

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 715 027 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**25.10.2006 Patentblatt 2006/43**

(51) Int Cl.:  
**C10L 1/18** <sup>(2006.01)</sup> **C08L 23/08** <sup>(2006.01)</sup>  
**C08F 220/16** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **05008420.1**

(22) Anmeldetag: **18.04.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA HR LV MK YU**

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Ahlers, Wolfgang, Dr.  
67245 Lamsheim (DE)**

- **Posselt, Dietmar, Dr.  
69120 Heidelberg (DE)**
- **Mähling, Frank-Olaf, Dr.  
68165 Mannheim (DE)**
- **Pfeiffer, Thomas, Dr.  
67459 Böhl-Iggelheim (DE)**

(74) Vertreter: **Reitstötter - Kinzebach  
Ludwigsplatz 4  
67059 Ludwigshafen (DE)**

### (54) **Turbinenkraftstoffzusammensetzungen mit verbesserten Kälteeigenschaften**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren, die ein  $\alpha$ -Olefin, einen Alkenylester einer Carbonsäure und einen Ester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthalten, als Additiv für Turbinenkraftstoffe und insbesondere als Kaltfließverbesserer für Turbinenkraftstoffe; die mit diesen Polymeren additvierten Turbinenkraftstoffe; sowie Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.

**EP 1 715 027 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren, die ein  $\alpha$ -Olefin, einen Alkenylester einer Carbonsäure und einen Ester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthalten, als Additiv für Turbinenkraftstoffe und insbesondere als Kaltfließverbesserer für Turbinenkraftstoffe; die mit diesen Polymeren additivierten Turbinenkraftstoffe; sowie Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.

## Stand der Technik

**[0002]** Turbinenkraftstoffe, die auch als Flugturbinenkraftstoffe, Düsenkraftstoffe, Jet Fuel, Aviation Fuel oder Turbo Fuel bezeichnet werden, müssen aufgrund ihres Einsatzes in der Luftfahrt und der damit verbundenen Temperaturbedingungen hohen Anforderungen an ihre Kälteeigenschaften genügen. So muss der Gefrierpunkt des Turbinenkraftstoffs so niedrig sein, dass der Kraftstofffluss bei den in großen Höhen vorherrschenden Temperaturbedingungen nicht beeinträchtigt wird und außerdem Kraftstofffilter problemlos passiert werden. Als Gefrierpunkt wird bei Turbinenkraftstoffen diejenige Temperatur bezeichnet, bei der zuvor durch Abkühlung gebildete und präzipitierte Kohlenwasserstoffkristalle sich vollständig wieder auflösen. Je nach Einsatzgebiet darf in der zivilen und militärischen Luftfahrt der Gefrierpunkt  $-40^\circ\text{C}$  oder etwa  $-50^\circ\text{C}$  nicht überschreiten. Wird der Gefrierpunkt unterschritten, so kristallisieren länger-kettige Paraffine aus und bilden große, plättchenförmige Wackskristalle. Diese Wackskristalle besitzen eine schwammartige Struktur und führen zu einem Einschluss anderer Kraftstoffbestandteile in den Kristallverbund. Das Auftreten dieser Kristalle führt dazu, dass der Kraftstoff kleine Öffnungen und Filter nur noch langsam passieren kann. Außerdem nimmt die Viskosität des Kraftstoffs zu, wodurch der Kraftstofffluss verschlechtert wird. Bei Temperaturen unterhalb des Pour Points (PP) findet schließlich kein Fluss des Kraftstoffs mehr statt.

**[0003]** Zur Zeit wird der Gefrierpunkt von Turbinenkraftstoffen vor allem durch destillative Maßnahmen in den Raffinerien eingestellt, beispielsweise durch die Verringerung des Anteils an Schwersiederfraktionen, die auch Wackskfraktionen umfassen. Nachteilig ist hierbei jedoch die dadurch bedingte Verteuerung des Turbinenkraftstoffs.

**[0004]** Chemische Maßnahmen zur Gefrierpunktniedrigung sind auch bekannt. So beschreibt die EP-A-1357168 eine Turbinenkraftstoffzusammensetzung, die neben einem Turbinenkraftstoff wenigstens eins der folgenden Additive enthält: Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem ungesättigten Ester, der ausgewählt ist unter Vinylestern mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen, Alkyl(meth)acrylaten, Dialkyfumaraten und Dialkylmaleaten; Ethylen/Alken-Copolymere; Ethylen/Vinylacetat-Copolymere mit weniger als 15 Mol-% Vinylacetat; Nukleatoren; Wachse; Alkylphenol/Formaldehyd-Kondensate; Kammopolymere; und organische Stickstoffverbindungen. Diese Additive sollen bewirken, dass damit additivierte Turbinenkraftstoffe auch unterhalb des in ihrer Spezifikation angegebenen Gefrierpunkts fließfähig bleiben.

**[0005]** Die WO 01/62874 beschreibt eine Zusammensetzung, die neben einem Turbinenkraftstoff Additive enthält, die ausgewählt sind unter den Reaktionsprodukten von Alkanolaminen mit langkettig substituierten Acylierungsmitteln; Phenol/Aldehyd-Kondensaten; speziellen aromatischen Systemen; und Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren. Diese Additive sollen den Gefrierpunkt des damit additivierten Turbinenkraftstoffs senken.

**[0006]** Es besteht weiterhin ein Bedarf an Additiven, welche die Kälteeigenschaften von Turbinenkraftstoffen weiter verbessern.

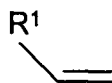
## Kurze Beschreibung der Erfindung

**[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dementsprechend, neue derartige Additive bereitzustellen.

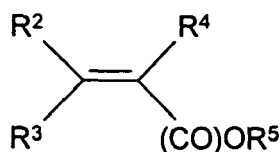
**[0008]** Überraschenderweise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch die unerwartete Beobachtung, dass Polymere, die ein  $\alpha$ -Olefin, einen Carbonsäurealkenylester und einen Ester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthalten, die Kälteeigenschaften, insbesondere die Kaltfließ-eigenschaften, von Turbinenkraftstoffen verbessern und außerdem eine bessere Performance als die im Stand der Technik beschriebenen Ethylen/Vinylacetat-Copolymere besitzen.

**[0009]** Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft dementsprechend die Verwendung eines Polymers, das ein  $\alpha$ -Olefin, einen Alkenylester einer Carbonsäure und einen Ester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält, als Additiv für Turbinenkraftstoffe. Insbesondere werden solche Polymere eingesetzt, welche den Alkenylester und den Ester der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polymer um ein Terpolymer, das im Wesentlichen aus den drei vorgenannten Monomeren aufgebaut ist.

