

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/106470 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C10L 1/18**, 1/22,
C08F 210/02, C08L 23/08, C10M 149/02, 145/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005735

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2004 (27.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 24 102.7 27. Mai 2003 (27.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **AHLERS, Wolfgang**
[DE/DE]; Brauereistr. 3, 67549 Worms (DE). **FECHT-
ENKÖTTER, Andreas** [DE/DE]; Carl-Auer-Str. 14,
67063 Ludwigshafen (DE). **MÄHLING, Frank-Olaf**
[DE/DE]; Max-Joseph-Strasse 23, 68167 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **REISTÖTTER-KINZEBACH**; Reistötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstr. 4, 81679
München (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: FUEL COMPOUND EXHIBITING IMPROVED COLD FLOW PROPERTIES

(54) Bezeichnung: BRENNSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN MIT VERBESSERTEN KALTFLIESSEIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers comprising special vinyl heteroatomic functionalised compounds included in a polymer in the form of the additives to combustible oils and lubricants, in particular as a cold flow agent. Said invention also relates to combustible oils, lubricants and to a packet of additives containing said copolymer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren, die spezielle Heteroatom funktionalisierte Vinylverbindungen einpolymerisiert enthalten, als Additiv für Brennstofföle und Schmierstoffe und insbesondere als Kaltfließverbesserer in Brennstoffölen; die mit diesen Copolymeren additivierten Brennstofföle und Schmierstoffe; sowie Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.



WO 2004/106470 A1

Brennstoffzusammensetzungen mit verbesserten Kaltfließeigenschaften**Beschreibung**

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren, die spezielle Heteroatom-funktionalisierte Vinylverbindungen einpolymerisiert enthalten, als Additiv für Brennstofföle und Schmierstoffe und insbesondere als Kaltfließverbesserer in Brennstoffölen; die mit diesen Copolymeren additvierten Brennstofföle und Schmierstoffe; sowie Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.

10

Stand der Technik:

- Paraffinische Wachse enthaltende Mineralöle, wie Mitteldestillate, Diesel und Heizöle, zeigen bei Temperaturerniedrigung eine deutliche Verschlechterung der Fließeigenschaften. Die Ursache hierfür liegt in der ab der Temperatur des Cloud Points auftretenden Kristallisation längerkettiger Paraffine, die große, plättchenförmige Wachskristalle bilden. Diese Wachskristalle besitzen eine schwammartige Struktur und führen zu einem Einschluss anderer Kraftstoffbestandteile in den Kristallverbund. Das Auftreten dieser Kristalle führt schnell zur Verklebung von Kraftstofffiltern sowohl in Tanks als auch in Kraftfahrzeugen. Bei Temperaturen unterhalb des Pour Points (PP) findet schließlich kein Fluss des Kraftstoffs mehr statt.

- Zur Behebung dieser Probleme werden schon seit langer Zeit Kraftstoffadditive in kleinen Konzentrationen zugesetzt, die häufig aus Kombinationen von Nukleatoren zur frühen Bildung von Kleinstkristalliten der Paraffine mit den eigentlichen Kaltfließverbesserern (auch als CFI oder MDFI bezeichnet) bestehen. Diese wiederum zeigen ähnliche Kristallisationseigenschaften wie die Paraffine des Kraftstoffs, verhindern jedoch deren Wachstum, so dass ein Passieren des Filters bei im Vergleich zum unadditvierten Kraftstoff deutlich niedrigeren Temperaturen möglich ist. Als Maß dafür wird der sogenannte Cold Filter Plugging Point (CFPP) bestimmt. Als weiteres Additiv können sogenannte Wax Anti Settling Additive (WASA) eingesetzt werden, die das Absinken der Kleinstkristallite im Kraftstoff verhindern.

- Kaltfließverbesserer werden je nach Beschaffenheit des Grundkraftstoffs und des Additivs in Mengen von etwa 50 bis 500 ppm zudosiert. Es sind aus dem Stand der Technik verschiedene CFI-Produkte bekannt (vgl. z.B. US-A-3,038,479, 3,627,838 und 3,961,961, EP-A-0,261,957 oder DE-A-31 41 507 und 25 15 805). Gängige CFI sind gewöhnlich polymere

Verbindungen, insbesondere Ethylen-Vinylacetat(EVA)-Copolymere, wie z.B. die unter dem Handelsnamen Keroflux von der BASF AG vertriebenen Produkte.

5 Auch Kombinationen von herkömmlichen CFI mit Schmierfähigkeitsverbesserern (Estern von Mono- oder Polycarbonsäuren mit Mono- oder Polyalkoholen) werden als verbesserte CFI-Kombinationen beschrieben (EP-A-0 721 492).

10 Die WO-A-94/00386 beschreibt ein Gemisch aus wenigstens zwei voneinander verschiedenen Copolymeren, die aus Ethylen, einem ungesättigten Carbonsäureester und gegebenenfalls einem Vinylalkohol oder einem verzweigten Olefin aufgebaut sind. Diese Gemische sollen als Kaltfließverbesserer geeignet sein.

15 Es besteht ein fortwährender Bedarf an weiteren Additiven mit CFI-Eigenschaften, insbesondere solchen, welche kostengünstiger einzusetzen sind, beispielsweise deshalb, weil sie in geringerer Dosierung als handelsübliche CFI's die Kaltfließ Eigenschaften von Kraft- oder Schmierstoffen verbessern.

Kurze Beschreibung der Erfindung:

20 Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue derartige Additive bereitzustellen.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch die unerwartete Beobachtung, dass Copolymere, die spezielle Heteroatom-funktionalisierte Vinylverbindungen einpolymerisiert enthalten, als CFI-Additive brauchbar sind und außerdem eine bessere Performance als herkömmliche EVA-CFI's besitzen.

25

Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung eines öllöslichen Copolymers, das eine Vinylverbindung einpolymerisiert enthält, in welchem die Vinylgruppe an ein sp^3 -hybridisiertes, Heteroatom-funktionalisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, als Additiv für Brennstofföle und Schmierstoffe. Insbesondere werden solche Copolymere eingesetzt, die die Vinylverbindung und gegebenenfalls vorhandene weitere Comonomere in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthalten.

30

35 Unter Vinylverbindungen, in denen die Vinylgruppe an ein sp^3 -hybridisiertes, Heteroatom-funktionalisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen, die eine einzige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten, an die das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom direkt gebunden ist, wobei die übrigen drei Sub-

stituenten der Doppelbindung unter H und C₁-C₄-Alkyl und vorzugsweise unter H ausgewählt sind.

In diesen Vinylverbindungen ist vorzugsweise wenigstens ein Heteroatom direkt an das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom gebunden und/oder an ein dazu α -, β -, γ - und/oder δ -ständiges Kohlenstoffatom. Insbesondere ist wenigstens ein Heteroatom direkt an das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom gebunden und/oder an ein zu diesem Kohlenstoffatom α - und/oder β -ständiges Kohlenstoffatom.

10 Unter einem sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Kohlenstoffatom, das über vier Einfachbindungen an seine Nachbaratome gebunden ist. Dabei ist es nicht wesentlich, ob es sich bei den Bindungsoptionen, die diese Einfachbindungen bilden, tatsächlich um reine sp³-Hybridorbitale handelt.

15 Das Heteroatom kann über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung an das ihn tragende Kohlenstoffatom gebunden sein. Es versteht sich von selbst, dass das Heteroatom an das Vinylgruppen-substituierte sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom nur über eine Einfachbindung gebunden sein kann.

20 Unter Heteroatomen versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedenen Elemente, die mit Kohlenstoff eine unter üblichen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit, Lichteinstrahlung etc.) und Polymerisationsbedingungen stabile kovalente Bindung eingehen und der erfindungsgemäßen Verwendung des Copolymers nicht entgegensteht. Hierzu gehören z.B. Si, O, S, N und P.

25

Vorzugsweise ist das Heteroatom unter O und N ausgewählt.

