

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 200 539 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.10.2004 Patentblatt 2004/44

(51) Int Cl.⁷: **C10L 1/18, C10L 10/04,
C10L 10/00, C10L 1/14,
C10L 1/22**

(21) Anmeldenummer: **00943791.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/005354

(22) Anmeldetag: **09.06.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/078897 (28.12.2000 Gazette 2000/52)

(54) VERWENDUNG HYDROXYLGRUPPENHALTIGER COPOLYMERE ZUR HERSTELLUNG VON BRENNSTOFFÖLEN MIT VERBESSERTER SCHMIERWIRKUNG

USE OF HYDROXYL GROUP-CONTAINING COPOLYMERS FOR PRODUCING FUEL OILS WITH IMPROVED LUBRICITY

UTILISATION DE COPOLYMERES COMPORTANT DES GROUPES HYDROXYL POUR LA PREPARATION D'HUILES COMBUSTIBLES A POUVOIR LUBRIFIANT AMELIORE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(72) Erfinder:

- **KRULL, Matthias**
D-46147 Oberhausen (DE)
- **KUPETZ, Markus**
D-46539 Dinslaken (DE)

(30) Priorität: **17.06.1999 DE 19927561**

(56) Entgegenhaltungen:

- | | |
|------------------------|----------------------|
| EP-A- 0 523 672 | WO-A-95/33805 |
| WO-A-96/17905 | WO-A-99/27037 |
| US-A- 3 192 165 | |

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.2002 Patentblatt 2002/18

(73) Patentinhaber: **Clariant GmbH**
65929 Frankfurt am Main (DE)

EP 1 200 539 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren mit Struktureinheiten von olefinisch ungesättigten hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und weiteren olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Alkylresten zur Verbesserung der Schmierwirkung von Mitteldestillaten, sowie derart additivierte Mitteldestillat-Brennstofföle.

[0002] Mineralöle und Mineralöldestillate, die als Brennstofföle verwendet werden, enthalten im allgemeinen 0,5 Gew.-% und mehr Schwefel, der bei der Verbrennung die Bildung von Schwefeldioxid verursacht. Um die daraus resultierenden Umweltbelastungen zu vermindern, wird der Schwefelgehalt von Brennstoffölen immer weiter abgesenkt. Die Dieseltreibstoffe betreffende Norm EN 590 schreibt in Deutschland zur Zeit einen maximalen Schwefelgehalt von 500 ppm vor. In Skandinavien kommen bereits Brennstofföle mit weniger als 200 ppm und in Ausnahmefällen mit weniger als 50 ppm Schwefel zur Anwendung. Diese Brennstofföle werden in der Regel dadurch hergestellt, daß man die aus dem Erdöl durch Destillation erhaltenen Fraktionen hydrierend raffiniert. Bei der Entschwefelung werden aber auch andere Substanzen entfernt, die den Brennstoffölen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Zu diesen Substanzen zählen unter anderem polyaromatische und polare Verbindungen.

[0003] Es hat sich nun aber gezeigt, daß die reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften von Brennstoffölen mit zunehmendem Entschwefelungsgrad schlechter werden. Oftmals sind diese Eigenschaften so mangelhaft, daß an den vom Kraftstoff geschmierten Materialien wie z.B. den Verteiler-Einspritzpumpen von Dieselmotoren schon nach kurzer Zeit mit Fraßerscheinungen gerechnet werden muß. Die mittlerweile in Skandinavien vorgenommene weitere Absenkung des 95 %-Destillationspunkts auf unter 370°C, teilweise auf unter 350°C oder unter 330°C verschärft diese Problematik weiter.

[0004] Im Stand der Technik sind daher Ansätze beschrieben, die eine Lösung dieses Problems darstellen sollen (sogenannte Lubricity-Additive).

[0005] EP-A-0 680 506 offenbart Ester aus Carbonsäuren mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen als Additive zur Verbesserung der Schmierwirkung von schwefelarmen Mitteldestillaten mit unter 0,5 Gew.-% S.

[0006] DD-126 090 offenbart schmierverbessernde Additive aus Copolymerisaten von Ethylen und ungesättigten Carbonsäureestern, vorzugsweise Vinylacetat, die den Kraftstoffen in Mengen von 0,01 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt werden.

[0007] EP-A-0 764 198 offenbart Additive, die die Schmierwirkung von Brennstoffölen verbessern, und die polare Stickstoffverbindungen auf Basis von Alkylaminen oder Alkylammoniumsalzen mit Alkylresten von 8 bis 40 Kohlenstoffatomen enthalten.

[0008] DE-A-15 94 417 offenbart Zusätze zur Verbesserung der Schmierwirkung oleophiler Flüssigkeiten, die Ester aus Glykolen und Dicarbonsäuren mit mindestens 11 Kohlenstoffatomen enthalten.

[0009] EP-A-0 635 558 offenbart Dieselöle mit Schwefelgehalten unter 0,2 Gew.-% und Aromatengehalten unter 30 Gew.-%. Diese Dieselöle werden mit 100 bis 10.000 ppm C₁-C₅-Alkylestern von ungesättigten geradkettigen C₁₂-C₂₂-Fettsäuren, die von Ölsaaten abstammen, additiviert.