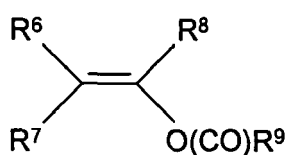
Bevorzugt verwendet man Polymere, die aus Monomeren umfassend die Monomere M1, M2 und M3 aufgebaut sind, wobei M1, M2 und M3 die folgenden allgemeinen Formeln besitzen



M1



M2



M3

worin

$\text{R}^1$  für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -Hydrocarbyl steht;

$\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl stehen;

$\text{R}^5$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Hydrocarbyl steht;

$\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8$  unabhängig voneinander für H oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl stehen; und

$\text{R}^9$  für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{19}$ -Hydrocarbyl steht.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0010]** Werden keine anderen Angaben gemacht, so gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung folgende allgemeine Definitionen:

$\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl oder Alkynyl. Insbesondere steht  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -Hydrocarbyl für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl, deren Konstitutionsisomere, höheren Homologen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

**[0011]** Analoges gilt für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Hydrocarbylreste, d.h. es handelt sich um einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl oder Alkynyl. Insbesondere steht  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Hydrocarbyl für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl und deren Konstitutionsisomere.

**[0012]**  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{19}$ -Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 19 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl oder Alkynyl. Insbesondere steht

$C_1$ - $C_{19}$ -Hydrocarbyl für  $C_1$ - $C_{19}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und deren Konstitutionsisomere.

**[0013]**  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl oder Alkynyl. Insbesondere steht  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydrocarbyl für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl und deren Konstitutionsisomere.

**[0014]**  $C_1$ - $C_4$ -Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl oder Alkynyl. Insbesondere steht  $C_1$ - $C_4$ -Hydrocarbyl für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl.

**[0015]**  $C_1$ - $C_9$ -Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl und Neononyl und deren Konstitutionsisomere.

**[0016]**  $C_1$ - $C_{19}$ -Alkyl steht darüber hinaus beispielsweise für Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und deren Konstitutionsisomere.

**[0017]** Die Hydrocarbylreste, z.B. die Alkylreste, können unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise OH,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $NR^{11}R^{12}$  ( $R^{11}$  und  $R^{12}$  stehen unabhängig voneinander für H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl) oder Carbonyl ( $COR^{11}$ ). Vorzugsweise sind sie jedoch unsubstituiert.

**[0018]**  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy ist ein über ein Sauerstoffatom gebundener  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest. Beispiele hierfür sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Butoxy, Isobutoxy und tert-Butoxy.

**[0019]**  $C_1$ - $C_4$ -Alkanol steht für einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest, der durch 1 bis 3 Hydroxygruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituiert ist.  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanol steht für einen  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, der durch 1 bis 6 Hydroxygruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituiert ist.  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkanol steht für einen  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylrest, der durch 1 bis 6 Hydroxygruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituiert ist.  $C_1$ - $C_{40}$ -Alkanol steht für einen  $C_1$ - $C_{40}$ -Alkylrest, der durch 1 bis 6 Hydroxygruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen substituiert ist. Beispiele für  $C_1$ - $C_4$ -Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Ethylenglycol, Propylenglycol und Glycerin.

**[0020]**  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanol steht darüber hinaus beispielsweise für Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, deren Konstitutionsisomere, außerdem für Erythritol, Pentaerythritol und Sorbitol.

**[0021]**  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkanol steht darüber hinaus beispielsweise für Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol und Eicosanol sowie deren Konstitutionsisomere.

#### a) Erfindungsgemäß verwendete Polymere

**[0022]** In den erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren können die Monomeren M1, M2 und M3 in folgenden molaren Anteilen ( $Mx/(M1+M2+M3)$ ) im Polymer enthalten sein:

M1: 0,60 bis 0,98, vorzugsweise 0,7 bis 0,95, insbesondere 0,8 bis 0,9;

M2: 0,01 bis 0,20, vorzugsweise 0,015 bis 0,17, insbesondere 0,02 bis 0,16;

M3: 0,01 bis 0,20, vorzugsweise 0,02 bis 0,15, insbesondere 0,03 bis 0,1, speziell 0,03 bis 0,09.

**[0023]** Bei den Monomeren M1 handelt es sich vorzugsweise um Monoalkene mit terminaler Doppelbindung, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, deren Konstitutionsisomere sowie die höheren einfach ungesättigten Homologen mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen.

**[0024]** In den Monomeren M1 steht  $R^1$  vorzugsweise für H oder  $C_1$ - $C_{20}$ -Hydrocarbyl, besonders bevorzugt für H oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Hydrocarbyl und stärker bevorzugt für H oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydrocarbyl. Vorzugsweise steht Hydrocarbyl dabei für Alkyl. Insbesondere steht  $R^1$  für H, Methyl oder Ethyl. Dementsprechend handelt es sich bei Monomer M1 insbesondere um Ethylen, Propylen oder 1-Buten. Speziell steht  $R^1$  für H, d.h. M1 steht speziell für Ethylen.

**[0025]** Im Monomer M2 stehen die Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  vorzugsweise für H oder Methyl. Besonders bevorzugt stehen zwei der Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für H und der andere Rest steht für H oder Methyl. Insbesondere stehen alle drei Reste  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  für H.

**[0026]** Dementsprechend handelt es sich beim Monomer M2 vorzugsweise um die Ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren, die ausgewählt sind unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure, besonders bevorzugt unter Acrylsäure und Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure.

**[0027]** Als Beispiele für dergleichen bevorzugte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäureester M2 sind zu nennen: Acrylsäureester von  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkanolen, wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäurepropylester, Acrylsäureisopropylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäureisobutylester, Acrylsäure-tert-butylester, Acrylsäure-n-pentylester, Acryl-

säureneopentylester, Acrylsäurehexylester, Acrylsäureheptylester, Acrylsäureoctylester, Acrylsäureneooctylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester, Acrylsäurenonylester, Acrylsäurenononylester, Acrylsäuredecylester, Acrylsäureneodecylester, Acrylsäurelaurylester, Acrylsäurepalmitylester und Acrylsäurestearylester; außerdem die entsprechenden Methacrylsäure-, Crotonsäure- und Isocrotonsäureester, wobei die Acrylate (Acrylsäureester) bevorzugt sind.

**[0028]** R<sup>5</sup> steht für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Hydrocarbyl, vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Hydrocarbyl, besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydrocarbyl und stärker bevorzugt für C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Hydrocarbyl. Hydrocarbyl steht dabei bevorzugt für Alkyl. Insbesondere steht R<sup>5</sup> für n-Butyl, 2-Ethylhexyl oder Lauryl, wobei n-Butyl und 2-Ethylhexyl und speziell 2-Ethylhexyl noch stärker bevorzugt sind.

**[0029]** Bevorzugt ist das Monomer M2 unter Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-2-ethylhexylester und Acrylsäurelaurylester und besonders bevorzugt unter Acrylsäure-n-butylester und Acrylsäure-2-ethylhexylester ausgewählt. Insbesondere handelt es sich um Acrylsäure-2-ethylhexylester.

**[0030]** Beim Monomeren M3 handelt es sich um den Alkenylester, z.B. um den Vinyl- oder Propenylester, einer aliphatischen Carbonsäure, die ungesättigt oder vorzugsweise gesättigt sein kann.