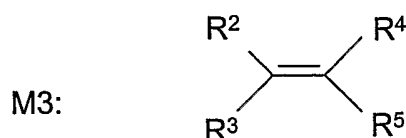
Besonders bevorzugt ist das Heteroatom Teil einer der folgenden funktionellen Gruppen: Hydroxy-, Alkoxy-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Oxycarbonyl-, Carbonat-, Amino-, Imino-, Amido-, Imido-, Harnstoff-, Urethan-, Nitril-, Isonitril-, Cyanat- und Isocyanatgruppen. Insbesondere ist es Teil einer Alkoxy-, Carboxy- oder Oxycarbonylgruppe.

30

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

35

4



worin

R^1 für H oder C_1-C_{40} -, wie z.B. C_1-C_{20} -, insbesondere C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -

5 Hydrocarbyl steht;

R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für H, C_1-C_{40} -, wie z.B. C_1-C_{20} -, insbesondere C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Hydrocarbyl, $-COOR^7$ oder $-OCOR^7$ stehen, wobei R^7 für C_1-C_{40} -, wie z.B. C_1-C_{20} -, insbesondere C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Hydrocarbyl steht und wobei wenigstens einer der Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für $-COOR^7$ oder $-OCOR^7$ steht;

10 und

R^6 für $-CR^8R^9R^{10}$ steht, worin

R^8 für H, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy steht,

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und für H, C_1-C_{40} -Hydrocarbyl, wie z.B. C_1-C_{20} -, insbesondere C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Hydrocarbyl stehen, ferner für $A-OR^{11}$, $A-(C=O)R^{11}$, $A-O(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)OR^{11}$, $A-NR^{11}R^{12}$, $A(C=NR^{12})R^{11}$, $A-NR^{12}(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)NR^{11}R^{12}$, $A-NR^{12}(C=NR^{13})R^{11}$, $A-(C=NR^{13})NR^{12}R^{11}$, $A-CN$ oder $A-N=C-R^{11}$ stehen,

15

worin A für eine Einfachbindung, wie z.B. eine C-C, C-N oder C-O-Einfachbindung, oder für C_1-C_4 -Alkylen, das gegebenenfalls durch eine Gruppe $A-OR^{11}$, $A-(C=O)R^{11}$, $A-O(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)OR^{11}$, $A-NR^{11}R^{12}$, $A(C=NR^{12})R^{11}$, $A-NR^{12}(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)NR^{11}R^{12}$, $A-NR^{12}(C=NR^{13})R^{11}$, $A-(C=NR^{13})NR^{12}R^{11}$, $A-CN$ oder $A-N=C-R^{11}$ substituiert ist, steht,

20

R^{11} für C_1-C_{40} -Hydrocarbyl, wie z.B. C_1-C_{20} -, insbesondere C_1-C_{10} -, vorzugsweise C_1-C_6 -Hydrocarbyl steht und

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für H, C_1-C_{10} -Alkyl, C_2-C_{10} -Hydroxyalkyl oder C_2-C_{10} -Alkoxyalkyl stehen,

25

wobei R^9 und R^{10} nicht gleichzeitig für H oder C_1-C_{40} -Hydrocarbyl stehen dürfen und wobei R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 3- bis 8-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden können, der durch

wenigstens eine Gruppe O und/oder NR^{12} unterbrochen ist und der gegebenenfalls durch wenigstens eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylgruppe und/oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxygruppe substituiert ist.

- 5 Vorzugsweise stehen diejenigen Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 , die nicht für $-\text{COOR}^7$ oder $-\text{OCOR}^7$ stehen, für H oder Methyl, speziell für H.

R^8 steht vorzugsweise für H oder Methyl.

- 10 Vorzugsweise stehen R^9 und R^{10} unter Berücksichtigung der obigen Maßgabe für H, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Hydrocarbyl, A-OR^{11} , A-(C=O)R^{11} , A-O(C=O)R^{11} oder A-(C=O)OR^{11} . Alternativ bilden R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt einen wie vorstehend definierten Ring.

- 15 A steht vorzugsweise für eine Einfachbindung oder für Methylen, das gegebenenfalls durch A-OR^{11} , A-(C=O)R^{11} , A-O(C=O)R^{11} oder A-(C=O)OR^{11} substituiert ist.

R^{11} steht vorzugsweise für $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Hydrocarbyl, besonders bevorzugt für $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Hydrocarbyl und insbesondere für Methyl, Ethyl oder Propyl.

- 20 R^{12} und R^{13} stehen vorzugsweise für H oder $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl.

- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen R^9 und R^{10} unter Berücksichtigung der obigen Maßgabe für H, $(\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{11}$, $(\text{CH}_2)_n\text{-(C=O)R}^{11}$, $(\text{CH}_2)_n\text{-O(C=O)R}^{11}$, $(\text{CH}_2)_n\text{-(C=O)OR}^{11}$, $\text{CH-(OR}^{11})_2$, $\text{CH-[(C=O)R}^{11}]_2$, $\text{CH-[O(C=O)R}^{11}]_2$ oder $\text{CH-[(C=O)OR}^{11}]_2$, wobei n für 0 oder 1 steht und wobei R^{11} für $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl steht. Insbesondere stehen R^9 und R^{10} für H, $(\text{CH}_2)_n\text{-OR}^{11}$, $(\text{CH}_2)_n\text{-O(C=O)R}^{11}$, $(\text{CH}_2)_n\text{-(C=O)OR}^{11}$ und $\text{CH[(C=O)OR}^{11}]_2$ und speziell für $(\text{CH}_2)_n\text{O(C=O)R}^{11}$. Alternativ bilden R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, besonders bevorzugt einen drei- bis sechsgliedrigen heterocyclischen Ring mit einem oder zwei Sauerstoff-Ringatomen, der gegebenenfalls durch ein bis vier $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylgruppen, insbesondere Methylgruppen, substituiert ist.
- 25
30

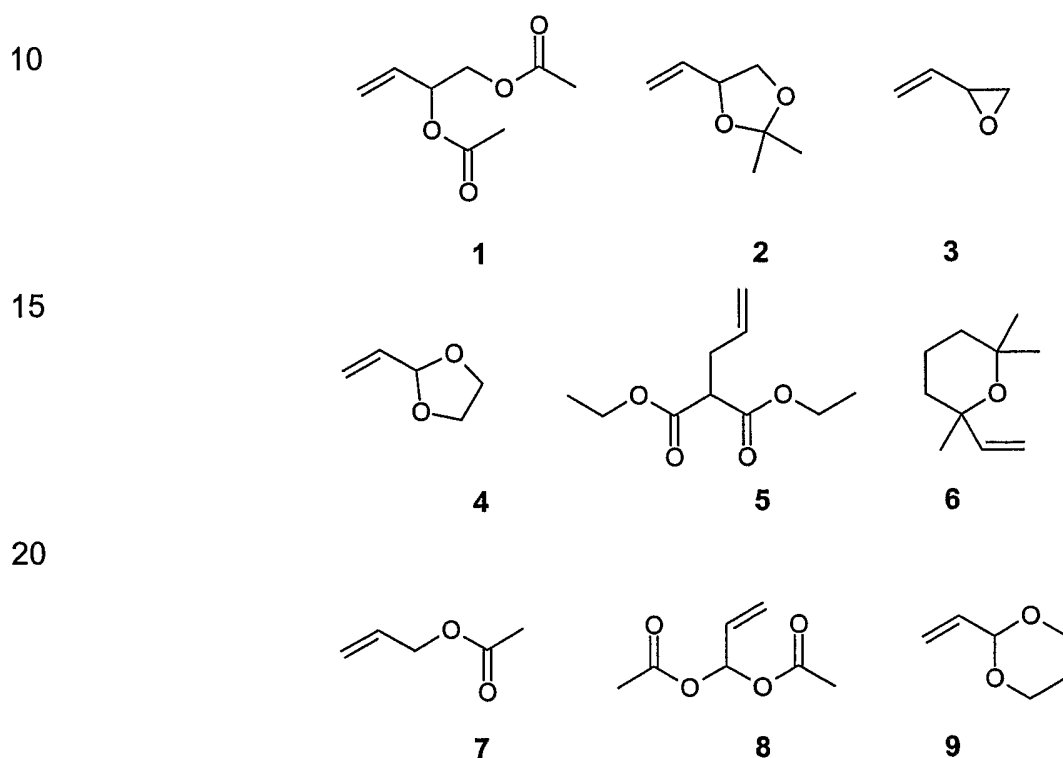
In den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren können die Monomeren M1, M2 und M3 in folgenden molaren Anteilen ($\text{Mx}/(\text{M1}+\text{M2}+\text{M3})$) im Copolymer enthalten sein:

