanhydrid, Bicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Bicycloctendicarbonsäureanhydrid, Carbomethoxymaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Dodecencylbernsteinsäureanhydrid, Glutaconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylbicycloheptendicarbonsäureanhydrid und/oder Methylcyclohexendicarbonsäureanhydrid, bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid und/oder Itakonsäureanhydrid.

Beispiele für geeignete Comonomere für ethylenisch ungesättigte C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydride, die als Monomerkomponente in den modifizierten Copolymeren aus ethyle-

nisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden als weitere Additivkomponenten enthalten sein können, sind ethylenisch ungesättigten Monomere vom Typ C_2-C_{20}-Olefine, C_8-C_{20}-Vinylaromaten, C_4-C_{21}-Acrylsäureester, C_5-C_{22}-Methacrylsäureester, C_5-C_{14}-Vinylsilane, C_6-C_{15}-Acrylatsilane, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinylpyridin, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin, Vinylpyrrolidon, Amino-C_1-C_8-alkyl-(meth)acrylate, C_3-C_{20}-Vinylester, C_3-C_{20}-Vinylether und/oder Hydroxy-C_1-C_8-alkyl-(meth)acrylate. Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Isobutylen, Diisobutylen, Vinylacetat, Styrol und α-Methylstyrol.

Besonders bevorzugt sind als modifizierten Copolymere Copolymere aus C_4-C_{20}-ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C_1-C_{24}-Monoalkylaminen, C_6-C_{18}-aromatischen Monoaminen, C_2-C_{18}-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C_2-C_4-alkylen)oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C_2-C_4-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C_1-C_{24}-Monoalkylamine, C_6-C_{18}-aromatische Monoamine, C_2-C_{18}-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C_2-C_4-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Insbesondere geeignet als weitere Additivkomponenten in Form von modifizierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden sind mit C_{12}-C_{24}-Monoalkylaminen wie Oleylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin oder Eicosylamin, monosubstituierten

Diaminen vom Typ N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyl-1,3-diaminopropan oder N-Octadecyl-propylentriamin oder Aminoalkoholen wie Aminodecan-10-ol oder Aminohexadecan-16-ol imidisierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Die C_2-C_6-oxyalkylverbrückten C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, die als weitere Additive in den Mineralölzusammensetzungen enthalten sein können, bestehen aus einer C_2-C_6-Polyalkoholkomponente und einer C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäurekomponente.

Beispiele für Polyalkohole, die als Alkoholkomponente in den C_2-C_6-oxyalkylverbrückten C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren enthalten sein können, sind Ethylenglycol, Polyalkylenglycole, Glycerin, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)propan, Pentaerythrit und Sorbit.

Beispiele für C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, die als Carbonsäurekomponente in den C_2-C_6-oxyalkylverbrückten C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren enthalten sein können, sind Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Eleostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure oder Dimersäuren auf Basis Ölsäure oder Linolensäure.

Die Mineralölzusammensetzungen mit geringen Additivanteilen werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem erfindungsgemäß Mineralölzusammensetzungen, die als Additiv ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer

entweder auf Basis von

a) durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,

und

b) partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid- Copolymeren,

ist,

wobei in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer-Komponente mit der partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Komponente über Esterbindungen verknüpft ist,

oder ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer auf Basis von

c) durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,

und

d) partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen

ist,

wobei in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer - Komponente mit der partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohol - Komponente über Esterbindungen verknüpft ist,

und wobei der Gehalt des Kammpolymers im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse%, und das Masseverhältnis der Segmente Kamm-

polymersegment a / Kammpolymersegment b auf Basis der Komponenten a und b oder der Segmente Kammpolymersegment c / Kammpolymersegment d auf Basis der Komponenten c und d jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt,

nach einem Vorhomogenisierungsverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 60 Masse% Kammpolymer enthal-tende Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten bei 20 bis 90°C hergestellt werden, und
- in der zweiten Verfahrensstufe die das Kammpolymer enthaltenden Lösungen mit dem Mineralöl als Hauptkomponente homogenisiert werden,

wobei dem Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf das Kammpolymer, weitere Additivkomponenten in der ersten oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

Die Mineralölzusammensetzungen mit geringen Additivanteilen sind insbeson-dere als bei niedrigen Temperaturen zu transportierende fließfähige Medien und als Mineralölkraftstoff hoher Fliessfähigkeit geeignet.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

BEISPIELE

Die Kennzahlen wurden nach folgenden Prüfverfahren ermittelt :

Cloud Point (CP) : DIN EN 23 015
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : EN 116
Siedeanalyse : EN ISO 3405, ASTM D 86
IBP : Initial Boiling Point
FBP : Final Boiling Point

Vinylacetatgehalt : modifiziertes Verfahren nach ISO 8995, DIN 16778 Teil 2 :