**[0031]** Beispiele für die Alkenylester, insbesondere für die Vinyl- oder Propenylester einer aliphatischen Carbonsäure, die ungesättigt oder vorzugsweise gesättigt sein kann, sind die Vinyl- oder Propenylester von aliphatischen C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Neopentansäure, Capronsäure, (Onanthssäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, 2-Ethylhexansäure, Versatinsäuren (Versatic™ acid), insbesondere Neononansäure und Neodecansäure (z.B. VeoVa™ = Vinylester von Versatinsäure), Caprinsäure, Neoundecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure und Arachinsäure. Bevorzugt sind die Vinylester der genannten Carbonsäuren.

**[0032]** Im Monomer M3 stehen R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander vorzugsweise für H oder Methyl und besonders bevorzugt für H.

**[0033]** R<sup>9</sup> steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Hydrocarbyl. Hydrocarbyl steht dabei bevorzugt für Alkyl. Besonders bevorzugt steht R<sup>9</sup> für Ethyl oder Methyl und insbesondere für Methyl.

**[0034]** Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Monomer M3 um Vinylacetat.

**[0035]** Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere sind vorzugsweise im wesentlichen aus den oben definierten Monomeren M1, M2 und M3 aufgebaut. Herstellungsbedingt können gegebenenfalls geringe Anteile einer als Regler (Ketten-Terminator) eingesetzten Verbindung enthalten sein.

**[0036]** Die erfindungsgemäßen Polymere weisen außerdem ein zahlenmittleres Molekulargewicht M<sub>n</sub> im Bereich von etwa 1000 bis 20000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10000, insbesondere von 1500 bis 6000 und speziell von 1500 bis 5000 auf.

**[0037]** Die Polymere können auch ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> von 1000 bis 30000, insbesondere 2000 bis 20000 und/oder ein M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>-Verhältnis von 1,5 bis 5,0, vorzugsweise von 1,8 bis 4,0 und insbesondere von 1,9 bis 3,5 aufweisen.

**[0038]** Die Viskosität derartiger Polymere (bestimmt nach Ubbelohde DIN 51562) liegt bei etwa 5 bis 25000 mm<sup>2</sup>/s, vorzugsweise etwa 10 bis 1000 mm<sup>2</sup>/s, insbesondere etwa 50 bis 700 mm<sup>2</sup>/s, jeweils bei einer Temperatur von etwa 120 °C.

**[0039]** Bevorzugt verwendete Polymere sind ausgewählt unter Ethylen / Acrylsäure-n-butylester / Vinylacetat-Polymeren, Ethylen / Acrylsäure-2-ethylhexylester / Vinylacetat-Polymeren und Ethylen / Acrylsäurelaurylester / Vinylacetat-Polymeren, wobei die beiden zuerst genannten Polymere besonders bevorzugt sind. Insbesondere verwendet man Ethylen / Acrylsäure-2-ethylhexylester / Vinylacetat-Polymere.

**[0040]** Bezogen auf ein Polymer aus Ethylen, Acrylsäure-2-ethylhexylester (AEH) und Vinylacetat (VAC) beträgt der Gewichtsanteil der Monomere:

AEH: 4 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 62 Gew.-%, insbesondere etwa 7 bis 45 Gew.-%

VAC: 1 - 42 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis 25 Gew.-%, speziell 1 bis 20 Gew.-%

Die Differenz zu 100 Gew.-% entspricht dem Anteil an Ethylen.

**[0041]** Vorzugsweise werden die Polymere als Kaltfließverbesserer verwendet. Besonders bevorzugt werden sie zur Erniedrigung des Stockpunkts (pour point; PP) des damit additvierten Turbinenkraftstoffs eingesetzt.

**[0042]** Die oben beschriebenen Polymere werden alleine oder in Kombination mit anderen derartigen Polymeren in Mengen eingesetzt, die ausreichen, um eine Wirkung auf die Kälteeigenschaften, insbesondere auf das Kaltfließverhalten des damit additvierten Turbinenkraftstoffs zu zeigen.

**[0043]** Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere können auch in Kombination mit weiteren herkömmlichen Kaltfließverbesserern und /oder weiteren Turbinenkraftstoffadditiven verwendet werden.

## b) Herstellung der Polymere

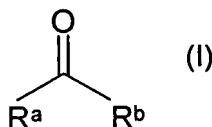
**[0044]** Die erfindungsgemäßen Polymere werden nach an sich bekannten Verfahren hergestellt. Vorzugsweise werden sie durch radikalische Polymerisation, insbesondere Hochdruckpolymerisation, der Monomere M1, M2 und M3 hergestellt. Solche Verfahren zur direkten radikalischen Hochdruck-Copolymerisation ungesättigter Verbindungen sind aus dem Stand der Technik bekannt (vgl. z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage, Stichwort: Waxes, Bd. A 28, S. 146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996; außerdem US 3,627,838; DE-A 2515805; DE-A 3141507; EP-A 0007590).

**[0045]** Die durch das Polymerisationsverfahren erhältlichen erfindungsgemäßen Copolymere sind vorzugsweise im wesentlichen aus den oben definierten Monomeren M1, M2 und M3 aufgebaut. Herstellungsbedingt können gegebenenfalls geringe Anteile einer als Regler (Ketten-Terminator) eingesetzten Verbindung enthalten sein.

**[0046]** Die Herstellung der Polymere erfolgt bevorzugt in gerührten Hochdruckautoklaven oder in Hochdruckrohrreaktoren oder Kombinationen aus beiden. Bei ihnen verhält sich überwiegend das Verhältnis Länge/Durchmesser in Bereichen von 5:1 bis 30:1, bevorzugt 10:1 bis 20:1.

**[0047]** Geeignete Druckbedingungen für die Polymerisation sind 1000 bis 3000 bar, bevorzugt 1500 bis 2000 bar. Die Reaktionstemperaturen liegen z.B. im Bereich von 160 bis 320 °C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 °C.

**[0048]** Als Regler zur Einstellung des Molekulargewichts der Copolymere verwendet man beispielsweise einen aliphatischen Aldehyd oder ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel I



oder Mischungen derselben.

**[0049]** Dabei sind die Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden und ausgewählt unter

- Wasserstoff;
- C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, sec-Pentyl, Neopentyl, 1,2-Dimethylpropyl, Isoamyl, n-Hexyl, Isohexyl, sec-Hexyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl und tert-Butyl;
- C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

**[0050]** Die Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> können auch miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden sein. So können R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> beispielsweise gemeinsam folgende Alkylengruppen bilden: -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)- oder -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-.

**[0051]** Die Verwendung von Propionaldehyd oder Ethylmethylketon als Regler ist ganz besonders bevorzugt.

**[0052]** Weitere gut geeignete Regler sind unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Propan oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit tertiären H-Atomen, wie beispielsweise Isobutan, Isopentan, Isooctan oder Isododecan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan). Als weitere zusätzliche Regler können höhere Olefine, wie beispielsweise Propylen, eingesetzt werden.