- M1: 0,6 bis 0,999, vorzugsweise 0,7 bis 0,95, insbesondere 0,8 bis 0,95;
35 M2: 0,001 bis 0,2, vorzugsweise 0,015 bis 0,1, insbesondere 0,015 bis 0,08;
M3: 0 bis 0,2, vorzugsweise 0,02 bis 0,15 insbesondere 0,05 bis 0,15.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Vinyl-Copolymere erhältlich durch, vorzugsweise radikalische, Polymerisation, insbesondere Hochdruckpolymerisation, der Monomeren M1, M2, und gegebenenfalls M3, insbesondere der Monomeren M1, M2 und M3.

5 Bevorzugte Monomere M1 sind ausgewählt unter Ethylen, Propylen und 1-Buten.

Bevorzugte Monomere M2 sind ausgewählt unter Monomeren der folgenden Formel:



25 wobei, wenn M2 die Vinylverbindung 1 (1-Vinylethylenglycoldiacetat) ist, M1 vorzugsweise Ethylen ist und/oder der molare Anteil von M3 vorzugsweise größer Null ist.

30 Bevorzugte Monomere M3 sind ausgewählt unter C₁-C₂₀-Carbonsäurevinylestern oder C₁-C₂₀-Hydrocarbyl(meth)acrylaten. Ein besonders bevorzugtes Monomer M3 ist Vinylacetat.

Bevorzugt verwendete Copolymere sind ausgewählt unter Ethylen/Vinylverbindung 1- und Ethylen/Vinylverbindung 1/Vinylacetat-Copolymeren.

35 Die oben beschriebenen Copolymere werden alleine oder in Kombination mit anderen derartigen Copolymeren in Mengen eingesetzt, um eine Wirkung als Kaltfließverbesserer im additierten Brennstoff oder Schmierstoff zu zeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein wie vorstehend definiertes Copolymer.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Brennstoffölzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines im Bereich von etwa 120-500 °C siedenden Mitteldestillatbrennstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Kaltfließverbesserers gemäß obiger Definition.

10 Derartige Brennstoffölzusammensetzungen können weiterhin als Brennstoffkomponente Biodiesel (aus tierischer und/oder pflanzlicher Produktion) in Anteilen von 0-30 Gew.-% umfassen.

15 Bevorzugte Brennstoffölzusammensetzungen sind ausgewählt unter Dieselkraftstoffen, Kerosin und Heizöl, wobei der Dieselkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung oder Gasverflüssigung erhältlich sein kann, ein Gemisch solcher Produkte darstellen und gegebenenfalls mit regenerativen Kraftstoffen vermischt sein kann. Solche Brennstoffölzusammensetzungen sind bevorzugt, wobei der Schwefelgehalt der Mischung höchstens 500 ppm beträgt.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines herkömmlichen Schmierstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Kaltfließverbesserers gemäß obiger Definition.

25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Copolymere in Kombination mit weiteren herkömmlichen Kaltfließverbesserern und /oder weiteren Schmier- und Brennstofföladditiven verwendet werden.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft außerdem Additivpakete, umfassend ein erfindungsgemäßes Copolymer gemäß obiger Definition in Kombination mit wenigstens einem weiteren konventionellen Schmier- und Brennstofföladditiv.

30

Detaillierte Beschreibung der Erfindung:

a) erfindungsgemäße Copolymere

35 Die erfindungsgemäßen Copolymere sind vorzugsweise im wesentlichen aus den oben definierten Monomeren M1, M2 und gegebenenfalls M3 aufgebaut. Herstellungsbedingt können

gegebenenfalls geringe Anteile einer als Regler (Ketten-Terminator) eingesetzten Verbindung enthalten sein.

Werden keine anderen Angaben gemacht so gelten folgende allgemeine Definitionen:

5

C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl steht insbesondere für C_1 - C_{40} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl und die höheren Homologen sowie die dazugehörigen Stellungsisomere. Analoges gilt für C_1 - C_{20} -Hydrocarbylreste. C_1 - C_{10} -Hydrocarbyl steht insbesondere für C_1 - C_{10} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl und Decyl. C_1 - C_6 -Hydrocarbyl steht insbesondere für C_1 - C_6 -Alkyl. C_1 - C_4 -Hydrocarbyl steht insbesondere für C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl. C_1 - C_6 -Alkyl steht darüber hinaus für Pentyl, Hexyl sowie die dazugehörigen Stellungsisomere.

10

15

20

C_2 - C_{10} -Hydroxyalkyl steht für C_2 - C_{10} -Alkyl, das durch eine Hydroxygruppe substituiert ist, wie 2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 2-, 3- und 4-Hydroxybutyl und dergleichen. Die Hydroxygruppe ist dabei vorzugsweise nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden, das α -ständig zu einem Heteroatom steht.

25

C_2 - C_{10} -Alkoxyalkylen steht insbesondere für C_n -Alkylen-O- $C_{(10-n)}$ -Alkyl, wobei n für eine Zahl von 1 bis 9 steht. Beispiele hierfür sind Methoxymethylen, Ethoxymethylen, Propoxymethylen, Methoxyethylen, Ethoxyethylen, Propoxyethylen, Methoxypropylen, Ethoxypropylen, Propoxypropylen und dergleichen.

30

C_1 - C_4 -Alkylenreste sind insbesondere Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 2,3-, 2,4-, 3,4- oder 1,4-Butylen.

C_n -Alkylenreste sind insbesondere Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 2,3-, 2,4-, 3,4- oder 1,4-Butylen, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-, 4,5- oder 1,5-Pentylen und dergleichen.

35

Als Beispiele für geeignete Monomere M 1 sind zu nennen: Mono-Alkene mit nicht-terminaler oder vorzugsweise terminaler Doppelbindung, insbesondere Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-

Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen und 1-Decen sowie die höheren einfach ungesättigten Homologen mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen.

Als Beispiele für bevorzugte Vinylverbindungen M2 sind zu nennen:

5

1-Vinylethylenglycoldiacetat, 1-Vinylethylenglycoldipropionat, 1-Vinylethylenglycoldibutanoat, 1-Vinylpropylenglycoldiacetat, 1-Vinylpropylenglycoldipropionat, 1-Vinylpropylenglycoldibutanoat, 2-Vinylpropylenglycoldiacetat, 2-Vinylpropylenglycoldipropionat, 2-Vinylpropylenglycoldibutanoat, Essigsäureallylester, Propionsäureallylester, Buttersäureallylester, Essigsäure-1-acetoxyallylester, Propionsäure-1-acetoxyallylester, Buttersäure-1-acetoxyallylester, Essigsäure-1-oxyethylcarbonylallylester, Propionsäure-1-oxyethylcarbonylallylester, Buttersäure-1-oxyethylcarbonylallylester, Propionsäure-1-oxypropylcarbonylallylester, Buttersäure-1-oxypropylcarbonylallylester,

10

2-Vinylmalonsäuredimethylester, 2-Vinylmalonsäurediethylester, 2-Vinylmalonsäuredipropylester, 2-Vinylmalonsäuredibutylester, 2-Allylmalonsäuredimethylester, 2-Allylmalonsäurediethylester, 2-Allylmalonsäuredipropylester, 2-Allylmalonsäuredibutylester, Vinyloxiran, die Methyl-2-vinyloxirane, die Dimethyl-2-vinyloxirane, 2-Vinyloxolan, die Methyl-2-vinyloxolane, die Dimethyl-2-vinyloxolane, die Trimethyl-2-vinyloxolane,