[0010] EP-A-0 074 208 offenbart Mittel- und Schwerdestillate, die mit Copolymeren aus Ethylen und oxalkylierten Acrylaten oder Ethylen und Vinylestern gesättigter und ungesättigter Carbonsäuren additiviert sind.

EP-A-0 856 533 offenbart Copolymeren auf Basis von Vinyl ester von Carbonsäuren, vinylaromatischen Kohlenwasserstoffen, hydroxyfunktionellen ungesättigten Monomeren und weiteren polymerisierbaren Monomeren. Die Polymere weisen OH-Zahlen von 110-170 mg KOH/g auf, und haben Molekulargewichte von 1500 - 8000 g/mol. Die Polymere werden jedoch gemäß Offenbarung des Dokuments für die Herstellung von Überzugsmitteln für Lacke verwendet. Eine Verwendung im Zusammenhang mit Brennstoffölen wird nicht offenbart.

[0011] US-3 915 668 offenbart Terpolymere aus Ethylen, 10 - 25 Gew.-% C₁-C₈-Alkylvinylestern und 10 - 30 Gew.-% Dialkylvinylcarbinol und ihre Verwendung zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Roh- und Rückstandsölen. Die Eignung solcher Terpolymere für die Verbesserung der Schmierwirkung von Destillatkraftstoffen wird nicht offenbart.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Additive zu finden, die in weitgehend von Schwefel und aromatischen Verbindungen befreiten Mitteldestillaten zu einer Verbesserung der Schmierwirkung führen. Gleichzeitig sollen diese Additive auch die Kaltfließeigenschaften dieser Mitteldestillate günstig beeinflussen.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, daß öllösliche Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen tragen sowie ethylenisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenwasserstoffgruppen von mindestens 6 C-Atomen, den mit ihnen additivierten Brennstoffölen die geforderten Eigenschaften verleihen.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von öllöslichen Copolymeren, welche

A) 5 bis 80 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen,

- B) 5 bis 95 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen tragen, sowie gegebenenfalls
 C) 0 bis 40 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, Vinylestem, Vinyllethan und Alkenen mit der Maßgabe, daß die unter C) genannten Struktureinheiten von den unter A) und B) genannten Struktureinheiten verschieden sind,

und eine mittlere Molekülmasse Mw von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 10 und 300 mg KOH/g aufweisen, zur Verbesserung der Schmierwirkung und Kaltfließeigenschaften von Mitteldestillaten mit weniger als 0,5 Gew.-% Schwefelgehalt.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mitteldestillat-Brennstofföle mit einem Schwefelgehalt von unter 0,5 Gew.-%, welche Copolymeren der oben definierten Art enthalten.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Copolymer eine OH-Zahl von 20 bis 250, insbesondere 25 bis 200 mg KOH/g auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht Mw von 700 bis 10.000 g/mol auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt der Anteil der Struktureinheiten (A) zwischen 10 und 70 mol-%, insbesondere zwischen 15 und 60 mol-%.

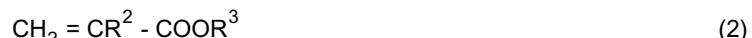
[0017] Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen, die die Comonomere (A) ausmachen, handelt es sich vorzugsweise um Vinylester, Acrylester, Mono- und Diester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, Methacrylester, Alkylvinylether und/oder Alkene, die Hydroxyalkyl-, Hydroxyalkenyl-, Hydroxycycloalkyl- oder Hydroxyarylreste tragen. Diese Reste enthalten wenigstens eine Hydroxylgruppe, die an einer beliebigen Stelle des Restes stehen kann, bevorzugt aber am Kettenende (ω -Stellung) bzw. in para-Stellung bei Ringsystemen steht.

[0018] Bei den Vinylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 1



worin R¹ C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, vorzugsweise C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, speziell C₂-C₆-Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Vinylester umfassen 2-Hydroxyethylvinylester, α -Hydroxypropylvinylester, 3-Hydroxypropylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester sowie Diethylenglykolmonovinylester.

[0019] Bei den Acrylestern handelt es sich vorzugsweise um solche der Formel 2



worin R² Wasserstoff oder Methyl und R³ C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, vorzugsweise C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, speziell C₂-C₆-Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Acrylester umfassen Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisopropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und Glycerinmonoacrylat. Genauso geeignet sind die entsprechenden Ester der Methacrylsäure, sowie Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure mit Diolen.

[0020] Bei den Alkylvinylethern handelt es sich vorzugsweise um Verbindungen der Formel 3



worin R⁴ C₁-C₃₀-Hydroxyalkyl, vorzugsweise C₁-C₁₂-Hydroxyalkyl, speziell C₂-C₆-Hydroxyalkyl sowie die entsprechenden Hydroxyoxalkylreste bedeutet. Geeignete Alkylvinylether umfassen 2-Hydroxyethylvinylether, Hydroxypropylvinylether, Hexandiolmonovinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, Diethylenglykolmonovinylether und Cyclohexandi-methanolmonovinylether.