**[0053]** Auch Mischungen der obigen Regler mit Wasserstoff oder Wasserstoff alleine sind ebenfalls bevorzugt.

**[0054]** Die Menge an verwendetem Regler entspricht den für das Hochdruckpolymerisationsverfahren üblichen Mengen.

**[0055]** Als Starter für die radikalische Polymerisation können die üblichen Radikalstarter, wie beispielsweise organische Peroxide, Sauerstoff oder Azoverbindungen, eingesetzt werden. Auch Mischungen mehrerer Radikalstarter sind geeignet. Als Radikalstarter können z.B. ein oder mehrere Peroxide, ausgewählt unter folgenden kommerziell erhältlichen Substanzen eingesetzt werden:

- Didecanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert-Butylperoxydiethylacetat, tert-Butylperoxydiethylisobutytrat, 1,4-Di-(tert-butylperoxycarbo)-cyclohexan als Isomerengemisch, tert-Butylperisononanoat, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-cyclohexan, Methylisobutylketonperoxid, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,2-Di-tert-butylperoxy)butan oder tert-Butylperoxacetat;
- tert-Butylperoxybenzoat, Di-tert-amylperoxid, Dicumylperoxid, die isomeren Di-(tert-butylperoxyisopropyl)benzole, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxyhexan, tert-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hex-3-in,

- Di-tert-butylperoxid, 1,3-Diisopropylmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert-Butylhydroperoxid; oder  
- dimere oder trimere Ketonperoxide, so wie sie z.B. aus der EP-A-0 813 550 bekannt sind

**[0056]** Als Peroxide sind Di-tert-butylperoxid, tert-Butylperoxypivalat, tert-Butylperoxyisononanoat oder Dibenzoylperoxid oder Gemische derselben besonders geeignet. Als Azoverbindung sei Azobisisobutyronitril ("AIBN") beispielhaft genannt. Die Radikalstarter werden in für Polymerisationen üblichen Mengen dosiert.

**[0057]** In einer bevorzugten Fahrweise werden die erfindungsgemäßen Polymere so hergestellt, dass man eine Mischung der Monomeren M1, M2 und M3 in Gegenwart des Reglers bei einer Temperatur im Bereich von etwa 20 bis 50°C, wie z.B. von 30°C, vorzugsweise kontinuierlich durch einen Rührautoklaven leitet, welcher auf einem Druck im Bereich von etwa 1500 bis 2000 bar, wie z.B. von etwa 1700 bar, gehalten wird. Durch die vorzugsweise kontinuierliche Zugabe von Initiator, der in der Regel in einem geeigneten Lösemittel, wie z.B. Isododecan, gelöst ist, wird die Temperatur im Reaktor auf der gewünschten Reaktionstemperatur, wie z.B. bei 200 bis 250°C, gehalten. Das nach der Entspannung des Reaktionsgemisches anfallende Polymerisat wird dann in herkömmlicher Weise isoliert.

**[0058]** Abwandlungen dieser Fahrweise sind natürlich möglich und können vom Fachmann ohne unzumutbaren Aufwand vorgenommen werden. So können beispielsweise die Comonomere und der Regler getrennt dem Reaktionsgemisch zudosiert werden, die Reaktionstemperatur kann während des Verfahrens variiert werden, um nur einige Beispiele zu nennen.

#### c) Turbinenkraftstoffzusammensetzungen

**[0059]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Turbinenkraftstoffzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines Turbinenkraftstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines erfindungsgemäß verwendeten Polymers gemäß obiger Definition.

**[0060]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäß verwendeten Polymere in Kombination mit weiteren herkömmlichen Kaltfließverbesserern und /oder weiteren Turbinenkraftstoffadditiven verwendet werden.

**[0061]** Die Turbinenkraftstoffzusammensetzung enthält eine Hauptmenge eines flüssigen Turbinenkraftstoffs, wobei es sich um einen in der zivilen oder militärischen Luftfahrt üblichen Turbinenkraftstoff handeln kann. Dazu zählen beispielsweise Kraftstoffe der Bezeichnung Jet A, Jet A-1, Jet B, JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 und JP-8+100. Jet A und Jet A-1 sind kommerziell erhältliche Turbinenkraftstoffspezifikationen auf Kerosinbasis. Die zugehörigen Normen sind ASTM D 1655 sowie DEF STAN 91-91. Jet A und Jet A-1 haben gemäß ihrer jeweiligen Spezifikation maximale Gefrierpunkte von -40 °C bzw. -47 °C. Jet B ist ein weiter geschnittener Kraftstoff auf Basis von Naphtha- und Kerosinfraktionen. JP-4 ist äquivalent zu Jet B. JP 4, JP-5, JP-7, JP-8 und JP-8+100 sind militärische Turbinenkraftstoffe, wie sie beispielsweise von der Marine und Luftwaffe eingesetzt werden. Zum Teil bezeichnen diese Normen Formulierungen, die bereits weitere Additive, wie Korrosionsinhibitoren, Vereisungsinhibitoren, statische Dissipatoren, etc. enthalten. Bevorzugte Turbinenkraftstoffe sind Jet A, Jet A-1 und JP 8.

**[0062]** Das erfindungsgemäß verwendete Polymer wird vorzugsweise in einem Mengenanteil, bezogen auf die Gesamtmenge der Turbinenkraftstoffzusammensetzung, eingesetzt, der für sich gesehen einen im wesentlichen ausreichenden Einfluss auf die Kaltfließ Eigenschaften der Turbinenkraftstoffzusammensetzung besitzt. Bevorzugt wird das Polymer in einer Menge von 10 bis 10000 mg/l, besonders bevorzugt von 50 bis 7000 mg/l, insbesondere von 100 bis 5000 mg/l, bezogen auf 1l der Turbinenkraftstoffzusammensetzung, eingesetzt.

#### d) Co-Additive

**[0063]** Die erfindungsgemäßen Polymere können einzeln oder als Gemisch solcher Polymere und gegebenenfalls in Kombination mit weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen den Turbinenkraftstoffzusammensetzungen zugegeben werden.

**[0064]** Geeignete Zusatzstoffe, die in den erfindungsgemäßen Turbinenkraftstoffzusammensetzungen enthalten sein können, umfassen weitere die Kälteeigenschaften des Brennstoffs verbessernde Additive (Kaltfließverbesserer), Detergenzien, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, wie sterisch gehinderte tert-Butylphenole oder N-Butylphenylendiamine, Metalldesaktivatoren, wie N,N'-Disalicyliden-1,2-diaminopropan, Lösungsvermittler, Antistatika, wie Stadis 450, Biocide, Anti-Icing-Mittel, wie Diethylenglykolmethylether, und Mischungen davon.