15

3-Vinyloxolan, die Methyl-3-vinyloxolane, die Dimethyloxolane, die Trimethyl-3-vinyloxolane, 4-Vinyl-1,3-dioxolan, die Methyl-4-vinyl-1,3-dioxolane, die Dimethyl-4-vinyl-1,3-dioxolane, insbesondere 2,2-Dimethyl-4-vinyl-1,3-dioxolan, die Trimethyl-4-vinyl-1,3-dioxolane, 2-Vinyl-1,3-dioxolan, die Methyl-2-vinyl-1,3-dioxolane, die Dimethyl-2-vinyl-1,3-dioxolane, die Trimethyl-2-vinyl-1,3-dioxolane,

20

2-Vinyltetrahydropyran, die Methyl-2-vinyltetrahydropyrane, die Dimethyl-2-vinyltetrahydropyrane, die Trimethyl-2-vinyltetrahydropyrane, insbesondere 2,6,6-Trimethyl-2-vinyltetrahydropyran,

25

3-Vinyltetrahydropyran, die Methyl-3-vinyltetrahydropyrane, die Dimethyl-3-vinyltetrahydropyrane, die Trimethyl-3-vinyltetrahydropyrane,

30

4-Vinyl-1,3-dioxan, die Methyl-4-vinyl-1,3-dioxane, die Dimethyl-4-vinyl-1,3-dioxane, die Trimethyl-4-vinyl-1,3-dioxane,

2-Vinyl-1,4-dioxan, die Methyl-2-vinyl-1,4-dioxane, die Dimethyl-2-vinyl-1,4-dioxane, die Trimethyl-2-vinyl-1,4-dioxane,

2-Vinyl-1,3-dioxan, die Methyl-2-vinyl-1,3-dioxane, die Dimethyl-2-vinyl-1,3-dioxane, die Trimethyl-2-vinyl-1,3-dioxane,

35

3-Vinyl-1,5-dioxan, die Methyl-, Dimethyl- und die Trimethyl-3-vinyl-1,5-dioxane.

Als Beispiele für geeignete Monomere M3 sind zu nennen:

C₁-C₂₀-Carbonsäurevinylester, insbesondere die Vinylester von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure und Melissinsäure; und C₁-C₂₀-Alkylacrylaten und C₁-C₂₀-Alkylmethacrylate, worin C₁-C₂₀-Alkyl für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosyl steht.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen außerdem ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von etwa 1000 bis 20000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10000 und insbesondere von 1000 bis 6000 auf.

Die Copolymere können auch ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 1000 bis 30000, insbesondere 1500 bis 15000 und/oder ein M_w/M_n-Verhältnis von 1,5 bis 5,0, insbesondere 1,8 bis 4,0 aufweisen.

Besonders bevorzugte Copolymere sind aufgebaut aus den Monomeren Ethylen, Vinylverbindung 1 (1-Vinylethylenglycoldiacetat; VV1) und gegebenenfalls Vinylacetat (VAC). Bezogen auf das Polymer beträgt der Gewichtsanteil der Monomere:

VAC: 0 – 42 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 2,5 bis 34 % und insbesondere etwa 7 bis 34 Gew.-%

VV1: 4 – 61 Gew.-%, vorzugsweise etwa 6 bis 61 Gew.%, besonders bevorzugt etwa 18 bis 61 Gew.-%, speziell etwa 18 bis 35 Gew.-%.

Die Viskosität derartiger Copolymere (bestimmt nach Ubbelohde DIN 51562) liegt bei etwa 5 - 25000 oder 10 bis 1000 mm²/s, insbesondere etwa 10 bis 1000 oder 20 bis 800 mm²/s jeweils bei einer Temperatur von etwa 120 °C.

b) Herstellung der Copolymere

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden nach an sich bekannten Verfahren hergestellt, vorzugsweise nach dem aus dem Stand der Technik (vgl. z.B. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5. Auflage, Stichwort: Waxes, Bd. A 28, S. 146 ff., VCH Weinheim, Ba-

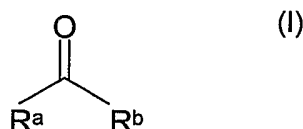
sel, Cambridge, New York, Tokio, 1996) bekannten Verfahren zur direkten radikalischen Hochdruck-Copolymerisation ungesättigter Verbindungen.

Die Herstellung der Copolymere 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.

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.

Als Regler zur Einstellung des Molekulargewichts der Copolymere verwendet man beispielsweise ein aliphatisches Aldehyd oder ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel I

15



20

oder Mischungen derselben.

Dabei sind die Reste R^a und R^b gleich oder verschieden und ausgewählt unter

- Wasserstoff;

- C_1 - C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec-Hexyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl;

- C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

Die Reste R^a und R^b können auch miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden sein. So können R^a und R^b beispielsweise gemeinsam folgende Alkylengruppen bilden: $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ oder $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$.

35

Die Verwendung von Propionaldehyd oder Ethylmethylketon als Regler ist ganz besonders bevorzugt.

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 Isododekan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan). Als weitere zusätzliche Regler können höhere Olefine, wie beispielsweise Propylen, eingesetzt werden.

Auch Mischungen der obigen Regler mit Wasserstoff oder Wasserstoff alleine sind ebenfalls bevorzugt.

Die Menge an verwendetem Regler entspricht den für das Hochdruckpolymerisationsverfahren üblichen Mengen.

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

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.

5 In einer bevorzugten Fahrweise werden die erfindungsgemäßen Copolymere so hergestellt, dass man eine Mischung der Monomeren M1, M2 und gegebenenfalls 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, 10 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.

15 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.

20 c) Brennstoffzusammensetzungen

Unter Brennstoffölzusammensetzungen versteht man erfindungsgemäß vorzugsweise Kraftstoffe. Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wie Dieseldkraftstoffe, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieseldkraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind.

25 Bei den Heizölen handelt es sich beispielsweise um schwefelarme oder schwefelreiche Erdölraffinate oder um Stein- oder Braunkohledestillate, die üblicherweise einen Siedebereich von 150 bis 400 °C aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Heizölen um schwefelarme Heizöle, beispielsweise um solche mit einem Schwefelgehalt von höchstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 0,005 Gew.-%, und insbesondere von höchstens 0,001 Gew.-%. Als Beispiele für Heizöl sei insbesondere Heizöl für häusliche Ölfeuerungsanlagen oder Heizöl EL genannt. Die Qualitätsanforderungen für solche Heizöle sind beispielsweise in DIN 51-603-1 festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A12, S. 617 ff., worauf hiermit 35 ausdrücklich Bezug genommen wird).

Bei den Dieselkraftstoffen handelt es sich beispielsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400 °C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360 °C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra low sulfur diesel" oder "City diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345 °C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285 °C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieselkraftstoffen sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ("gas to liquid" (GTL) Kraftstoffe) erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additiv zur Additivierung von Dieselkraftstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel oder zur Additivierung von Heizöl mit einem niedrigen Schwefelgehalt, beispielsweise mit einem Schwefelgehalt von höchstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 0,005 Gew.-%, und insbesondere von höchstens 0,001 Gew.-%, verwendet.