[0021] Bei den Alkenen handelt es sich vorzugsweise um einfach ungesättigte Hydroxykohlenwasserstoffe mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und speziell 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Geeignete Alkene umfassen Dimethylvinylcarbinol (= 2-Methyl-3-but-en-2-ol), Allyloxypropandiol, 2-Buten-1,4-diol, 1-Buten-3-ol, 3-Buten-1-ol, 2-Buten-1-ol, 1-Penten-3-ol, 1-Penten-4-ol, 2-Methyl-3-but-en-1-ol, 1-Hexen-3-ol, 5-Hexen-1-ol und 7-Octen-1,2-diol.

[0022] Bevorzugte Comonomere (B) sind olefinisch ungesättigte Verbindungen, die Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 6 C-Atomen (unter Ausschluß der zur Polymerisation erforderlichen olefinischen Gruppe) tragen. Diese Kohlenwasserstoffreste können linear, verzweigt, cyclisch und/oder aromatisch sein. Neben Kohlenwasserstoffgruppen können sie auch untergeordnete Mengen weiterer funktioneller Gruppen mit Heteroatomen, wie beispielsweise Nitro-,

Halogen-, Cyano-, Aminogruppen tragen, sofern diese die Öllöslichkeit nicht beeinträchtigen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Monomere aus folgenden Gruppen:

5 B1) Vinylester von Carbonsäuren mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Octylvinylester, 2-Ethylhexylvinylester, Laurinsäurevinylester, Octadecylvinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Neoundecansäurevinylester, Neododecansäurevinylester.

10 B2) (Meth)acrylsäureester mit Alkoholen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Octylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Undecenylacrylat, Dodecylacrylat, Tetradecylacrylat, Hexadecylacrylat, Oleylacrylat, Behenylacrylat sowie die entsprechenden Ester der Methacrylsäure und Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure

15 B3) Alkylvinylether, die mindestens einen C₆-Alkylrest tragen, wie z.B. Octadecylvinylether

20 B4) Olefine und Vinylaromatene mit Kettenlängen von mindestens 6 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen, technische α-Olefinschnitte, wie C₂₀-C₂₄-α-Olefin, C₂₄-C₂₈-α-Olefin, C₃₀₊-α-Olefin, Styrol, α-Methylstyrol, p-Methoxystyrol.

15 [0023] Es können sowohl einzelne Comonomere B als auch Mischungen verschiedener Comonomere der einzelnen und/oder verschiedenen Monomere B1) bis B4) eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Comonomere (B) sind die oben genannten olefinisch ungesättigten Verbindungen der Gruppen B1) bis B4) mit Kohlenwasserstoffresten, die mindestens 8 C-Atome umfassen. Bevorzugt tragen mindestens 10 mol-%, bevorzugt mindestens 25 mol-%, insbesondere mehr als 50 mol-% der Monomere (B) lineare Kohlenwasserstoffreste. Vorzugsweise liegt der Anteil an Comonomeren (B) an den erfundungsgemäßen Polymeren zwischen 30 und 90 mol-%, insbesondere zwischen 40 und 80 mol-%.

20 [0024] Als weitere Comonomere C) können gegebenenfalls bis zu 40 mol-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, Acrylate wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, sowie die entsprechenden Methacrylsäureester, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Hexylvinylester, Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Isobuten, Penten, Hexen, 4-Methylpenten-, Diisobutlen, Norbornen einpolymerisiert werden. Desgleichen können Stickstoff enthaltende Monomere wie z.B.

30 a) Alkylaminoacrylate bzw. -methacrylate, wie z.B. Aminoethylacrylat, Aminopropylacrylat, Amino-n-butylacrylat, N-Methylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylamino-propylacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylate,

35 b) Alkylacrylamide und -methacrylamide, wie z.B. Ethylacrylamid, Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-Propyl-N-methoxyethylacrylamid, N-Acryloylphthalimid, N-Acryloylsuccinimid, N-Methylolacrylamid, sowie die entsprechenden Methacrylamide,

40 c) Vinylamide, wie z.B. N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylsuccinimid,

45 d) Aminoalkylvinylether, wie z.B. Aminopropylvinylether, Diethylaminoethylvinylether, Dimethylaminopropylvinylether,

50 e) Allylamin, N-Allyl-N-methylamin, N-Allyl-N-ethylamin, Diallylamin

55 f) eine Vinylgruppe tragende Heterozyklen, wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, Methylvinylimidazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylimidazol, N-Vinyl-2-piperidon, N-Vinylcaprolactem einpolymerisiert werden.