**[0065]** Als konventionelle Kaltfließverbesserer sind insbesondere zu nennen:

- (a) Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, die von den erfindungsgemäß verwendeten Polymeren verschieden sind;
- (b) Kammpolymere;
- (c) Nukleatoren;
- (d) polare Stickstoffverbindungen;

- (e) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivate;
- (f) Poty(meth)acrylsäureester;
- (g) Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen mit Acylierungsmitteln;
- (h) Kondensationsprodukte von Hydroxyaromaten mit Aldehyden; und
- (i) Wachse.

**[0066]** Bei den Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer (a) ist das Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)Acrylsäureestern, Fumarsäureestern, Maleinsäureestern und Olefinen.

**[0067]** Geeignete Olefine sind beispielsweise solche mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer, Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung sowohl terminal ( $\alpha$ -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch  $\alpha$ -Olefine, besonders bevorzugt  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 10 und insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen.

**[0068]** Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanolen, insbesondere mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol. Die Schreibweise "(Meth)Acrylsäure" soll ausdrücken, dass sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure umfasst sind.

**[0069]** Geeignete Alkenylcarbonsäureester sind beispielsweise die Vinyl- und Propenylester von Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der  $\alpha$ -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist.

**[0070]** Beispiele für geeignete Alkenylcarbonsäureester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Octansäurevinylester, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenylester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Alkenylcarbonsäureester ist Vinylacetat.

**[0071]** Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern.

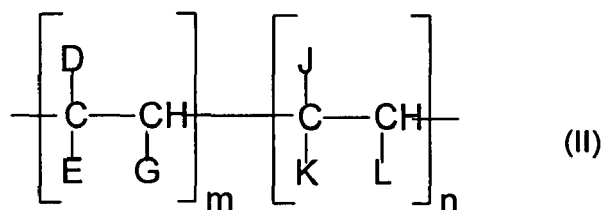
**[0072]** Geeignet sind auch Copolymere, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Alkenylcarbonsäureester einpolymerisiert enthalten, wobei diese sich in der Alkenylfunktion und/oder in der Carbonsäuregruppe unterscheiden. Ebenfalls geeignet sind Copolymere, die neben dem/den Alkenylcarbonsäureester(n) wenigstens ein Olefin und/oder wenigstens ein (Meth)Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten.

**[0073]** Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist im Copolymer in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Mol.-% und insbesondere von 5 bis 20 Mol.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert.

**[0074]** Das Copolymer (a) weist vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1000 bis 20000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10000 und insbesondere von 1000 bis 6000, auf.

**[0075]** Solche Ethylen-Copolymere (a) sind beispielsweise in WO 01/62874 oder EP-A-1357168 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

**[0076]** Kammpolymere (b) sind beispielsweise solche, die in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974) beschrieben sind. Von den dort beschriebenen sind beispielsweise Kammpolymere der Formel II geeignet



worin

- D für  $R^{17}$ ,  $\text{COOR}^{17}$ ,  $\text{OCOR}^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $\text{OCOR}^{17}$  oder  $\text{OR}^{17}$  steht,
- E für H,  $\text{CH}_3$ , D oder  $R^{18}$  steht,
- G für H oder D steht,
- J für H,  $R^{18}$ ,  $R^{18}\text{COOR}^{17}$ , Aryl oder Heterocyclyl steht,



K für H, COOR<sup>18</sup>, OCOR<sup>18</sup>, OR<sup>18</sup> oder COOH steht,  
 L für H, R<sup>18</sup> COOR<sup>18</sup>, OCOR<sup>18</sup>, COOH oder Aryl steht,  
 wobei

R<sup>17</sup> für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

R<sup>18</sup> für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einem Kohlenstoffatom, vorzugsweise mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

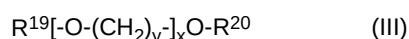
m für einen Molenbruch im Bereich von 1,0 bis 0,4 steht und

n für einen Molenbruch im Bereich von 0 bis 0,6 steht.

**[0077]** Bevorzugte Kammpolymere sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem  $\alpha$ -Olefin oder einem ungesättigten Ester, wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung der Anhydrid- bzw. Säurefunktion mit einem Alkohol mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen erhältlich. Weitere bevorzugte Kammpolymere sind Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen und veresterten Comonomeren, beispielsweise veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid oder veresterte Copolymere von Styrol und Fumarsäure. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet. Kammpolymere können auch Polyfumarate oder Polymaleinate sein. Außerdem sind Homo- und Copolymere von Vinylethern geeignete Kammpolymere.

**[0078]** Geeignete Nukleatoren (c) sind insbesondere Polyoxyalkylene, beispielsweise Polyoxyalkylenester, -ether, -ester/ether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten die Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, besonders bevorzugt wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und wenigstens eine Polyoxyalkylen-Gruppe mit einem Molekulargewicht von bis zu 5000. Die Alkylgruppe des Polyoxyalkylenrestes enthält dabei vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A-0 061 895, in der EP-A-1357168 sowie in der US 4,491,455 beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

Bevorzugte Polyoxyalkylenester, -ether und ester/ether besitzen die allgemeine Formel III



worin

R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> jeweils unabhängig voneinander für R<sup>21</sup>, R<sup>21</sup>-CO-, R<sup>21</sup>-O-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- oder

R<sup>21</sup>-O-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-CO-stehen, wobei R<sup>21</sup> für lineares C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl steht,

y für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

x für eine Zahl von 2 bis 200 steht, und

z für eine Zahl von 1 bis 4 steht.

**[0079]** Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen der Formel III, in denen sowohl R<sup>19</sup> als auch R<sup>20</sup> für R<sup>21</sup> stehen, sind Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Bevorzugte Polyoxyalkylene der Formel III, in denen einer der Reste R<sup>19</sup> für R<sup>21</sup> und der andere für R<sup>21</sup>-CO- steht, sind Polyoxyalkylenester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Stearinsäure oder Behensäure. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen, in denen sowohl R<sup>19</sup> als auch R<sup>20</sup> für einen Rest R<sup>21</sup>-CO- stehen, sind Diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von Stearin- oder Behensäure.

**[0080]** Weitere geeignete Nukleatoren (c) sind Blockcopolymere, wie sie beispielsweise in der EP-A-1357168 beschrieben wird, auf deren Inhalt hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Geeignete Blockcopolymere umfassen wenigstens einen kristallisierbaren Block und wenigstens einen nicht kristallisierbaren Block. Bei den Copolymeren kann es sich um Diblock-, Triblock- oder höhere Blockpolymere handeln. Bevorzugte Triblockpolymere weisen an beiden Polymerenden einen kristallisierbaren Block auf.