2 g Probe werden auf 0,001 g genau eingewogen und in einem 300 ml Erlenmeyerkolben mit 70 ml destilliertem Xylen und 2 Siedeperlen rd. 15 min unter Erwärmung am Rückflusskühler gelöst. Anschließend werden rd. 30 ml Ethanol langsam durch den Rückflusskühler zugegeben, der Erlenmeyerkolben wird von der Heizplatte genommen, es werden 30 ml Ethanol, 0,5 n KOH aus der Bürette und 2 Siedeperlen hinzugefügt, und die Probe wird 1 h am Rückfluss gekocht. Danach wird die Probe erneut vom Rückfluss genommen, mit 30 ml methanolisch-wässriger 0,5 n HCl und 2 Siedeperlen versetzt und 15 min am Rückfluss weitergekocht. Die Probe wird anschließend nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (1 Masse% in Ethanol) mit ethanolischer 0,5 n KOH tropfenweise unter Schütteln bis zum Farbumschlag nach rot titriert. Parallel dazu ist ein Blindwert zu ermitteln.

$$\text{Vinylacetatgehalt in Masse\%} = \frac{(V - BW) \times F \times 43}{10 \times E}$$

E = Einwaage in g

F = Faktor der ethanolischen 0,5 n KOH

V = Verbrauch in ml an 0,5 n ethanolischer KOH für die Probe

B = Verbrauch in ml an 0,5 n ethanolischer KOH für den Blindwert

Kurzzeitsediment-Test :

Zur Überprüfung der Sedimentationsneigung auskristallisierter Paraffine im Mineralöl wird eine 500 ml - Probe 16 h in einem Messzylinder gelagert und anschließend die oben anstehenden 80 Vol% der Probe abgesaugt und verworfen. Die verbliebenen 20 Vol% der Probe (100 ml) werden bei 40°C homogenisiert und davon der Cloud Point (CP) nach DIN EN 23 015 bestimmt.

SEDAB Filtrations-Test :

Eine 500 ml-Mineralölprobe wird 20 x vertikal geschüttelt, 16 h bei 10°C temperiert, 10 x vertikal geschüttelt, und die gesamte Probe wird auf einmal durch ein Filter aus Cellulosenitrat (Durchmesser 50 mm, Porengrösse 0,8µm), die auf einen Saugtopf mit einem Vacuum von rd. 200 hPa aufgesetzt ist, filtriert. Ermittelt wird die Zeit (s), in der die Probe durch das Filter läuft. Der SEDAB-Filtrationstest gilt als bestanden, wenn die Probe in einem Zeitraum < 120 s das Filter passiert.

Beispiel 1

1.1 Ausgangsprodukte

1.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 16080601 Test DK 1
Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +6 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

1.1.2 Additiv: Kammpolymer auf Basis von a) und b)

Kammpolymer aus Hydroxyethylmethacrylat-gepfropftem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs a) (Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Gehalt an Hydroxyethyl-methacrylat 4 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4500 g/mol) und einem mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisierten α-Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer b) (Molverhältnis 1,3 : 1,0, Säurezahl 27, Molmassen-Zahlenmittel 9500)

Synthese des gepfropften Copolymerwachses als Kammpolymerkomponente a)
Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 2300 g/mol), mit 0,2 Masse% Talkum gepu-

dert, wird nach DD 282 462 A5 bei 90°C im Extruder durch Eindosierung von 2 Masse% Azoisobuttersäuredinitril enthaltendem Hydroxyethylmethacrylat gepfropft und die Schmelze des Pfropfcopolymers auf eine Pastillierungsanlage mit Kühlband aufgegeben, in Pastillen ausgeformt und mit 0,2 Masse% Talkum gepudert .

Herstellung des Kammpolymers aus a) und b)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentgasungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiertes α-Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer b) (Molverhältnis 1,3 : 1,0, Säurezahl 27, Molmassen-Zahlenmittel 9500) mit 3,0 kg/h dosiert und bei 95°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 2,1 kg/h aus einem bei 115°C beheizten Vorratstank mit Hydroxy-ethylmethacrylat-gepfropftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs a) (Vinylace-tatgehalt 32 Masse%, Gehalt an Hydroxyethylmethacrylat 4 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4500 g/mol) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktions-zone (Verweilzeit 4,5 min) bei 120°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 3,5 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 3,5 und einen Schmelzbereich von 72 bis 79°C.

1.1.3 Weitere Additivkomponenten

Ethylacrylat-Octadecylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 2 : 1, Molmassen-Zah-lenmittel 7500)

1.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineral-öl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 50 kg einer 50%igen Lösung des Kammpolymers auf Basis von a) und b) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch (Solvesso), 25 kg der weiteren Additivkomponente Glycerindioleylester und 15 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponenten Ethylacrylat-Octadecylacrylat-Copolymer in Toluol 120 min bei 65°C gerührt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

1.3 Herstellung der Mineralölzusammensetzungen

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivlösung nach 1.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -16°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +6°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als bestanden (500 ml in 88 s).

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtmodifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsedi-

ment-Tests beträgt +10°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als nicht bestanden (471 ml in >120 s).