[0025] Zur Erzielung einer leichteren Handhabbarkeit und besseren Löslichkeit der Additive enthalten vorzugsweise bis zu 20 mol-%, insbesondere bis zu 10 mol-% der Comonomere B) und gegebenenfalls C) verzweigte Alkylketten. Dabei sind auch Oligomere und Polymere niederer Olefine wie z.B. Poly(propylen), Poly(buten) und Poly(isobutlen) geeignet, wobei solche Oligomere mit hohem Anteil an endständigen Doppelbindungen (> 50 mol-%, bevorzugt > 70 mol-%, insbesondere > 75 mol-%) bevorzugt sind.

[0026] Die Schmelzviskositäten der Copolymeren bei 140°C liegen vorzugsweise unterhalb 10.000 mPas, insbesondere zwischen 10 und 2000 mPas und speziell zwischen 15 und 1000 mPas. Öllöslich im Sinne der Erfindung heißt, daß mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 0,1 Gew.-% des Additivs im zu additivierenden Mitteldestillat klar löslich wird.

[0027] Die Copolymerisation der Comonomeren erfolgt nach bekannten diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Polymerisationsverfahren (vgl. hierzu z.B. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5. Auflage, Vol. A21, Seiten 305 bis 413). Geeignet sind die Polymerisation in Lösung, in Suspension, in der Gasphase und die Fällungs- sowie

Massepolymerisation. Bevorzugt sind Masse- und Lösungspolymerisation. Die Reaktion der Comonomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azovertbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperpivalat, 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 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, eingesetzt.

[0028] Die Polymerisation erfolgt in der Regel bei Temperaturen von 40 - 300°C, vorzugsweise bei 80 - 250°C, wobei bei Verwendung von Monomeren und/oder Lösemitteln mit Siedetemperaturen unterhalb der Polymerisationstemperatur zweckmäßig unter Druck gearbeitet wird. Die Polymerisation wird zweckmäßig unter Luftausschluß, z.B. unter Stickstoff durchgeführt, da Sauerstoff die Polymerisation stört. Bei der Wahl des Initiators bzw. des Initiatorsystems ist es zweckmäßig, darauf zu achten, daß die Halbwertzeit des Initiators bzw. Initiatorsystems bei der gewählten Polymerisationstemperatur weniger als 3 Stunden beträgt. Bevorzugt liegt sie zwischen 0,5 Minuten und einer Stunde.

[0029] Das gewünschte Molekulargewicht der Copolymerivate ergibt sich bei gegebener Zusammensetzung des Comonomerengemisches durch Variation der Reaktionsparameter Konzentration und Temperatur. Zur Erzielung niedermolekularer Copolymeren kann weiterhin unter Zusatz von Moderatoren gearbeitet werden. Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Aldehyde, Ketone, Alkohole sowie organische Schwefel-Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan und n-Dodecylmercaptan. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, angewandt.

[0030] Für die Polymerisation geeignete Apparaturen sind z.B. übliche Rührkessel mit beispielsweise Anker-, Blatt-, Impeller- oder Mehrstufenimpuls-Gegenstrom-Rührer und für die kontinuierliche Herstellung Rührkesselkaskaden, Rührreaktoren oder statische Mischer.

[0031] Bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren ist neben der lösemittelfreien Massepolymerisation die Lösungspolymerisation. Sie wird durchgeführt in Lösungsmitteln, in denen die monomeren und die gebildeten Copolymeren löslich sind. Es sind hierfür alle Lösungsmittel geeignet, die diese Vorgabe erfüllen und die mit den Monomeren sowie den gebildeten Copolymeren keine Reaktion eingehen. Beispielsweise sind dies organische, bevorzugt aromatische Lösemittel, wie Cumol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder auch kommerzielle Lösemittelgemische, wie ®Solvent Naphtha, ®Shellsol AB oder ®Solvesso 150, 200.

[0032] Bei der Herstellung können alle Monomere vorgelegt und durch Zugabe eines Radikalkettenstarters und Wärmezufuhr polymerisiert werden.

[0033] Zweckmäßigerweise wird jedoch das Lösungsmittel und gegebenenfalls ein Teil der Monomeren (z.B. ca. 5 - 20 %) vorgelegt und der Rest der Monomeremischung mit dem Initiator und gegebenenfalls Co-Initiator und Regler zudosiert.

[0034] Die Konzentration der zu polymerisierenden Monomeren liegt zwischen 20 und 95 Gew.-%, bevorzugt 50 und 90 Gew.-%.

[0035] Das feste Terpolymer kann durch Ausfällung mit geeigneten Nicht-Lösemitteln, wie Aceton oder Methanol oder durch Verdampfen des Lösungsmittels isoliert werden. Es ist jedoch zweckmäßig, für die Polymerisation ein Lösungsmittel zu wählen, in dem das Polymer direkt erfindungsgemäß eingesetzt werden kann.

[0036] Weiterhin lässt sich die Schmierwirkung von Ölen in erfindungsgemäßer Weise dadurch verbessern, daß man ihnen Copolymeren zusetzt, die durch Oxalkylierung Säuregruppen enthaltender Copolymeren erhalten werden. Dazu geeignete Copolymeren sind beispielsweise solche von Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit den Comonomeren B und gegebenenfalls C. Zur Herstellung eines die Schmierwirkung von Ölen verbessernden Additivs werden diese säuregruppenhaltigen Copolymeren an den Säuregruppen mit C₁- bis C₁₀-Alkylenoxiden oxalkyliert. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Oxalkylierung erfolgt vorzugsweise mit einem Einsatz von 0,5 bis 10 mol, insbesondere 1 bis 5 mol und speziell 1 bis 2 mol Alkylenoxid pro mol Säuregruppe.