**[0081]** Vorzugsweise sind solche Blockcopolymere aus Butadien- und Isopreneinheiten aufgebaut.

**[0082]** Die polaren Stickstoffverbindungen (d) werden auch als Wax Anti-Settling Additive (WASA) bezeichnet. Sie sind geeigneterweise öllöslich, können sowohl ionisch als auch nicht ionisch sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, besonders bevorzugt wenigstens 2 Substituenten der Formel >NR<sup>22</sup>, worin R<sup>22</sup> für einen C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest steht. Die Stickstoffsubstituenten können auch quaternisiert, das heißt in kationischer Form, vorliegen. Ein Beispiel für solche Stickstoffverbindungen sind Ammoniumsalze und/oder Amide, die durch die Umsetzung wenigstens eines mit wenigstens einem Kohlenwasserstoffrest substituierten Amins mit einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carboxylgruppen bzw. mit einem geeignetem Derivat davon erhältlich sind. Vorzugsweise enthalten die Amine wenigstens einen linearen C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylrest. Geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin und die höheren linearen Homologen. Geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin und Methylbehenylamin. Geeignet sind auch Amingemische, insbesondere großtechnisch

zugänglicher Amingemische, wie Fettamine oder hydrierte Tallamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden. Für die Umsetzung geeignete Säuren sind beispielsweise Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäure, Cyclohexen-1,2-Dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-Dicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Bernsteinsäuren.

**[0083]** Ein weiteres Beispiel für polare Stickstoffverbindungen sind Ringsysteme, die wenigstens zwei Substituenten der Formel  $-A-NR^{23}R^{24}$  tragen, worin A für eine lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S,  $NR^{35}$  und CO, unterbrochen ist, und  $R^{23}$  und  $R^{24}$  für einen  $C_9$ - $C_{40}$ -Kohlenwasserstoffrest stehen, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S,  $NR^{35}$  und CO, unterbrochen und/oder durch einen oder mehrere Substituenten, die ausgewählt sind unter OH, SH und  $NR^{35}R^{36}$  substituiert ist, wobei  $R^{35}$  für  $C_1$ - $C_{40}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppierungen, die ausgewählt sind unter CO,  $NR^{35}$ , O und S, unterbrochen, und/oder durch einen oder mehrere Reste, die ausgewählt sind unter  $NR^{37}R^{38}$ ,  $OR^{37}$ ,  $SR^{37}$ ,  $COR^{37}$ ,  $COOR^{37}$ ,  $CONR^{37}R^{38}$ , Aryl oder Heterocyclyl substituiert ist, wobei  $R^{37}$  und  $R^{38}$  jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl; und  $R^{38}$  für H oder  $R^{35}$  steht.

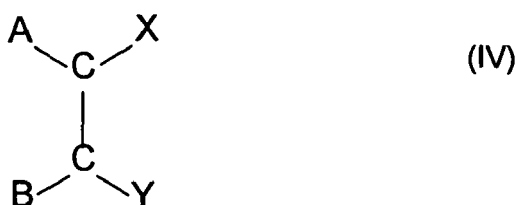
**[0084]** Vorzugsweise ist A eine Methylen- oder Polymethylen-Gruppe mit 2 bis 20 Methylen-Einheiten. Beispiele für geeignete Reste  $R^{23}$  und  $R^{24}$  sind 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Ketopropyl, Ethoxyethyl und Propoxypropyl. Bei dem cyclischen System kann es sich sowohl um homocyclische, heterocyclische, kondensierte polycyclische oder nicht kondensierte polycyclische Systeme handeln. Vorzugsweise ist das Ringsystem carbo- oder heteroaromatisch, insbesondere carboaromatisch. Beispiele für derartige polycyclische Ringsysteme sind kondensierte benzoide Strukturen, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Pyren, kondensierte nichtbenzoide Strukturen, wie Azulene, Inden, Hydrinden und Fluoren, nicht kondensierte Polycyclen, wie Diphenyl, Heterocyclen, wie Chinolin, Indol, Dihydroindol, Benzofuran, Cumarin, Isocumarin, Benzthiophen, Carbazol, Diphenylenoxid und Diphenylsulfid, nicht aromatische oder teilweise gesättigte Ringsysteme, wie Decalin, und dreidimensionale Strukturen, wie  $\alpha$ -Pinen, Camphen, Bornylen, Norbornan, Norbornen, Bicyclooctan und Bicycloocten.

**[0085]** Ein weiteres Beispiel für geeignete polare Stickstoffverbindungen sind Kondensate von langkettigen primären oder sekundären Aminen mit Carboxylgruppen-haltigen Polymeren.

**[0086]** Die hier genannten polaren Stickstoffverbindungen sind in der WO 00/44857 sowie in den darin genannten Literaturstellen beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

**[0087]** Geeignete polare Stickstoffverbindungen sind z.B. auch in der DE-A-198 48 621, der DE-A-196 22 052, der EP-A-1357168 oder der EP-B-398 101 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird.

**[0088]** Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate (e) sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel IV



worin

Y für  $SO_3^-(NR^{25}_3R^{26})^+$ ,  $SO_3^-(NHR^{25}_2R^{26})^+$ ,  $SO_3^-(NH_2R^{25}R^{26})$ ,  $SO_3^-(NH_3R^{26})$  oder  $SO_2NR^{25}R^{26}$  steht,  
X für Y,  $CONR^{25}R^{27}$ ,  $CO_2^-(NR^{25}_3R^{27})^+$ ,  $CO_2^-(NHR^{25}_2R^{27})^+$ ,  $R^{28}-COOR^{27}$ ,  $NR^{25}COR^{27}$ ,  $R^{28}OR^{27}$ ,  $R^{28}OCOR^{27}$ ,  $R^{28}R^{27}$ ,  $N(COR^{25})R^{27}$  oder  $Z^-(NR^{25}_3R^{27})^+$  steht,

wobei

$R^{25}$  für einen Kohlenwasserstoffrest steht,  
 $R^{26}$  und  $R^{27}$  für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette stehen,  
 $R^{28}$  für  $C_2$ - $C_5$ -Alkylen steht,  
 $Z^-$  für ein Anionenäquivalent steht und  
A und B für Alkyl, Alkenyl oder zwei substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches oder cycloaliphatisches Ringsystem bilden.

**[0089]** Derartige Sulfocarbonsäuren bzw. Sulfonsäuren und ihre Derivate sind in der EP-A-0 261 957 beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

**[0090]** Geeignete Poly(meth)acrylsäureester (f) sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Acrylsäureester-Homopolymere, die sich von C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkoholen ableiten. Bevorzugt sind auch Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth)Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50000 bis 500000. Ein besonders bevorzugtes Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten C<sub>14</sub>- und C<sub>15</sub>-Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

**[0091]** Zur Herstellung geeigneter Umsetzungsprodukte von Alkanolaminen mit Acylierungsmitteln (g) werden als Acylierungsmittel vorzugsweise solche verwendet, die einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 50 Kohlenstoffatomen enthalten. Beispiele hierfür sind mit einem C<sub>8</sub>-C<sub>50</sub>-, vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest substituierte Bernsteinsäuren bzw. Bernsteinsäurederivate. Bei den Alkanolaminen handelt es sich beispielsweise um Diethanolamin, Dipropanolamin, Dibutanolamin, N-Methylethanolamin oder N-Ethylethanolamin. Solche Verbindungen sind beispielsweise in der WO 01/62874 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