Beispiel 2

2.1 Ausgangsprodukte

2.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 030210 Test DK 2
Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +7 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

2.1.2 Additiv: Mischung des Kammpolymer auf Basis von a) und b)
mit Copolymerwachs

Mischung aus 15 Masse% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 29,5 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 2015 g/mol) und 85 Masse% eines Kammpolymers aus einem oxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs a) (Molmassen-Gewichtsmittel 1150 g/mol, Säurezahl 6 mg KOH/g, OH-Zahl 32 mg KOH/g) und einem partiell mit Dodecylalkohol veresterten Maleinsäu-

reanhydrid-Octadecen-Copolymer b) (Molverhältnis 1,6 : 1, Säurezahl 32, Schmelzpunkt 49 bis 52°C).

Herstellung des Kammpolymers auf Basis von a) und b)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentgasungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein partiell mit Do-decylalkohol verestertes Maleinsäureanhydrid-Octadecen-Copolymer b) (Mol-verhältnis 1,6 : 1, Säurezahl 32, Schmelzpunkt 49 bis 52°C) mit 3,2 kg/h dosiert und bei 85°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 2,85 kg/h aus einem bei 105°C beheizten Vorratstank ein oxidiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs a) (Molmassen-Gewichtsmittel 1150 g/mol, Säurezahl 6 mg KOH/g, OH-Zahl 32 mg KOH/g) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 120°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 3,5 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 2,5 und einen Schmelzbereich von 58 bis 66°C.

2.1.3 Weitere Additivkomponenten

Pentaerythrittrierucasäureester
Ethylacrylat-Octadecylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 2 : 1, Molmassen-Zah-lenmittel 13500)

2.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 60%igen Lösung der Mischung des Kammpolymers auf Basis von a) und b) mit Copolymerwachs in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 10 kg der weiteren Additivkomponente Pentaerythrittri-erucasäureester und 7 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additiv-komponente Ethylacrylat-Octadecylacrylat-Copolymer in Toluol 120 min 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

2.3 Herstellung der Mineralölzusammensetzungen

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 030210 bei 800 kg/min wird mit 0,12 kg/min die Additivlösung nach 2.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -8°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +7°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als bestanden (500 ml in 85 s).

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschliesslich das Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -5°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +12°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als nicht bestanden (468 ml in >120 s).

Beispiel 3

3.1 Ausgangsprodukte

3.1.1 Unadditiviertes Heizöl

Charge : 030225 Test HEL 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +1 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

3.1.2 Additiv: Mischung des Kammpolymer auf Basis von a) und b)
mit Copolymerwachs

Mischung aus 25 Masse% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (CW2) (Herstel-ler LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichts-mittel 2300 g/mol) als weitere Additivkomponente und 75 Masse% eines Kammpolymers aus einem teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-wachs a3) (Molmassen-Gewichtsmittel 850 g/mol, OH-Zahl 16) und einem mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisierten Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymer b) (Molver-hältnis 1 : 2, Säurezahl 19, Schmelzpunkt 55 bis 59°C).

Herstellung des Kammpolymers aus a) und b)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentgasungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiertes Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymer b) (Molver-hältnis 1 : 2, Säurezahl 19, Schmelzpunkt 55 bis 59°C) mit 4,2 kg/h dosiert und bei 90°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 3,15 kg/h aus einem bei 105°C beheizten Vorratstank ein teilverseiftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs a) (Molmassen-Gewichtsmittel 850 g/mol, OH-Zahl 16) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 120°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 3,5 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.
Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 2,0 und einen Schmelzbereich von 65 bis 74°C.

3.1.3 Weitere Additivkomponenten

Ethylenglycoldiölsäureester

Polyethylenglycol Molmasse 1500

3.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineral-öl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 60%igen Lösung der Mischung des Kammpolymers auf Basis von a) und b) mit Copolymerwachs in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 9 kg der weiteren Additivkomponente Ethylenglycoldiöl-säureester und 4 kg der weiteren Additivkomponente Polyethylenglycol (Molmasse 1500) 120 min bei 65°C gemischt, und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und in einen Vorratstank überführt.

3.3 Herstellung der Mineralölzusammensetzungen

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Heizöl Charge 030225 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 3.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtmodifizierte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -12°C.