[0037] Die erfindungsgemäßen Copolymerivate werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen die 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 - 80 Gew.-%, der Copolymerivate enthalten, zugesetzt. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfractionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol-, ®ISOPAR- und ®Shellsol D-Typen. Weitere geeignete Lösemittel sind öllösliche Ester nativen Ursprungs, wie z.B. Triglyceride von Fettsäuren und Fettsäuremethylester wie Rapsöl- und Sojaölsäuremethylester. Durch die Copolymerivate in ihren Schmier- und/oder Kaltfließeigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% Copolymerat, bezogen auf das Destillat.

[0038] Die erfindungsgemäßen Copolymerivate können weiterhin in Form von Mischungen verwendet werden, die

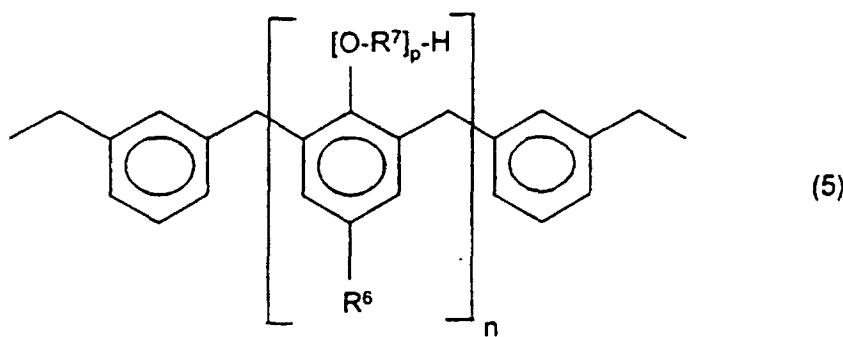
aus Copolymeren der beanspruchten Art, jedoch unterschiedlicher qualitativer und/oder quantitativer Zusammensetzung und/oder unterschiedlicher (bei 140°C gemessener) Viskosität bestehen. Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Copolymeren kann über einen weiten Bereich variiert werden und z.B. 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10 betragen. Auf diesem Wege lassen sich die Additive gezielt individuellen Anforderungen anpassen.

[0039] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Copolymerate auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließeigenschaften und/oder Schmierwirkung von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerate oder Terpolymerate des Ethylen, polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren), Kammpolymerate, Alkylphenol-Aldehydharze sowie öllösliche Amphiphile.

[0040] So haben sich Mischungen der Terpolymerate mit Copolymeraten hervorragend bewährt, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäß hergestellten Terpolymerate in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/ Neondonansäurevinylester-Terpolymeraten oder Ethylen/Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymeraten zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen oder Mineralöldestillaten ein. Die Terpolymerate der Neondonansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung. Weitere bevorzugte Copolymerate enthalten neben Ethylen und 10 bis 35 Gew.-% Vinylestern noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin wie Diisobutylene, 4-Methylpenten oder Norbomen. Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäß hergestellten Terpolymerate mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymeraten bzw. den Terpolymeraten aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neondonan- bzw. der Neodecansäure beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10.

[0041] Zur Verwendung als Fließverbesserer und/oder Lubricity-Additiv können die erfindungsgemäßen Copolymerate ferner in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Diese Additive reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, daß die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispersiert bleiben. Weiterhin verstärken sie die Schmierwirkung der erfindungsgemäßen Copolymerate. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langketiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymerate des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobislactonen mit Aminen (vgl. EP 0 413 279 B1) und nach EP 0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niederer ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Aldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

[0042] So können die erfindungsgemäßen Copolymerate in Mischung mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel 5



worin R⁶ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, R⁷ für Ethenoxy- und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht.

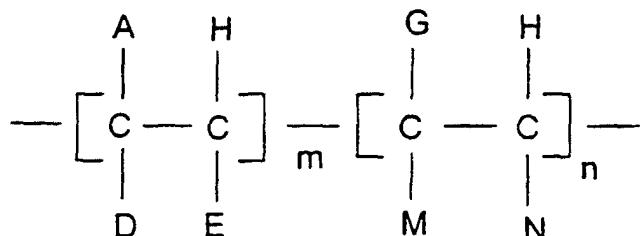
[0043] Schließlich werden in einer weiteren bewährten Variante der Erfindung die erfindungsgemäßen Copolymerate zusammen mit Kammpolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymerate, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens

10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comblike Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammpolymer sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymeren (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymeren aus einem C₆- bis C₂₄- α -Olefin und einem N-C₆- bis C₂₂-Alkylmaleinsäureimide (vgl. EP 0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, Polymeren und Copolymeren von α -Olefinen und veresterte Copolymeren von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