**[0092]** Bei den zur Herstellung der Kondensationsprodukte von Hydroxyaromaten mit Aldehyden (h) eingesetzten Hydroxyaromaten handelt es sich um solche, die mit einem linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest substituiert sind. Der Hydroxyaromat kann sowohl ein substituiertes Phenol sein als auch jeder andere Hydroxygruppen-haltige Aromat, wie Naphthol. Als Aldehydkomponente können sowohl die Aldehyde selbst als auch geeignete Aldehydquellen eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Aldehyde sind Formaldehyd (das z.B. als Paraldehyd oder Trioxan eingesetzt werden kann), Acetaldehyd, Propanal, Butanal, Isobutyraldehyd, Heptanal, 2-Ethylhexanal und Glyoxalsäure. Derartige Kondensationsprodukte sind beispielsweise in der WO 01/62874 oder in der EP-A-1357168 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

**[0093]** Geeignete Wachse (i) sind sowohl lineare als auch nicht lineare Paraffine. Bei den n-Paraffinen handelt es sich vorzugsweise um C<sub>8</sub>-C<sub>35</sub>-, besonders bevorzugt um C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>- und insbesondere um C<sub>8</sub>-C<sub>25</sub>-Alkane. Die nichtlinearen Paraffine umfassen vorzugsweise amorphe Feststoffe mit einem Schmelzpunkt von 10 bis 60 °C und einem Molekulargewicht von 150 bis 500. Solche Wachse sind beispielsweise in der EP-A-1357168 beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

#### e) Additivpakete

**[0094]** Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft außerdem Additivpakete, umfassend wenigstens ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer gemäß obiger Definition und wenigstens ein weiteres konventionelles Turbinenkraftstoffadditiv sowie gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel.

**[0095]** Geeignete herkömmliche Turbinenkraftstoffadditive sind die zuvor beschriebenen Co-Additive. Bevorzugte Co-Additive sind Anti-Icing-Additive; außerdem die genannten herkömmlichen Kaltfließverbesserer, wobei diejenigen der Gruppe (a) bevorzugt sind; Korrosionsinhibitoren; Detergenzien; Antioxidantien; Antistatika und Metalldesaktivatoren. Insbesondere enthält das Additivpaket neben wenigstens einem der zuvor beschriebenen Polymeren wenigstens ein Anti-Icing-Mittel und gegebenenfalls wenigstens eins der folgenden Co-Additive: Herkömmliche Kaltfließverbesserer, wobei diejenigen der Gruppe (a) bevorzugt sind; Korrosionsinhibitoren; Detergenzien; Antioxidantien; Antistatika und Metalldesaktivatoren.

**[0096]** Außerdem kann das Additivpaket gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel enthalten. Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin, Naphtha oder Brightstock. Geeignet sind darüber hinaus aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphtha schwer, Solvesso® oder ShellSol®, und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

**[0097]** Wenn das Paket ein Verdünnungsmittel enthält, so liegt das erfindungsgemäß verwendete Polymer in den Konzentraten vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, vor.

**[0098]** Durch die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen Polymere werden die Kaltfließigenschaften von damit additvierten Turbinenkraftstoffen verbessert. Vor allem werden der Gefrierpunkt, der Cloud Point (CP) und insbesondere der Stockpunkt (PP) gesenkt.

**[0099]** Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

## EP 1 715 027 A1

Experimenteller Teil:

### 1. Herstellungsbeispiele 1 bis 23

- 5 **[0100]** Es wurden insgesamt 23 verschiedene erfindungsgemäße Polymere durch Hochdruckpolymerisation von Ethylen, Acrylsäure-2-ethylhexylester (AEH) und Vinylacetat (VAC) hergestellt.
- [0101]** In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der in den nachfolgenden Testbeispielen eingesetzten Polymerisate zusammengestellt.
- 10 **[0102]** Der Gehalt an Ethylen, AEH und VAC in den erhaltenen Polymeren wurde NMRspektroskopisch bestimmt. Die Viskositäten wurden nach Ubbelohde DIN 51562 bestimmt.

Tabelle 1

| Polymer Nr.                                                         | E [Mol-%] | VAC [Mol-%] | AEH [Mol-%] | Viskosität [mm <sup>2</sup> /s] | M <sub>n</sub> | M <sub>w</sub> | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> |
|---------------------------------------------------------------------|-----------|-------------|-------------|---------------------------------|----------------|----------------|--------------------------------|
| 1                                                                   | 88,0      | 4,2         | 7,8         | 60                              | 2088           | 4189           | 2,01                           |
| 2                                                                   | 88,0      | 4,4         | 7,6         | 150                             | 2959           | 6666           | 2,25                           |
| 3                                                                   | 88,1      | 4,4         | 7,5         | 605                             | 4635           | 12811          | 2,76                           |
| 4                                                                   | 86,6      | 3,9         | 9,5         | 60                              | 2124           | 4285           | 2,02                           |
| 5                                                                   | 86,4      | 4,3         | 9,3         | 150                             | 3022           | 6754           | 2,23                           |
| 6                                                                   | 86,4      | 4,1         | 9,5         | 595                             | 4797           | 13238          | 2,76                           |
| 7                                                                   | 83,8      | 4,1         | 12,1        | 60                              | 2064           | 4280           | 2,07                           |
| 8                                                                   | 83,2      | 4,4         | 12,4        | 150                             | 2994           | 7203           | 2,41                           |
| 9                                                                   | 83,1      | 4,4         | 12,5        | 600                             | 4744           | 14503          | 3,06                           |
| 10                                                                  | 80,2      | 4,5         | 15,3        | 150                             | 3038           | 7279           | 2,40                           |
| 11                                                                  | 80,4      | 4,1         | 15,5        | 600                             | 4681           | 15697          | 3,35                           |
| 12                                                                  | 89,6      | 8,0         | 2,4         | 60                              | 1977           | 3910           | 1,98                           |
| 13                                                                  | 89,8      | 7,9         | 2,3         | 150                             | 2831           | 6212           | 2,19                           |
| 14                                                                  | 89,2      | 8,2         | 2,6         | 605                             | 3862           | 11098          | 2,87                           |
| 15                                                                  | 89,8      | 8,4         | 4,8         | 60                              | 1928           | 3902           | 2,02                           |
| 16                                                                  | 86,5      | 8,4         | 5,1         | 150                             | 2926           | 6337           | 2,17                           |
| 17                                                                  | 86,3      | 8,5         | 5,2         | 620                             | 4613           | 12019          | 2,61                           |
| 18                                                                  | 84,2      | 8,1         | 7,7         | 60                              | 2003           | 4025           | 2,01                           |
| 19                                                                  | 83,1      | 8,7         | 8,2         | 150                             | 2855           | 6382           | 2,24                           |
| 20                                                                  | 84,3      | 8,0         | 7,7         | 615                             | 4858           | 13061          | 2,69                           |
| 21                                                                  | 81,1      | 7,9         | 11,0        | 60                              | 2100           | 4276           | 2,04                           |
| 22                                                                  | 80,8      | 8,0         | 11,2        | 150                             | 2878           | 6634           | 2,31                           |
| 23                                                                  | 81,1      | 7,6         | 11,3        | 630                             | 4774           | 14263          | 2,99                           |
| E: Ethylen<br>AEH: Acrylsäure-2-ethylhexylester<br>VAC: Vinylacetat |           |             |             |                                 |                |                |                                |