Beispiel 4

4.1 Ausgangsprodukte

4.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 16080601 Test DK 1

Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +6 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10	20	30	40	50	60	70	80	90	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

4.1.2 Additiv: Mischung des Kammpolymer auf Basis von a) und b)
mit Copolymerwachs

Mischung aus 25 Masse% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichts-mittel 2300 g/mol), und 75 Masse% eines Kammpolymers aus einem Ethylen-Vinylacetat-Glycidylmethacrylat-Terpolymerwachs a) (Vinylacetatgehalt 28 Mas-se%, Gehalt an Glycidylmethacrylat 3,5 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4200 g/mol) und einem mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisierten Octadecen-Malein-säureanhydrid-Copolymer b) (Molverhältnis 1 : 1,5, Säurezahl 25, Molmassen-zahlenmittel 1800)

Herstellung des Kammpolymers aus a) und b)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentga-

sungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiertes Octadecen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer b) (Molver-hältnis 1 : 1,5, Säurezahl 25, Molmassenzahlenmittel 1800) mit 2,9 kg/h dosiert und bei 95°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 3,0 kg/h aus einem bei 100°C beheizten Vorratstank Ethylen-Vinylacetat-Glycidylmeth-acrylat-Terpolymerwachs a) (Vinylacetatgehalt 28 Masse%, Gehalt an Glycidylmethacrylat 3,5 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4200 g/mol) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 115°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 3,5 min) umgesetzt, entgast, bei 90°C mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 2,2 und einen Schmelzbereich von 64 bis 72°C.

4.1.3 Weitere Additivkomponenten

Glycerindioleylester

Friedel-Krafts-Kondensat aus chloriertem Polyethylenwachs mit Naphthalin, Molmassengewichtsmittel 850

4.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineral-öl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 50%igen Lösung der Mischung des Kammpolymers aus a) und b) mit Copolymerwachs in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch

(Solvesso), 10 kg der weiteren Additivkomponente Glycerindioleylester und 1 kg einer 10%igen Lösung der weiteren Additivkom-ponente Friedel-Krafts-Kondensat aus chloriertem Polyethylenwachs mit Naphthalin in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion 120 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

4.3 Herstellung der Mineralölzusammensetzungen

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivlösung nach 4.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -10°C.

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtmodifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C.

Beispiel 5

5.1 Ausgangsprodukte

5.1.1 Unadditivierter Diesel
Charge : 16080601 Test DK 1
Cloud Point (CP): +6 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C
Lubricity-Test : 563 µm

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
189	243	259	271	281	292	303	317	334	357	385

5.1.2 Additiv: Kammpolymer auf Basis von c) und d)

Kammpolymer aus Maleinsäureanhydrid-gepfropftem Ethylen-Vinylacetat-Copo-lymerwachs c) (Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Gehalt an Maleinsäureanhydrid 3,2 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3500 g/mol) und einem Ester aus Glycerin und einem Säuregemisch Erucasäure/Ölsäure/Linolsäure/-Linolensäure d) (Molverhältnis 6:1:1:1, Veresterungsgrad 74 Mol%)

Herstellung des Maleinsäureanhydrid gepfropften Copolymerwachses c) :

Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinyl-acetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 2300 g/mol), mit 0,2 Masse% Talkum gepudert, wird nach DD 282 462 B5 bei 80°C im Extruder durch Eindosierung einer 1 Masse% Azoisobuttersäuredinitril und 30 Masse% Maleinsäureanhydrid enthaltenden Lösung in Aceton mit Maleinsäureanhydrid gepfropft und die Schmelze des Pfropfcopolymers auf eine Pastillierungsanlage mit Kühlband aufgegeben, in Pastillen ausgeformt und mit 0,2 Masse% Talkum gepudert .

Herstellung des Kammpolymers aus c) und d)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosier-

einrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentgasungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein mit Maleinsäu-reanhydrid-gepfropftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs c) (Vinylacetatge-halt 32 Masse%, Gehalt an Maleinsäureanhydrid 3,2 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3500 g/mol) mit 4,2 kg/h dosiert und bei 75°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 1,2 kg/h aus einem bei 100°C beheizten Vorratstank ein Ester aus Glycerin und einem Säuregemisch Erucasäure/ Ölsäure/Linolsäure/Linolensäure d) (Molverhältnis 6:1:1:1), Veresterungsgrad 74 Mol%) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 115°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 3,5 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahnrad-pumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.
Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 69 und einen Schmelzbereich von 72 bis 81°C.

5.1.3 Weitere Additivkomponenten

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Mol-massenzahlenmittel 11500 g/mol, Säurezahl 35
Ethylacrylat-Dodecylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 1 : 2, Molmassen-Zahlen-mittel 13500)

5.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der weiteren Additiv-komponente Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teil-imidisiert, Molmassenzahlenmittel 11500 g/mol, Säurezahl 35 in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 50%igen Lösung des Kammpolymers auf Basis von c) und d) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch (Solvesso), und 15 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Ethylacrylat-Dodecylacrylat-Copolymer in Toluen 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

5.3 Herstellung des additivierten Mineralöls

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivlösung nach 5.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C. Der Lubricity-Test ergibt einen „wear scar diameter" von 405 µm.

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtmodifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C und der „wear scar diameter" von 520 µm.