Das erfindungsgemäße Additiv wird vorzugsweise in einem Mengenanteil, bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölszusammensetzung, eingesetzt, der für sich gesehen einen im wesentlichen ausreichenden Einfluss auf die Kaltfließ Eigenschaften der Brennstoffölszusammensetzungen besitzt. Besonders bevorzugt wird das Additiv in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölszusammensetzung, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden als Kaltfließverbesserer gewöhnlich in einer Menge eingesetzt, die bewirkt, dass der CFPP-Wert (bestimmt nach DIN EN116) des additivierten Brennstoffs um wenigstens 1 Grad Celsius, wie z.B. um 1 bis 30, 1 bis 25, 3 bis 15 oder 5 bis 10 Grad Celsius sinkt. Der entsprechend bestimmte CFPP-Wert des zu additivierenden Brennstoffs kann dabei je nach Zusammensetzung des eingesetzten Grundbrennstoffs und Art und Menge der gegebenenfalls zugesetzten Co-Additive (wie z.B. herkömmlichen Kaltfließverbesserern) über einen weiten Bereich variieren und liegt z.B. im Bereich von etwa 0 bis -35, -5 bis -28 oder -8 bis -28 Grad Celsius.

d) Co-Additive

Die erfindungsgemäßen Copolymere können einzeln oder als Gemisch solcher Copolymere und gegebenenfalls in Kombination mit weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen den

5 Brennstoffölszusammensetzungen zugegeben werden.

Geeignete Zusatzstoffe, die in erfindungsgemäßen Brennstoffölen neben den erfindungsgemäßen Copolymer enthalten sein können, insbesondere für Dieselmotoren und Heizöle, umfassen Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, Schaumverhinderer
10 ("Antifoam"), Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, multifunktionelle Stabilisatoren, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Farbstoffe, Marker, Lösungsvermittler, Antistatika, Schmierfähigkeitsverbesserer, sowie weitere die Kälteeigenschaften des Brennstoffs verbessernde Additive, wie Nukleatoren, weitere herkömmliche Fließverbesserer ("MDFI"), Paraffindispersantien ("WASA") und die Kombination der beiden zuletzt genannten Additive
15 ("WAFI") (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd.A16, S.719 ff; oder die eingangs zitierten Patentschriften zur Fließverbesserern).

Als weitere konventionelle Kaltfließverbesserer sind insbesondere zu nennen:

- a) Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten
20 Monomer;
- b) Kammpolymere;
- c) Polyoxyalkylene;
- d) polare Stickstoffverbindungen;
- e) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivate; und
- 25 f) Poly(meth)acrylsäureester.

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

30 Geeignete Olefine sind beispielsweise solche mit 3 bis 10 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 (α -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α -
35 Olefine, besonders bevorzugt α -Olefine mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen.

Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen, insbesondere mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol.

5

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 α -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das α -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

10

15

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

20

Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern.

25

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.

30

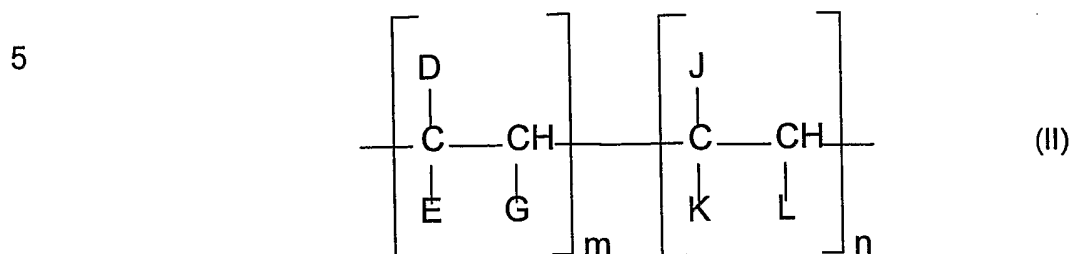
Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist im Copolymer in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Mol.-% und insbesondere von 5 bis 20 Mol.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert.

35

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.

Kammpolymere b) sind beispielsweise solche, die in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé 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} , COOR^{17} , OCOR^{17} , R^{18} , OCOR^{17} oder OR^{17} steht,

E für H, CH_3 , D oder R^{18} steht,

G für H oder D steht,

15 J für H, R^{18} , COOR^{17} , $\text{R}^{18}\text{COOR}^{17}$, Aryl oder Heterocyclyl steht,

K für H, COOR^{18} , OCOR^{18} , OR^{18} oder COOH steht,

L für H, $\text{R}^{18}\text{COOR}^{18}$, COOR^{18} , OCOR^{18} , COOH oder Aryl steht,

wobei

R^{17} für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise

20 mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

R^{18} 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.

25

Bevorzugte Kammpolymere sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem α -Olefin oder einem ungesättigten Ester, wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung der Anhydrid- bzw. Säurefunktion mit einem Alkohol mit wenigstens

30 10 Kohlenstoffatomen erhältlich. Weitere bevorzugte Kammpolymere sind Copolymere von α -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

35 Kammpolymere.

Geeignete Polyoxyalkylene c) sind 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 eine Polyoxyalkylengruppe 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 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^{19} und R^{20} jeweils unabhängig voneinander für R^{21} , $R^{21}CO-$, $R^{21}-O-CO(CH_2)_z-$ oder $R^{21}-O-CO(CH_2)_z-CO-$ stehen, wobei R^{21} für lineares C_1 - C_{30} -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.

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

Die polaren Stickstoffverbindungen d), die geeigneterweise öllöslich sind, können sowohl ionisch als auch nicht ionisch sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, besonders bevorzugt wenigstens 2 Substituenten der Formel $>NR^{22}$, worin R^{22} für einen C_8 - C_{40} -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_8 - C_{40} -Alkylrest. Geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin und

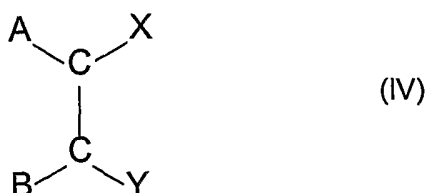
- die höheren linearen Homologen. Geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin und Methylbehenylamin. Geeignet sind auch Amingemische, insbesondere großtechnisch zugänglicher Amingemische, wie Fettamine oder hydrierte Tallamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial 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.
- 10 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
- 15 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
- 20 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^{36} für H oder R^{35} steht.
- Vorzugsweise ist A eine Methylen- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 20 Methyleneinheiten. Beispiele für geeignete Reste R^{23} und R^{24} sind 2-Hydroxy-ethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-
- 25 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 Azulen, 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 α -Pinen, Camphen, Bornylen, Norbonan, Norbonen,
- 35 Bicyclooctan und Bicycloocten.

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

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

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

10 Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate e) sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel IV



worin

20 Y für $\text{SO}_3^-(\text{NR}^{25}_3\text{R}^{26})^+$, $\text{SO}_3^-(\text{NHR}^{25}_2\text{R}^{26})^+$, $\text{SO}_3^-(\text{NH}_2\text{R}^{25}\text{R}^{26})$, $\text{SO}_3^-(\text{NH}_3\text{R}^{26})$ oder $\text{SO}_2\text{NR}^{25}\text{R}^{26}$ steht,
X für Y, $\text{CONR}^{25}\text{R}^{27}$, $\text{CO}_2^-(\text{NR}^{25}_3\text{R}^{27})^+$, $\text{CO}_2^-(\text{NHR}^{25}_2\text{R}^{27})^+$, $\text{R}^{28}\text{-COOR}^{27}$, $\text{NR}^{25}\text{COR}^{27}$, $\text{R}^{28}\text{OR}^{27}$,
 $\text{R}^{28}\text{OCOR}^{27}$, $\text{R}^{28}\text{R}^{27}$, $\text{N}(\text{COR}^{25})\text{R}^{27}$ oder $\text{Z}^-(\text{NR}^{25}_3\text{R}^{27})^+$ steht,

wobei

25 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 $\text{C}_2\text{-C}_5$ -Alkylen steht,

Z^- für ein Anionenäquivalent steht und

30 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.

Derartige Sulfocarbonsäuren bzw. Sulfonsäuren und ihre Derivate sind in der EP-A-0 261

35 957 beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

Geeignete Poly(meth)acrylsäureester f) sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth)Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiede-
5 nes 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 C₁₄- und C₁₅-Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly(meth)acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben,
10 worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Weitere geeignete Kaltfließverbesserer sind auch Alkylphenol-Aldehydharze, wie sie z.B. aus der EP-A-0857776, 1088045, 0311452 oder der WO-A-92/07047 und der DE-A-3328739 bekannt sind.