5 [0044] Kammpolymeren können beispielsweise durch die Formel

10

15



20

beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
- D H, CH₃, A oder R;
- E H oder A;
- G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
- M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
- N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
- R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
- R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
- m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
- n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

35 [0045] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisate mit Parafindispersatoren, Harzen bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

30 [0046] Zur Optimierung der Schmierwirkung können die erfindungsgemäß Copolymeren in Mischung mit weiteren Lubricity-Additiven eingesetzt werden. Als Lubricity-Additive haben sich vorzugsweise Fettalkohole, Fettsäuren und Dimerfettsäuren sowie deren Ester und Partialester mit Glykolen (gemäß DE-A-15 94 417), Polyolen wie Glycerin (gemäß EP-A-0 680 506, EP-A-0 739 970) oder Hydroxyaminen (gemäß EP-A-0 802 961) bewährt.

40 [0047] Die erfindungsgemäß Copolymeren sind geeignet, die Schmiereigenschaften und Kälteeigenschaften von tierischen, pflanzlichen oder mineralischen Ölen zu verbessern. Sie sind für die Verwendung in Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate 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. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß Copolymeren in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 0,5 Gew.-% Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 500 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polycyclischen und polaren Verbindungen enthalten, die ihnen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Die erfindungsgemäß Copolymeren werden weiterhin vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95 %-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Sie können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

45 [0048] Die Polymerisate können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktterniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamminhibitoren, Dehazem und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points. Die Wirksamkeit der erfindungsgemäß Copolymeren als Lubricity-Additive und Kaltfließverbesserer wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0049] Es wurden verschiedene Copolymeren in Lösungspolymerisationen unter radikalischer Initiierung durch organische Peroxide hergestellt. Als Lösemittel wurden hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffgemische bzw. die auch als Comonomere eingesetzten α -Olefine verwendet.

Die Bestimmung der hydroxyfunktionellen Comonomere erfolgt durch Bestimmung der OH-Zahl durch Umsetzung des Polymers mit überschüssigem Acetanhydrid und anschließender Titration der gebildeten Essigsäure mit KOH.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgt gemäß ISO 3219 (B) mit einem Rotationsviskosimeter (Haake RV 20) mit Platte-Kegel-Meßsystem bei 140 °C. Bei der Charakterisierung der eingesetzten Additive beziehen sich die Prozentangaben auf Mol-%. Talgfettalkohol und Behenylalkohol sind Fettalkoholmischungen natürlichen Ursprungs und bestehen hauptsächlich aus C_{16/18}-OH bzw. C_{18/20/22}-OH. Alle Additive werden zur Verbesserung der Handhabbarkeit als 50%ige Lösungen in Solvent Naphtha bzw. Kerosin eingesetzt.

Tabelle 1:

Charakterisierung der eingesetzten Additive A				
Additiv	Monomer A	Monomer(e) B	V ₁₄₀ [mPas]	OH-Zahl
A1	24 % Hydroxyethylmethacrylat	39 % Octadecen 37% Neodecansäurevinylester	54	67
A2	23 % Hydroxyethylmethacrylat	41 % Octadecen 36 % Neodecansäurevinylester	37	62
A3	33 % Hydroxyethylmethacrylat	67 % Octadecylacrylat	47	71
A4	19 % Hydroxyethylmethacrylat	81 % Neodecansäurevinylester	35	58
A5	48 % Hydroxyethylmethacrylat	52 % Octadecylacrylat	43	116
A6	55 % Hydroxyethylmethacrylat	45 % Octadecen	75	198
A7	38 % Hydroxyethylmethacrylat	62 % Oleylacrylat	70	86
A8	28 % Allyloxypropandiol	72 % Octadecylacrylat	24	116
A9	12 % Ethylenglykol monovinylether	73 % Octadecylacrylat 15 % Vinylacetat	82	25
A10	25 % Hydroxybutylmonovinylether	75 % Octadecylvinylether	54	70
A11	37 % Hydroxypropylacrylat	63 % Talgfettalkylacrylat	37	82
A12	41 % Hydroxyethylmethacrylat	59 % Behenylacrylat	115	90
A13	20% Dimethylinylcarbinol	71 % Hexadecen 9 % Poly(isobutylene) mit Mw 1000	69	42

Tabelle 2:

Charakterisierung der Testöle:		
Die Bestimmung der Siedekenndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.		
	Testöl 1	Testöl 2
Siedebeginn [°C]	182	173
20 % [°C]	202	221
30 % [°C]	208	234
90 % [°C]	286	329
95 % [°C]	302	353
Cloud Point [°C]	-29	-8,4
CFPP [°C]	-32	-12

Tabelle 2: (fortgesetzt)

5	Charakterisierung der Testöle: Die Bestimmung der Siedekenndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.		
			Testöl 2
10	S-Gehalt [ppm]	3	267
	Dichte [g/cm ³]	0,819	0,836
	Wearscar [µm]	609	576

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

15 [0050] Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments an additivierten Ölen bei 60 °C durchgeführt. Der High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) ist beschrieben in D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, No.2, p.217, 1986. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient und Wear Scar angegeben. Ein niedriger Reibungskoeffizient und ein niedriger Wear Scar zeigen eine gute Schmierwirkung.