Beispiel 6

6.1 Ausgangsprodukte

6.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 030210 DGO

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +7 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C
Lubricity-Test : 556 µm

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
235	266	279	291	301	310	320	337	342	357	374

6.1.2 Additiv: Mischung aus Copolymerwachs und Kammpolymer auf Basis von c) und d)

Mischung aus 15 Masse% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichts-mittel 2300 g/mol) und 85 Masse% eines Kammpolymers aus einem oxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs c) (Molmassen-Gewichtsmittel 950 g/mol, Säurezahl 27 mg KOH/g) und einem Ester aus Glycerin und einem Säuregemisch Erucasäure/Ölsäure d) (Molverhältnis 1:1, Veresterungsgrad 82 Mol%)

Herstellung des Kammpolymers auf Basis von c) und d)
In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentga-

sungszonen, wird über eine Dosierbandwaage mit 3,0 kg/h ein oxidiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs c) (Molmassen-Gewichtsmittel 950 g/mol, Säurezahl 27 mg KOH/g, dosiert und bei 80°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 2,4 kg/h ein Ester aus Glycerin und einem Säuregemisch Erucasäure/Ölsäure d) (Molverhältnis 1:1, Veresterungsgrad 82 Mol%) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 115°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 4,5 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahn-radpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreinigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 7,5 und einen Schmelzbereich von 64 bis 72°C.

6.1.3 Weitere Additivkomponenten

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Mol-massenzahlenmittel 10500 g/mol, Säurezahl 45

Ethylacrylat-Butylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 1 : 2, Molmassen-Zahlen-mittel 13500)

6.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineral-öl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der weiteren Additiv-komponente Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimi-disiert, in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 60%igen Lösung der Mischung des Copolymerwachses mit dem Kammpoly-

mer auf Basis von c) und d) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, und 15 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Ethylacrylat-Butylacrylat-Copolymer in Toluen 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

6.3 Herstellung des additivierten Mineralöls

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 030210 bei 800 kg/min wird mit 0,12 kg/min die Additivlösung nach 6.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -9°C. Der Lubricity-Test ergibt einen „wear scar diameter" von 392 µm.

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -5°C und der „wear scar diameter" 528 µm.

Beispiel 7

7.1 Ausgangsprodukte

7.1.1 Unadditiviertes Heizöl

Charge : 030225 Test HEL 1
Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +1 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur °C										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
165	196	213	230	249	269	290	310	327	344	363

7.1.2 Additiv: Mischung aus Copolymerwachs und Kammpolymer auf Basis von c) und d)

Mischung aus 25 Masse% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichts-mittel 2300 g/mol) und 75 Masse% eines Kammpolymers aus einem Ethylen-Vinylacetat-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymer c) (Molmassen-Gewichtsmittel 1500 g/mol, Säurezahl 35) und Glycerindioleylester d).

Herstellung des Kammpolymers aus c) und d)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentgasungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein Ethylen-Vinyl-acetat-Butylacrylat-Acrylsäure-Copolymer c) (Molmassen-Gewichtsmittel 1500 g/ mol, Säurezahl 35) mit 4,5 kg/h dosiert und bei 95°C aufgeschmolzen. Über die Seitenstromdosierung wird mit 1,6 kg/h Glycerindioleylester d) aus einem bei 100°C beheizten Vorratstank in die Schmelze dosiert, in der ersten Reak-tionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 105°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 130°C (Verweilzeit 4,0 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstreini-

genden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.

Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 4,5 und einen Schmelzbereich von 57 bis 65°C.

7.1.3 Weitere Additivkomponenten

Octadecen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 3700 g/mol, Säurezahl 22
Polyethylenglycol Molmasse 650

7.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineral-öl-Mitteldestillaten

In einen Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Octadecen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 60%igen Lösung des Kammpolymers auf Basis von c) und d) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, und 3 kg der weiteren Additivkomponente Polyethylenglycol eingetragen, 90 min bei 65°C gerührt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

7.3 Herstellung des additivierten Mineralöls

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Heizöl Charge 030225 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 7.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -12°C.

Beispiel 8

8.1 Ausgangsprodukte

8.1.1 Unadditiviertes Heizöl
Charge : 030218 Test HEL 2,
Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +2 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C
Siedeanalyse :

Destillierte Menge (Vol.-%) / Temperatur (°C)										
IBP	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	FBP
173	194	207	225	247	273	299	320	337	355	379

8.1.2 Additiv: Mischung des Kammpolymers auf Basis von c8) und d8) mit Copolymerwachs

Mischung aus 25 Masse% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichts-mittel 2300 g/mol), und 75 Masse% eines Kammpolymers aus einem mit Methacrylsäure-gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs c) (Vinylacetat-gehalt 28 Masse%, Gehalt an Methacrylsäure 4,5

Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3200 g/mol) und Glycerindierucasäureester d).

Herstellung des mit Methacrylsäure gepfropften Copolymerwachses c) :
Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinyl-acetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 2300 g/mol), mit 0,2 Masse% Talkum gepudert, wird nach DD 282 462 B5 bei 80°C im Extruder durch Eindosierung einer 0,5 Masse% Azoisobuttersäuredinitril und 50 Masse% Methacrylsäure enthaltenden Lösung in Aceton mit Methacrylsäure gepfropft und die Schmelze des Pfropfcopolymers auf eine Pastillierungsanlage mit Kühlband aufgegeben, in Pastillen ausgeformt und mit 0,2 Masse% Talkum gepudert .