15 e) Additivpakete

Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ein Additivkonzentrat, enthaltend ein wie vorstehend definiertes erfindungsgemäßes Copolymer und wenigstens ein Verdün-
20 nungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff, insbesondere ausgewählt unter obigen Co-Additiven.

Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin, Naphtha oder Brightstock. Geeignet sind darüber hinaus aromatische
25 und aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Bei Mitteldestillaten, insbesondere bei Dieselkraftstoffen und Heizölen bevorzugt verwendete Verdünnungsmittel sind Naphtha, Kerosin, Dieselkraftstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphtha schwer, Solvesso® oder Shellsol® sowie Gemische dieser Lösungs- und Verdünnungsmittel.

30 Das erfindungsgemäße Copolymer liegt in den Konzentraten vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, vor.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nichtlimitierenden Beispiele näher erläutert.

Experimenteller Teil:a) Herstellungsbeispiele 1 bis 6

- 5 Es wurden insgesamt sechs verschiedene erfindungsgemäße Copolymere durch Hochdruckpolymerisation von Ethylen, Vinylverbindung 1 (VV1) und Vinylacetat (VAC) hergestellt.

Ethylen, VV1 und VAC wurden unter Zusatz von Propionaldehyd als Regler in einem Hochdruckautoklaven, wie er in der Literatur beschrieben wird (M. Buback *et al.*, *Chem. Ing. Tech.* 1994, 66, 510), polymerisiert.

Eine Mischung von 11,850 kg/h Ethylen, 5,557 kg/h Vinylacetat, 1,349 kg/h Vinylverbindung 1 und 1,231 kg/h Propionaldehyd wurde bei einer Temperatur von 30°C kontinuierlich durch einen auf einen Druck von 1700 bar gehaltenen 1l Rührautoklaven geleitet. Dabei wurde Vinylacetat im Zwischendruckbereich bei 260 bar, die Vinylverbindung in der Hochdruckzone bei 1700 bar am Vorwärmer-Eingang und der Propionaldehyd im Zwischendruckbereich zudosiert. Durch die kontinuierlich Zugabe von 10,7 g Initiator (tert.-Butylperoxypivalat; TBPP) pro Stunde (in Isododecan) in der Hochdruckzone bei 1700 bar am Vorwärmer-Ausgang wurde die Temperatur im Autoklavenreaktor auf 220°C gehalten. Das nach der Entspannung des Reaktionsgemisches in einer Menge von 4,2 kg/h anfallende Polymerisat entspricht einem Gesamtumsatz aller Einsatzstoffe von ca. 22%. Es enthält 67 Gew.-% Ethylen, 25 Gew.-% Vinylacetat und 8 Gew.-% Vinylverbindung 1. Die Viskosität liegt bei 60 mm²/s bei 120°C.

- 25 In Tabelle 1 sind die Polymerisationsbedingungen und in der Tabelle 2 die analytischen Daten der erhaltenen Polymerisate zusammengestellt.

Der Gehalt an Ethylen, VV1 und VAC in den erhaltenen Copolymeren wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Die Viskositäten wurden nach Ubbelohde DIN 51562 bestimmt.

Tabelle 1

Comonomerzulauf [ml/h]						Comonomerzulauf [g/h]				
Bsp.	T _{max.}	VAC	VV1	PA	TBPP + ID	E	VAC	VV1	PA	Reines TBPP
1	220	5950	1250	1520	1750	11850	5557	1349	1231	10,7

2	220	4200	4730	1460	1860	12000	3923	5104	1183	29,2
3	220	5430	5950	1630	1750	12010	5072	6420	1320	36,6
4	212	5900	1220	450	1080	12060	5511	1316	365	5,6
5	220	4250	4700	300	930	12350	3970	5071	243	14,6
6	212	5400	5930	280	1450	12000	5044	6398	227	25,3

E: Ethylen
VAC: Vinylacetat
VV1: Vinylverbindung 1
5 PA: Propionaldehyd (Modifier/Regler)
TBPP: tert-Butylperoxypivalat
ID: Isodecan

Tabelle 2

Bei- spiel	Austrag [g/h] Polymer	Copolymerzusammen- setzung [mol%]			Copolymerzusammen- setzung [Gew.-%]			Viskosität [mm ² /s] 120°C	Umsatz gesamt [%]
		E	VAC	VV1	E	VAC	VV1		
1	4200	87,5	10,8	1,7	66,6	25,4	8,0	60	22
2	5100	87,8	7,0	5,2	62,0	15,4	22,6	60	24
3	6200	85,1	8,8	6,1	56,2	18,3	25,5	60	26
4	3800	87,5	10,9	1,6	66,9	25,6	7,5	610	20
5	4600	87,2	7,6	5,2	61,0	16,4	22,6	610	22
6	5900	84,3	9,4	6,3	55,2	19,1	25,7	570	25

Viskosität bestimmt nach Ubbelohde DIN 51562

5

b) Testbeispiele 1 bis 3

Mit den oben hergestellten Copolymeren 1 bis 6 wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden folgende herkömmliche MDFI mitgetestet:

10

MDFI A: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6100, BASF AG)

MDFI B: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6103, BASF AG)

MDFI C: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6204, BASF AG)

MDFI D: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6310, BASF AG)

15 MDFI E: Vergleichsmuster: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

MDFI F: Vergleichsmuster: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

MDFI G: Vergleichsmuster: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

20

Es wurden herkömmliche Mitteldestillat-Brennstoffe mit obigen erfindungsgemäßen bzw. herkömmlichen Kaltfließverbesserern in unterschiedlichen Dosieraten additiviert und der CFPP-Wert nach DIN EN116 bestimmt.

Testbeispiel 1

25

Eingesetztes Mitteldestillat: Winterdiesel-Kraftstoff, Deutschland, CP = -5,9 °C (ASTM D2500), CFPP = -9 °C (DIN EN116), d = 825 kg/m³, CFPP-Ziel = -22 °C, IBP (Siedebeginn) = 197 °C, FBP (Siedende) = 358 °C, 90-20 (Temperaturdifferenz des 90 Vol.-%- und 20 Vol.-%-Wertes der Siedekurve) = 94 °C, 24,3 % n-Paraffine

Die ermittelten CFPP-Werte (in °C) der additivierten Mitteldestillatbrennstoffe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

5 Tabelle 3

	Dosierung [ppm]	
MDFI	300	500
MDFI A	-20	-23
MDFI B	-19	-19
MDFI C	-20	-20
MDFI D	-19	-23
MDFI E	-21	-21
MDFI F	-16	-18
MDFI G	-17	-19
Bsp. 1	-21	-23
Bsp. 3	-22	-24

Testbeispiel 2

- 10 Eingesetztes Mitteldestillat: ADO, Belgien, CP = -17 °C (ASTM D2500), CFPP = -19 °C (DIN EN116),
d = 836 kg/m³, CFPP-Ziel = -21 °C, IBP = 180 °C, FBP = 340 °C, 90-20 = 89 °C, 18,7 % n-Paraffine

Die ermittelten CFPP-Werte (in °C) der additivierten Mitteldestillatbrennstoffe sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4

	Dosierung [ppm]		
MDFI	100	150	300
MDFI A	-19	-22	-23
MDFI B	-17	-22	-23
MDFI D	-15		-22
MDFI G	-19	-21	-23
Bsp. 1	-20	-22	-23
Bsp. 2	-23	-25	-27
Bsp. 4	-21	-23	-24
Bsp. 5	-21	-21	-22

Testbeispiel 3

5

Eingesetztes Mitteldestillat: Dieselkraftstoff, Niederlande, CP = -8,6 °C (ASTM D2500), CFPP = -9 °C (DIN EN116), d = 838 kg/m³, CFPP-Ziel = -21 °C, IBP = 157 °C, FBP = 354 °C, 90-20 = 101 °C, 19,7 % n-Paraffine

- 10 Die ermittelten CFPP-Werte (in °C) der additivierten Mitteldestillatbrennstoffe sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