Tabelle 3:

Wear Scar in Testöl 1				
Beispiel	Additiv	Wear Scar	Film	Friction
B1	250 ppm A1	309 µm	87 %	0,16
B2	250 ppm A2	312 µm	80 %	0,17
B3	500 ppm A3	242 µm	89 %	0,15
B4	500 ppm A4	438 µm	57 %	0,23
B5	250 ppm A5	260 µm	89 %	0,16
B6	200 ppm A6	236 µm	88 %	0,15
B7	150 ppm A6	431 µm	49 %	0,22
B8	200 ppm A7	334 µm	76 %	0,17
B9	250 ppm A8	298 µm	87 %	0,16
B10	400 ppm A9	321 µm	78 %	0,19
B11	200 ppm A10	275 µm	90 %	0,15
B12	400 ppm A11	340 µm	74 %	0,19
B13	250 ppm A12	263 µm	90 %	0,15
B14	400 ppm A13	361 µm	70 %	0,16

Paraffindispersierung in Mitteldestillaten

45 [0051] Für die folgenden Versuche wurde ein deutscher Winterdieselkraftstoff (Testöl 2) verwendet. Das Mitteldestillat wurde bei Raumtemperatur mit 200 ppm einer 57 %igen Dispersion eines handelsüblichen Fließverbesserers (Ethyl-Vinylacetat-Copolymer mit 31 Gew.-% Vinylacetat und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 170 mPas) sowie den in Tabelle 4 angegebenen Mengen der auf 60°C temperierten Additive versetzt, 15 Minuten unter gelegentlichem Schütteln auf 40°C erwärmt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von dem so additivierten Mitteldestillat wurde gemäß EN 116 der CFPP-Wert bestimmt.

[0052] Die additivierten Proben wurden in 200 ml-Meßzylindern in einem Kälteschrank mit -2°C/Stunde auf -13 C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Anschließend wurden visuell Volumen und Aussehen sowohl des Sediments (Paraffinphase) wie auch der darüber stehenden Ölphase bestimmt und beurteilt. Eine geringe Sedimentmenge und eine trübe Ölphase zeigen eine gute Paraffindispersierung.

Zusätzlich wurden die unteren 20 Vol.-% isoliert und der Cloud Point bestimmt. Eine nur geringe Abweichung des Cloud Points der unteren Phase (CP_{KS}) vom Blindwert des Öls zeigt eine gute Paraffindispersierung.

Tabelle 4:

Dispergierwirkung in Testöl 2				
Additiv	CFPP	CP _{KS}	ΔCP	optische Beurteilung
—	-22	+3,8	12,2	klar; 12 % Sediment
150 ppm A3	-27	-6,5	1,9	trüb, kein Sediment
100 ppm A5	-28	-4,8	3,6	trüb, 25 % Sediment

10 Liste der verwendeten Handelsbezeichnungen

[0053]

- 15 Solvent Naphtha ®Shellsol AB aromatische Lösemittelgemische mit Siedebereich 180 bis 210°C
 ®Solvesso 150
 ®Solvesso 200 aromatisches Lösemittelgemisch mit Siedebereich 230 bis 287°C
 ®Exxsol Dearomatisierte Lösemittel in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®Exxsol D60: 187 bis 215°C
 20 ®ISOPAR (Exxon) isoparaffinische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen, beispielsweise ®ISOPAR L: 190 bis 210°C
 ®Shellsol D hauptsächlich aliphatische Lösemittelgemische in verschiedenen Siedebereichen

25 Patentansprüche

1. Verwendung von öllöslichen Copolymeren welche

- 30 A) 5 bis 80 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche mindestens eine freie Hydroxylgruppe aufweisen,
 B) 5 bis 95 mol-% Struktureinheiten, die sich von olefinisch ungesättigten Verbindungen ableiten, welche einen Kohlenwasserstoffrest mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen tragen, sowie gegebenenfalls
 C) 0 bis 40 mol-% weiterer Struktureinheiten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Acrylaten, 35 Vinyl estern, Vinyllethan und Alkenen mit der Maßgabe, daß die unter C) genannten Struktureinheiten von den unter A) und B) genannten Struktureinheiten verschieden sind,

und eine mittlere Molekulmasse Mw von 500 bis 100.000 g/mol und eine OH-Zahl zwischen 10 und 300 mg KOH/g aufweisen, zur Verbesserung der Schmierwirkung und Kaltfließeigenschaften von Mitteldestillaten mit weniger als 0,5 Gew.-% Schwefelgehalt.