### 2. Testbeispiele

- 55 **[0103]** Mit den oben hergestellten Polymeren 1 bis 23 wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurde ein herkömmliches Ethylen/Vinylacetat-Copolymer mitgetestet:
- [0104]** Es wurde ein Jet A-Turbinenkraftstoff mit einem Stockpunkt (PP) von -48 °C zum einen mit dem herkömmlichen EthylenNinylactat-Copolymer und zum anderen mit dem Terpolymer aus Beispiel 16 in einer Menge von jeweils 1000

mg/l additiviert und der PP-Wert des additivierten Turbinenkraftstoffs jeweils gemäß ISO 3016 bestimmt. Der PP-Wert des mit dem herkömmlichen EthylenNinylactat-Copolymer additivierten Turbinenkraftstoffs betrug -48 °C, d.h. er konnte nicht gesenkt werden. Der PP-Wert des mit dem Terpolymer aus Beispiel 16 additivierten Turbinenkraftstoffs betrug -63 °C, d.h. er konnte mit dem erfindungsgemäßen Terpolymer um 15 °C gesenkt werden.

5

## Patentansprüche

10

1. Verwendung eines Polymers, das ein  $\alpha$ -Olefin, einen Alkenylester einer Carbonsäure und einen Ester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthält, als Additiv für Turbinenkraftstoffe.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Polymer den Alkenylester und den Ester einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthält.

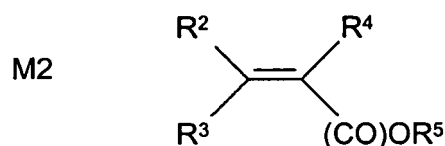
15

3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer aus Monomeren umfassend M1, M2 und M3 aufgebaut ist und wobei M1, M2 und M3 die folgenden allgemeinen Formeln besitzen:

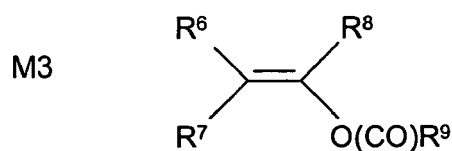
20



25



30



35

40

worin

R<sup>1</sup> für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Hydrocarbyl steht;

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen;

R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Hydrocarbyl steht;

45

R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen; und

R<sup>9</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>19</sub>-Hydrocarbyl steht.

4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Monomeren M1, M2 und M3 in folgenden molaren Anteilen im Polymer enthalten sind:

50

M1: 0,60 bis 0,98

M2: 0,01 bis 0,20

M3: 0,01 bis 0,20.

55

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 oder 4, wobei Monomer M1 für Ethylen steht.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für H stehen oder zwei der Reste R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für H stehen und der andere Rest für Methyl steht.

## EP 1 715 027 A1

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei R<sup>5</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydrocarbyl steht.

8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei R<sup>5</sup> für n-Butyl oder 2-Ethylhexyl steht.

5 9. Verwendung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei M2 für Acrylsäure-n-butylester oder für Acrylsäure-2-ethylhexylester steht.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei M3 für Vinylacetat steht.

10 11. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Polymer als Kaltfließverbesserer eingesetzt wird.

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei das Polymer den Stockpunkt des damit additvierten Turbinenkraftstoffs erniedrigt.

15 13. Turbinenkraftstoffzusammensetzung, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines Turbinenkraftstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Polymers gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10.

14. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Polymer in Kombination mit weiteren Turbinenkraftstoffadditiven verwendet wird.

20 15. Additivpaket, umfassend wenigstens ein Polymer gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10 in Kombination mit wenigstens einem weiteren Turbinenkraftstoffadditiv und gegebenenfalls wenigstens einem Verdünnungsmittel.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 05 00 8420

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                         | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                 | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| X,D                                                                                                                                                                                                                                                                               | EP 1 357 168 A (INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED) 29. Oktober 2003 (2003-10-29)<br>* Absätze [0020] - [0026]; Anspruch 1 *                                                                                            | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | C10L1/18<br>C08L23/08<br>C08F220/16     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | DE 102 54 640 A1 (BASF AG)<br>3. Juni 2004 (2004-06-03)<br>* Absätze [0024], [0025], [0027], [0030], [0032], [0049] *                                                                                               | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | WO 2004/106471 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; AHLERS, WOLFGANG; FECHTENKOETTER, ANDREAS; MA) 9. Dezember 2004 (2004-12-09)<br>* Seite 5, Zeilen 14-18 *<br>* Seite 12, Zeilen 4-8 *<br>* Ansprüche 4,6-10; Tabelle 2 * | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                         |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                 | US 4 087 255 A (WISOTSKY ET AL)<br>2. Mai 1978 (1978-05-02)<br>* Spalte 2, Zeilen 12-16; Anspruch 1; Tabelle VI *                                                                                                   | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | C10L<br>C08L<br>C08F                    |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                         |
| Recherchenort<br>München                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>6. September 2005                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Prüfer<br>Bertrand, S                   |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                     | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                         |

2  
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 05 00 8420

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-09-2005

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 1357168 A                                        | 29-10-2003                    | KEINE                             |                               |
| DE 10254640 A1                                      | 03-06-2004                    | AU 2003292077 A1                  | 18-06-2004                    |
|                                                     |                               | WO 2004048502 A1                  | 10-06-2004                    |
|                                                     |                               | EP 1565542 A1                     | 24-08-2005                    |
| WO 2004106471 A                                     | 09-12-2004                    | DE 10324101 A1                    | 05-01-2005                    |
| US 4087255 A                                        | 02-05-1978                    | KEINE                             |                               |

EPO FORM P0481

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



## IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1357168 A [0004] [0075] [0078] [0080] [0087] [0092] [0093]
- WO 0162874 A [0005] [0075] [0091] [0092]
- US 3627838 A [0044]
- DE 2515805 A [0044]
- DE 3141507 A [0044]
- EP 0007590 A [0044]
- EP 0813550 A [0055]
- EP 0061895 A [0078]
- US 4491455 A [0078]
- WO 0044857 A [0086] [0090]
- DE 19848621 A [0087]
- DE 19622052 A [0087]
- EP 398101 B [0087]
- EP 0261957 A [0089]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **ULLMANN'S.** Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Weinheim, 1996, vol. A 28, 146 ff [0044]
- **N. A. PLATE ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0076]
- **ULLMANNS.** Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000 [0082]