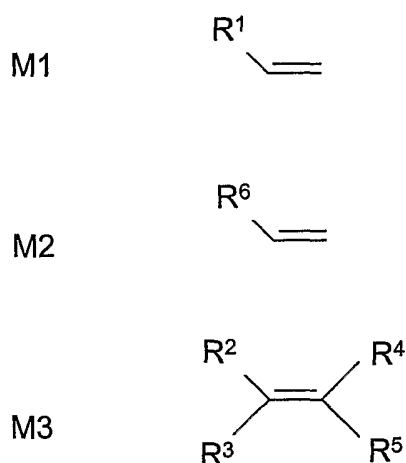
	Dosierung [ppm]		
MDFI	200	300	400
MDFI A	-20	-25	
MDFI B		-20	-20
MDFI C	-19	-21	
MDFI D	-19	-24	
MDFI E		-22	
MDFI F		-24	

	Dosierung [ppm]		
MDFI	200	300	400
MDFI G		-23	
Bsp. 1	-23	-26	
Bsp. 4	-21	-25	

Die in den Tabellen 3 bis 5 zusammengefassten Testergebnisse belegen eine überraschend gute Performance der erfindungsgemäßen Copolymere als Cold Flow Improver in Mitteldestillatbrennstoffzusammensetzungen. Mit den erfindungsgemäßen Additiven ist es nun einerseits möglich, vergleichbare CFPP-Werte wie mit herkömmlichen MDFI's, jedoch bei geringerer Dosierate einzustellen, bzw. bei gleicher Dosierung verbesserte (höhere) CFPP-Werte zu erzielen.

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung eines Copolymers, das eine Vinylverbindung einpolymerisiert enthält, in welchem die Vinylgruppe an ein sp^3 -hybridisiertes, Heteroatom-funktionalisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, als Additiv für Brennstofföle und Schmierstoffe.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Heteroatom unter O und N ausgewählt ist.
- 10 3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer die Vinylverbindung in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthält.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer aufgebaut ist aus den Monomeren, umfassend M1, M2 und gegebenenfalls M3, wobei M1, M2 und M3 die folgenden allgemeinen Formeln besitzen
- 15



- 20 worin
 R^1 für H oder C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl steht;
- R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für H, C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl,
 $-COOR^7$ oder $-OCOR^7$ stehen, wobei R^7 für C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl steht und wobei
- 25 wenigstens einer der Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für $-COOR^7$ oder $-OCOR^7$ steht;
und
- R^6 für $-CR^8R^9R^{10}$ steht, worin
- 30 R^8 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht,

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und für H, C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl, $A-OR^{11}$,
 $A-(C=O)R^{11}$, $A-O(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)OR^{11}$, $A-NR^{11}R^{12}$, $A(C=NR^{12})R^{11}$,
 $A-NR^{12}(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)NR^{11}R^{12}$, $A-NR^{12}(C=NR^{13})R^{11}$, $A-(C=NR^{13})NR^{12}R^{11}$,
 $A-CN$ oder $A-N=C-R^{11}$ stehen, worin

A für eine Einfachbindung oder für C_1 - C_4 -Alkylen steht, das gegebenenfalls
 durch eine Gruppe $A-OR^{11}$, $A-(C=O)R^{11}$, $A-O(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)OR^{11}$, $A-$
 $NR^{11}R^{12}$, $A(C=NR^{12})R^{11}$, $A-NR^{12}(C=O)R^{11}$, $A-(C=O)NR^{11}R^{12}$, $A-$
 $NR^{12}(C=NR^{13})R^{11}$,
 $A-(C=NR^{13})NR^{12}R^{11}$, $A-CN$ oder $A-N=C-R^{11}$ substituiert ist,

R^{11} für C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl steht und

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander für H, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Hydroxyalkyl
 oder C_3 - C_{10} -Alkoxyalkyl stehen,

wobei R^9 und R^{10} nicht gleichzeitig für H oder C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl stehen dürfen und
 wobei R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind,
 einen 3- bis 8-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden
 können, der durch wenigstens eine Gruppe O und/oder NR^{12} unterbrochen ist und der
 gegebenenfalls durch wenigstens eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und/oder C_1 - C_{10} -
 Alkoxygruppe substituiert ist.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren M1, M2
 und M3 in folgenden molaren Anteilen im Copolymer enthalten sind:

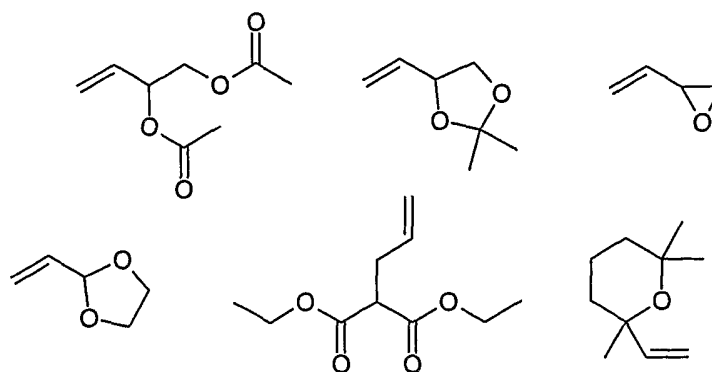
M1: 0,6 bis 0,999

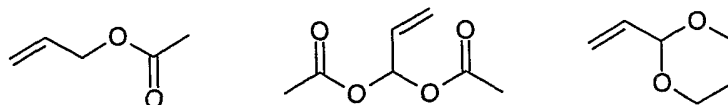
M2: 0,001 bis 0,2

M3: 0 bis 0,2.

6. Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, wobei Monomer M1 ausgewählt ist unter
 Ethylen, Propylen und 1-Buten.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei M2 ausgewählt ist
 unter





5

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei M3 ausgewählt ist unter C₁-C₂₀-Carbonsäurevinylestern und C₁-C₂₀-Hydrocarbyl(meth)acrylaten.
9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer ausgewählt ist unter Ethylen/1-Vinyl-ethylenglycoldiacetat und Ethylen/1-Vinyl-ethylenglycoldiacetat/Vinylacetat.
10. Verwendung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Copolymer als Kaltfließverbesserer eingesetzt wird.
11. Copolymer gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.
12. Brennstoffölszusammensetzung, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines im Bereich von 120-500 °C siedenden Mitteldestillatbrennstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Kaltfließverbesserers gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10.
13. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 12, wobei die Brennstoffkomponente Biodiesel (aus tierischer oder pflanzlicher Produktion) in Anteilen von 0-30 Gew.-% umfasst.
14. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 12, ausgewählt unter Dieseldiebstoffen, Kerosin und Heizöl.
15. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 14, wobei der Dieseldiebstoff durch Raffination, Kohlevergasung oder Gasverflüssigung erhältlich ist, oder ein Gemisch solcher Produkte darstellt und gegebenenfalls mit regenerativen Kraftstoffen vermischt ist.
16. Brennstoffölszusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei der Schwefelgehalt der Mischung höchstens 500 ppm beträgt.
17. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines herkömmlichen Schmierstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Kaltfließverbesserers gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10.

35

30

25

20

15

10

5

18. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Copolymer in Kombination mit wenigstens einem weiteren herkömmlichen Kaltfließverbesserer und /oder wenigstens einem weiteren Schmier- und Brennstofföladditiv verwendet wird.