- 40 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei das Copolymer eine OH-Zahl von 20 bis 250 mg KOH/g aufweist.
 3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei das Copolymer ein mittleres Molekulargewicht Mw von 700 bis 10.000 g/mol aufweist.
 45 4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Anteil der Struktureinheiten (A) zwischen 10 und 70 mol-%, insbesondere zwischen 15 und 60 mol-% liegt.
 5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Anteil der Comonomeren (B) an den erfindungsgemäßen Polymeren zwischen 30 und 90 mol-%, insbesondere zwischen 40 und 80 mol-% liegt.
 6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei bis zu 20 mol-%, insbesondere bis zu 10 mol-% der Comonomere B) und gegebenenfalls C) verzweigte Alkylketten enthalten.
 55 7. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Schmelzviskositäten der Copolymeren bei 140°C zwischen 10 und 1000 mPas liegen.

8. Mitteldestillat-Brennstofföle mit einem Schwefelgehalt von unter 0,5 Gew.-%, welche Copolymeren der in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 definierten Art enthalten.

5 **Claims**

1. The use of oil-soluble copolymers which comprise

A) from 5 to 80 mol-% of structural units derived from olefinically unsaturated compounds containing at least one free hydroxyl group,
 10 B) from 5 to 95 mol-% of structural units derived from olefinically unsaturated compounds carrying a hydrocarbon radical having at least 6 carbon atoms, and, if desired,
 C) from 0 to 40 mol-% of further structural units selected from the group consisting of acrylic acid, acrylates,
 15 vinyl esters, vinylethane and alkenes, with the proviso that the structural units mentioned under C) are different from the structural units mentioned under A) and B),

and have a mean molecular weight Mw of from 500 to 100,000 g/mol and an OH number of from 10 to 300 mg of KOH/g, for improving the lubricity and cold-flow properties of middle distillates having a sulfur content of less than 0.5% by weight.

- 20 2. The use as claimed in claim 1, where the copolymer has an OH number of from 20 to 250 mg of KOH/g.
3. The use as claimed in claim 1 and/or 2, where the copolymer has a mean molecular weight Mw of from 700 to 10,000 g/mol.
- 25 4. The use as claimed in one or more of claims 1 to 3, where the proportion of the structural units (A) is from 10 to 70 mol-%, in particular from 15 to 60 mol-%.
5. The use as claimed in one or more of claims 1 to 4, where the proportion of the comonomers (B) in the polymers according to the invention is from 30 to 90 mol-%, in particular from 40 to 80 mol-%.
- 30 6. The use as claimed in one or more of claims 1 to 5, where up to 20 mol-%, in particular up to 10 mol-%, of the comonomers B) and, if used, C), contain branched alkyl chains.
- 35 7. The use as claimed in one or more of claims 1 to 6, where the melt viscosities of the copolymers at 140°C are from 10 to 1000 mPas.
8. A middle distillate fuel oil having a sulfur content of below 0.5% by weight which contains copolymers of the type defined in one or more of claims 1 to 7.

40 **Revendications**

1. Utilisation de copolymères solubles dans une huile, qui comportent

A) de 5 à 80 % en moles de motifs structuraux qui dérivent de composés à insaturation oléfinique, qui comportent au moins un groupe hydroxyle libre,
 45 B) de 5 à 95 % en moles de motifs structuraux qui dérivent de composés à insaturation oléfinique, qui portent un résidu carboné ayant au moins 6 atomes de carbone, et éventuellement
 C) de 0 à 40 % en moles d'autres motifs structuraux choisis dans l'ensemble comprenant l'acide acrylique, les acrylates, les esters vinyliques, le vinyléthane et les alcènes, à la condition que les motifs structuraux mentionnés en C) soient différents des motifs structuraux mentionnés en A) et en B),

55 et qui ont une masse moléculaire moyenne Mw de 500 à 100 000 g/mole et un indice d'hydroxyle de 10 à 300 mg KOH/g, pour améliorer l'effet lubrifiant et les propriétés d'écoulement à froid de distillats moyens contenant moins de 0,5 % en poids de soufre.

2. Utilisation selon la revendication 1, pour laquelle le copolymère a un indice d'hydroxyle de 20 à 250 mg KOH/g.

3. Utilisation selon la revendication 1 et/ou 2, pour laquelle le copolymère a une masse moléculaire moyenne Mw de 700 à 10 000 g/mole.

5 4. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, pour laquelle la proportion des motifs structuraux (A) est comprise entre 10 et 70 % en moles, en particulier entre 15 et 60 % en moles.

10 5. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, pour laquelle la proportion des comonomères (B), par rapport aux polymères selon l'invention, est comprise entre 30 et 90 % en moles, en particulier entre 40 et 80 % en moles.

15 6. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, pour laquelle jusqu'à 20 % en moles, en particulier jusqu'à 10 % en moles des comonomères B) et éventuellement C) contiennent des chaînes alkyle ramifiées.

7. Utilisation selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, pour laquelle les viscosités à l'état fondu des copolymères à 140°C est comprise entre 10 et 1000 mPa.s.

15 8. Huiles combustibles à base d'un distillat moyen, ayant une teneur en soufre inférieure à 0,5 % en poids, qui contiennent des copolymères du type défini dans une ou plusieurs des revendications 1 à 7.

20

25

30

35

40

45

50

55