Herstellung des Kammpolymers aus c) und d)

In den Einzugstrichter eines Werner&Pfleiderer - Doppelschneckenextruders ZSK 30, L/D 48, mit Seitenstromdosiereinrichtung für flüssige Medien und zwei Vacuumentgasungszonen, wird über eine Dosierbandwaage ein Methacrylsäure-gepfropftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs c) (Vinylacetatgehalt 28 Mas-se%, Gehalt an Methacrylsäure 4,5 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3200 g/mol) mit 3,5 kg/h dosiert und bei 95°C aufgeschmolzen. Über die Seiten-stromdosierung wird mit 1,45 kg/h aus einem bei 100°C beheizten Vorratstank Glycerindierucasäureester d) in die Schmelze dosiert, in der ersten Reaktionszone (Verweilzeit 4,5 min) bei 125°C umgesetzt, entgast, in der zweiten Reaktionszone bei 135°C (Verweilzeit 3,5 min) umgesetzt, entgast, bei 100°C mittels Schmelzezahnradpumpe (Typ extrex SP, Maag pump systems) in einen selbstrei-

nigenden Schmelzefilter gefördert und zur Formgebung in einer Pastillierungsanlage mit Kühlband in Pastillen ausgeformt.
Das resultierende Kammpolymer besitzt eine Säurezahl von 4,5 und einen Schmelzbereich von 55 bis 63°C.

8.1.3 Weitere Additivkomponenten
Friedel-Krafts-Kondensat aus chloriertem Polyethylenwachs mit Naphthalin, Molmassengewichtsmittel 850

8.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einen Rührbehälter, der 2 kg einer 60%igen Lösung des Kammpolymers auf Basis von c) und d) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion bei 65°C enthält, werden 1,2 kg einer 10%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Friedel-Krafts-Kondensat aus chloriertem Polyethylenwachs mit Naphthalin in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion eingetragen, 120 min gerührt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

8.3 Herstellung des additivierten Mineralöls

In einen Produktstrom nichtadditiviertes Heizöl, Charge 030218 bei 800 kg/min wird mit 0.28 kg/min die Additivlösung nach 8.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtmodifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachs (CW3) als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -1°C.

PATENTANSPRÜCHE

1. Additiv als Bestandteil von Mineralölzusammensetzungen mit geringen Additivanteilen, dadurch gekennzeichnet, dass das Additiv ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer

   entweder auf Basis von

a) durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,
   und

b) partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymeren,
   ist,
   wobei in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer-Komponente mit der partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Komponente über Esterbindun-gen verknüpft ist,

   oder ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer auf Basis von

c) durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,
   und

d) partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen
   ist,

wobei in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer - Komponente mit der partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohol - Komponente über Esterbindungen verknüpft ist,
und wobei der Gehalt des Kammpolymers im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse%, und das Masseverhältnis der Segmente Kammpolymersegment a / Kammpolymersegment b auf Basis der Komponenten a und b oder der Segmente Kammpolymersegment c / Kammpolymersegment d auf Basis der Komponenten c und d jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt.

2. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die durch Hydroxygruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere oxidierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Mol-massen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000 und OH-Zahlen von 10 bis 150 mg KOH/g, oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000, bei denen 3 bis 30 Mol% der Vinylacetat-einheiten verseift vorliegen, oder Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd, sind.

3. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere 3 bis 20 Masse% polare ungesättigte Monomeren vom Typ Hydroxy-C_2-C_{24}-alkyl(meth)acrylester oder Glycidyl(meth)acrylester als Comonomerkomponente im Ethylen-Vinylester-

Copolymer oder aufgepfropft auf das Ethylen-Vinylester-Copolymere enthalten.

4. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) über Esterbindungen verknüpft enthaltenen partiell imidisierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere partiell mit C_6-C_{24}-Monoalkylaminen imidisierte Maleinsäure-anhydrid-α-Methylstyrol-Copolymere sind, bei denen das Molverhältnis Anhydridgruppen im Copolymer / gebundenes C_6-C_{24}-Monoalkylamin im Copolymer 4: 1 bis 1,1 : 1 beträgt.

5. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die durch Säuregruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere oxidierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000 und Säurezahlen von 5 bis 40 mg KOH/g sind.

6. Additiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere Copolymere aus Ethylen, Vinyl-estern und 1 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbon-säureanhydriden, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, oder mit 1 bis 20 Masse% ungesättigten Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid, gepfropfte Ethylen-Vinylester-Copolymere, sind.

7. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohole Glycerinester von ungesättigten C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren sind, wobei der Anteil von C_{22}-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C_{16}-C_{24} Monocar-bonsäuren, 45 bis 52 Masse% beträgt.

8. Mineralölzusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralöle Rohöle oder Brennstofföle aus einem Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt unter 0,05 Masse%, bevorzugt Heizöle, Gasöle oder Dieselöle, sind.

9. Mineralölzusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralölzusammensetzungen insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf das Kammpolymer, weitere Additivkomponenten vom Typ Fettsäuregemische, polare Stickstoffver-bindungen, bevorzugt Polyamine, Etheramine, Aminoalkohole, Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren; modifizierte Copolymere von ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden, nichtmodifi-zierte Ethylen-Vinylester-Copolymere, C_7-C_{30}-Alkohole, Polyalkylenglycole, Ester oder Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, vorzugsweise C_3-C_4-oxyalkylverbrückte ungesättigte C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren mit einem Anteil von C_{22}-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren, von 45 bis 52 Masse%, Kohlenwasser-

stoffpolymere, Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, aromatische Verbindungen mit C_8-C_{100}-Alkylsubstituenten, carboxylierte Poly-amine, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Metalldesaktiva-toren, Cetanverbesserer, Entschäumer und/oder Cosolventien enthält.

10. Verfahren zur Herstellung von Mineralölzusammensetzungen mit geringen Additivanteilen, dadurch gekennzeichnet, dass Mineralölzusammensetzungen, die als Additiv ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer

entweder auf Basis von

a) durch Hydroxygruppen oder Glycidylgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%, und

b) partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid- Copolymeren,

ist,

wobei in dem Kammpolymer auf Basis a) und b) die modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer-Komponente mit der partiell imidisierten und/oder partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymer-Komponente über Esterbindun-gen verknüpft ist,

oder ein Esterbindungen enthaltendes Kammpolymer auf Basis von

c) durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,

und

d) partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkoholen

ist,

wobei in dem Kammpolymer auf Basis von c) und d) die durch Säure- und/oder Säureanhydridgruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymer - Komponente mit der partiell mit C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren veresterten Polyalkohol - Komponente über Esterbindungen verknüpft ist,

und wobei der Gehalt des Kammpolymers im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse%, und das Masseverhältnis der Segmente Kammpolymersegment a / Kammpolymersegment b auf Basis der Komponenten a und b oder der Segmente Kammpolymersegment c / Kammpolymersegment d auf Basis der Komponenten c und d jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt,

nach einem Vorhomogenisierungsverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 60 Masse% Kammpolymer enthaltende Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten bei 20 bis 90°C hergestellt werden,
- undn der zweiten Verfahrensstufe die das Kammpolymer enthaltenden Lösungen mit dem Mineralöl als Hauptkomponente homogenisiert werden,

wobei dem Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf das Kammpolymer, weitere Additivkomponenten in der ersten oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

11. Verwendung von Mineralölzusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 als bei niedrigen Temperaturen zu transportierende fließfähige Medien und als Mineralölkraftstoff hoher Fliessfähigkeit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/14 C08F8/00 C08G81/02 C10L1/18 C10L1/22
C10M145/10 C10M149/06 C10L1/14 F15D1/06 F17D1/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C10L C10M C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 485 774 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 May 1992 (1992-05-20) page 4, line 40 - page 5, line 5; claims 1,5-8 page 6, line 43 - page 7, line 4	1,8-11
A	EP 0 485 773 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 May 1992 (1992-05-20) page 5, line 49 - page 6, line 32; claims 1,4-8	1,8-11
A	US 4 608 411 A (MEUNIER ET AL) 26 August 1986 (1986-08-26) claims 1-3,9-11,14-16	1,9-11
A	US 3 491 047 A (BRUCE W. HOTTEN) 20 January 1970 (1970-01-20) claims 1-4,6,7,9	1,2

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 March 2005	05/04/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002315

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1985-058959 XP002321595 -& JP 60 015409 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 26 January 1985 (1985-01-26) & JP60015409 abstract	1,6
A	DD 228 288 A1 (VEB LEUNA-WERKE;"WALTER ULBRICHT";;,DD) 9 October 1985 (1985-10-09) claim 1; example 2	1,2,4
A	EP 0 320 766 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 21 June 1989 (1989-06-21) claims 1-6	1,8,11
A	EP 0 903 396 A (BAKER HUGHES INCORPORATED) 24 March 1999 (1999-03-24) claims 1-13	1,8,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/002315