5

19. Additivpaket, umfassend ein Copolymer gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 10 in Kombination mit wenigstens einem weiteren konventionellen Schmier- und Brennstofföladditiv.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10L1/18 C10L1/22 C08F210/02 C08L23/08 C10M149/02
C10M145/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10L C08F C08L C10M

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

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

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 476 145 B1 (PERRET PATRICE ET AL) 5 November 2002 (2002-11-05) column 3, line 18 - line 28; claims 1,6 -----	11
X	EP 1 195 393 A (EASTMAN CHEM CO) 10 April 2002 (2002-04-10) paragraph '0028!; claims 1,5; table 1 -----	1-19
X	US 6 121 399 A (CRAIN ALLEN LYNN ET AL) 19 September 2000 (2000-09-19) claim 1; examples 3-5,7-13 -----	11
X	US 5 554 200 A (BROD RAMAH J ET AL) 10 September 1996 (1996-09-10) column 3, line 51 - column 4, line 52; claim 1 column 5, line 40 - line 43 -----	1-6,8, 10-19
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 2004

Date of mailing of the international search report

16/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005735

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 478 368 A (LEWTAS KENNETH ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) column 4, line 45 - line 50 column 6, line 60 - column 7, line 17 column 13, line 48 - line 54; claim 1 -----	1-6, 8, 10-19
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198145 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1981-82320D XP002294550 & JP 56 120795 A (TOHO CHEM IND CO LTD) 22 September 1981 (1981-09-22) abstract -----	1-3, 9-19
X	EP 0 997 517 A (CLARIANT GMBH) 3 May 2000 (2000-05-03) paragraphs '0015!, '0016!, '0027!, '0028!, '0031!, '0036!; claim 1; example A4 -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005735

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6476145	B1	05-11-2002	AT 269882 T	15-07-2004
			AU 1971599 A	19-07-1999
			CA 2282688 A1	08-07-1999
			CN 1248991 T	29-03-2000
			DE 69824700 D1	29-07-2004
			EP 0963412 A1	15-12-1999
			WO 9933917 A1	08-07-1999
			JP 2001514699 T	11-09-2001
EP 1195393	A	10-04-2002	US 6608156 B1	19-08-2003
			EP 1195393 A2	10-04-2002
			US 6608157 B1	19-08-2003
US 6121399	A	19-09-2000	BR 9812979 A	08-08-2000
			CN 1276800 T	13-12-2000
			EP 1023340 A1	02-08-2000
			JP 2001520285 T	30-10-2001
			US 6121400 A	19-09-2000
			WO 9920666 A1	29-04-1999
			US 6228949 B1	08-05-2001
			US 6160057 A	12-12-2000
			US 2001051690 A1	13-12-2001
US 5554200	A	10-09-1996	AU 4561093 A	24-01-1994
			DE 69308304 D1	03-04-1997
			DE 69308304 T2	05-06-1997
			EP 0648258 A1	19-04-1995
			JP 3372253 B2	27-01-2003
			JP 7508776 T	28-09-1995
			AT 149199 T	15-03-1997
			AT 247704 T	15-09-2003
			AT 256723 T	15-01-2004
			CA 2137140 A1	06-01-1994
			CN 1081691 A ,B	09-02-1994
			DE 69333156 D1	25-09-2003
			DE 69333156 T2	09-06-2004
			DE 69333368 D1	29-01-2004
			WO 9400386 A1	06-01-1994
			EP 0739971 A2	30-10-1996
			EP 0741181 A2	06-11-1996
US 5478368	A	26-12-1995	AT 139558 T	15-07-1996
			CA 2080468 A1	20-10-1991
			CN 1056118 A ,B	13-11-1991
			DE 69120406 D1	25-07-1996
			DE 69120406 T2	07-11-1996
			EP 0525040 A1	03-02-1993
			WO 9116407 A1	31-10-1991
			JP 2902481 B2	07-06-1999
			JP 5506265 T	16-09-1993
JP 56120795	A	22-09-1981	NONE	
EP 0997517	A	03-05-2000	DE 19856270 A1	04-05-2000
			CA 2287660 A1	27-04-2000
			DE 59908293 D1	19-02-2004
			EP 0997517 A1	03-05-2000
			JP 2000129276 A	09-05-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0997517	A	NO 995224 A	28-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005735

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C10L1/18 C10L1/22 C08F210/02 C08L23/08 C10M149/02 C10M145/08		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C10L C08F C08L C10M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 476 145 B1 (PERRET PATRICE ET AL) 5. November 2002 (2002-11-05) Spalte 3, Zeile 18 - Zeile 28; Ansprüche 1,6 -----	11
X	EP 1 195 393 A (EASTMAN CHEM CO) 10. April 2002 (2002-04-10) Absatz '0028!; Ansprüche 1,5; Tabelle 1 -----	1-19
X	US 6 121 399 A (CRAIN ALLEN LYNN ET AL) 19. September 2000 (2000-09-19) Anspruch 1; Beispiele 3-5,7-13 -----	11
X	US 5 554 200 A (BROD RAMAH J ET AL) 10. September 1996 (1996-09-10) Spalte 3, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 52; Anspruch 1 Spalte 5, Zeile 40 - Zeile 43 -----	1-6,8, 10-19
-/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. September 2004		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/09/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bertrand, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005735

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 478 368 A (LEWTAS KENNETH ET AL) 26. Dezember 1995 (1995-12-26) Spalte 4, Zeile 45 - Zeile 50 Spalte 6, Zeile 60 - Spalte 7, Zeile 17 Spalte 13, Zeile 48 - Zeile 54; Anspruch 1 -----	1-6, 8, 10-19
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198145 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1981-82320D XP002294550 & JP 56 120795 A (TOHO CHEM IND CO LTD) 22. September 1981 (1981-09-22) Zusammenfassung -----	1-3, 9-19
X	EP 0 997 517 A (CLARIANT GMBH) 3. Mai 2000 (2000-05-03) Absätze '0015!', '0016!', '0027!', '0028!', '0031!', '0036!; Anspruch 1; Beispiel A4 -----	1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6476145 B1	05-11-2002	AT 269882 T	15-07-2004
		AU 1971599 A	19-07-1999
		CA 2282688 A1	08-07-1999
		CN 1248991 T	29-03-2000
		DE 69824700 D1	29-07-2004
		EP 0963412 A1	15-12-1999
		WO 9933917 A1	08-07-1999
		JP 2001514699 T	11-09-2001
EP 1195393 A	10-04-2002	US 6608156 B1	19-08-2003
		EP 1195393 A2	10-04-2002
		US 6608157 B1	19-08-2003
US 6121399 A	19-09-2000	BR 9812979 A	08-08-2000
		CN 1276800 T	13-12-2000
		EP 1023340 A1	02-08-2000
		JP 2001520285 T	30-10-2001
		US 6121400 A	19-09-2000
		WO 9920666 A1	29-04-1999
		US 6228949 B1	08-05-2001
		US 6160057 A	12-12-2000
		US 2001051690 A1	13-12-2001
US 5554200 A	10-09-1996	AU 4561093 A	24-01-1994
		DE 69308304 D1	03-04-1997
		DE 69308304 T2	05-06-1997
		EP 0648258 A1	19-04-1995
		JP 3372253 B2	27-01-2003
		JP 7508776 T	28-09-1995
		AT 149199 T	15-03-1997
		AT 247704 T	15-09-2003
		AT 256723 T	15-01-2004
		CA 2137140 A1	06-01-1994
		CN 1081691 A ,B	09-02-1994
		DE 69333156 D1	25-09-2003
		DE 69333156 T2	09-06-2004
		DE 69333368 D1	29-01-2004
		WO 9400386 A1	06-01-1994
		EP 0739971 A2	30-10-1996
		EP 0741181 A2	06-11-1996
US 5478368 A	26-12-1995	AT 139558 T	15-07-1996
		CA 2080468 A1	20-10-1991
		CN 1056118 A ,B	13-11-1991
		DE 69120406 D1	25-07-1996
		DE 69120406 T2	07-11-1996
		EP 0525040 A1	03-02-1993
		WO 9116407 A1	31-10-1991
		JP 2902481 B2	07-06-1999
		JP 5506265 T	16-09-1993
JP 56120795 A	22-09-1981	KEINE	
EP 0997517 A	03-05-2000	DE 19856270 A1	04-05-2000
		CA 2287660 A1	27-04-2000
		DE 59908293 D1	19-02-2004
		EP 0997517 A1	03-05-2000
		JP 2000129276 A	09-05-2000

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP2004/005735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0997517 A	NO	995224 A	28-04-2000