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0485774 A	20-05-1992	DE 4036226 A1	21-05-1992
		AT 101640 T	15-03-1994
		CA 2055417 A1	15-05-1992
		DE 59101025 D1	24-03-1994
		EP 0485774 A1	20-05-1992
		ES 2049072 T3	01-04-1994
		FI 915127 A	15-05-1992
		NO 914444 A	15-05-1992
EP 0485773 A	20-05-1992	DE 4036225 A1	21-05-1992
		AT 101639 T	15-03-1994
		CA 2055416 A1	15-05-1992
		DE 59101024 D1	24-03-1994
		EP 0485773 A1	20-05-1992
		ES 2049071 T3	01-04-1994
		FI 915128 A	15-05-1992
		NO 914445 A	15-05-1992
		US 5178641 A	12-01-1993
US 4608411 A	26-08-1986	FR 2572410 A1	02-05-1986
		AR 243909 A1	30-09-1993
		CN 85109012 A ,B	05-11-1986
		IN 164275 A1	11-02-1989
		OA 8126 A	31-03-1987
		SU 1660588 A3	30-06-1991
US 3491047 A	20-01-1970	NONE	
JP 60015409 A	26-01-1985	JP 1490965 C	07-04-1989
		JP 63036603 B	21-07-1988
DD 228288 A1	09-10-1985	NONE	
EP 0320766 A	21-06-1989	DE 3742630 A1	29-06-1989
		CA 1337888 C	02-01-1996
		DE 3887115 D1	24-02-1994
		EP 0320766 A2	21-06-1989
		ES 2061616 T3	16-12-1994
		FI 885781 A ,B,	17-06-1989
		JP 1201348 A	14-08-1989
		JP 2777810 B2	23-07-1998
		NO 885579 A ,B,	19-06-1989
		US 4985048 A	15-01-1991
EP 0903396 A	24-03-1999	US 5772706 A	30-06-1998
		AU 8303398 A	25-03-1999
		EP 0903396 A1	24-03-1999
		US 5857287 A	12-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002315

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/14 C08F8/00 C08G81/02 C10L1/18 C10L1/22
C10M145/10 C10M149/06 C10L1/14 F15D1/06 F17D1/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C10L C10M C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 485 774 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Seite 4, Zeile 40 - Seite 5, Zeile 5; Ansprüche 1,5-8 Seite 6, Zeile 43 - Seite 7, Zeile 4	1,8-11
A	EP 0 485 773 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Mai 1992 (1992-05-20) Seite 5, Zeile 49 - Seite 6, Zeile 32; Ansprüche 1,4-8	1,8-11
A	US 4 608 411 A (MEUNIER ET AL) 26. August 1986 (1986-08-26) Ansprüche 1-3,9-11,14-16	1,9-11
A	US 3 491 047 A (BRUCE W. HOTTEN) 20. Januar 1970 (1970-01-20) Ansprüche 1-4,6,7,9	1,2

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. März 2005	05/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	de La Morinerie, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002315

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198510 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1985-058959 XP002321595 -& JP 60 015409 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 26. Januar 1985 (1985-01-26) & JP60015409 Zusammenfassung	1,6
A	DD 228 288 A1 (VEB LEUNA-WERKE;"WALTER ULBRICHT";;,DD) 9. Oktober 1985 (1985-10-09) Anspruch 1; Beispiel 2	1,2,4
A	EP 0 320 766 A (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 21. Juni 1989 (1989-06-21) Ansprüche 1-6	1,8,11
A	EP 0 903 396 A (BAKER HUGHES INCORPORATED) 24. März 1999 (1999-03-24) Ansprüche 1-13	1,8,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002315

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0485774	A	20-05-1992	DE	4036226 A1	21-05-1992
			AT	101640 T	15-03-1994
			CA	2055417 A1	15-05-1992
			DE	59101025 D1	24-03-1994
			EP	0485774 A1	20-05-1992
			ES	2049072 T3	01-04-1994
			FI	915127 A	15-05-1992
			NO	914444 A	15-05-1992
EP 0485773	A	20-05-1992	DE	4036225 A1	21-05-1992
			AT	101639 T	15-03-1994
			CA	2055416 A1	15-05-1992
			DE	59101024 D1	24-03-1994
			EP	0485773 A1	20-05-1992
			ES	2049071 T3	01-04-1994
			FI	915128 A	15-05-1992
			NO	914445 A	15-05-1992
			US	5178641 A	12-01-1993
US 4608411	A	26-08-1986	FR	2572410 A1	02-05-1986
			AR	243909 A1	30-09-1993
			CN	85109012 A ,B	05-11-1986
			IN	164275 A1	11-02-1989
			OA	8126 A	31-03-1987
			SU	1660588 A3	30-06-1991
US 3491047	A	20-01-1970	KEINE		
JP 60015409	A	26-01-1985	JP	1490965 C	07-04-1989
			JP	63036603 B	21-07-1988
DD 228288	A1	09-10-1985	KEINE		
EP 0320766	A	21-06-1989	DE	3742630 A1	29-06-1989
			CA	1337888 C	02-01-1996
			DE	3887115 D1	24-02-1994
			EP	0320766 A2	21-06-1989
			ES	2061616 T3	16-12-1994
			FI	885781 A ,B,	17-06-1989
			JP	1201348 A	14-08-1989
			JP	2777810 B2	23-07-1998
			NO	885579 A ,B,	19-06-1989
			US	4985048 A	15-01-1991
EP 0903396	A	24-03-1999	US	5772706 A	30-06-1998
			AU	8303398 A	25-03-1999
			EP	0903396 A1	24-03-1999
			US	5857287 A	12-01-1999