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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

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

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/040315 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C10L 1/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/002314

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 49 865.6 22. Oktober 2003 (22.10.2003) DE
103 49 864.8 22. Oktober 2003 (22.10.2003) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **TÄUBERT, Hiltrud** [DE/DE]; Ludwigslehde 21, 06667 Leissling (DE). **HAUBOLD, Wolfgang** [DE/DE]; Lauchstädter Strasse 43, 06217 Merseburg (DE). **MEYER, Torsten** [DE/DE]; Inselstrasse 14, 09113 Chemnitz (DE). **BRAUER, Erhard** [DE/DE]; Strasse der Freundschaft 6, 06246 Knapendorf (DE). **VON DER WENSE, Dietrich** [DE/DE]; Im Borngarten 1, 07751 Golmsdorf (DE).

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

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

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

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

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) **Title:** ADDITIVE MIXTURE AS COMPONENT OF A MINERAL OIL COMPOSITION

(54) **Bezeichnung:** ADDITIVMISCHUNG ALS BESTANDTEIL EINER REZEPTUR AUS MINERALÖL

(57) **Abstract:** An additive mixture as component of a mineral oil composition comprises, as main components and trace proportions of the additive mixture, the following additive components: a) ethylene vinyl ester copolymers modified with polar groups with molecular mass weight averages of 3,000 to 50,000 and an ethylene component of 50 to 90 mass %, b) C_{12}-C_{40} monocarboxylic acids with C_2-C_6 oxyalkyl bridges and/or c) partly and/or completely imidated copolymers of unsaturated C_4-C_{20} dicarboxylic anhydrides and vinyl aromatics and/or C_2-C_{36} α-olefins, whereby the content of the additive mixture in the mineral oil is 0.005 to 1 mass %. The compositions are suitable for low temperature flowing media and high lubricity mineral oil fuels of high ease of flow.

(57) **Zusammenfassung:** Eine Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung enthält die Additivkomponenten a)durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%, und b) C2-C6-oxyalkylverbrückte C12-C40-Monocarbonsäuren, und/oder c)partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus ungesättigten C4-C20- Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C2-C36-a-Olefinen, wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% beträgt. Die Rezepturen sind als bei niedrigen Temperaturen zu transportierende fliessfähige Medien und als Mineralölkraftstoff hoher Schmierwirkung und Fliessfähigkeit geeignet.

WO 2005/040315 A1

Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft eine Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung sowie ein Verfahren zur Herstellung einer die Additivmischung enthaltenden Rezeptur aus Mineralöl.

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

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

Aufgabe der Erfindung ist eine Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung, die ein verbessertes Fliessverhalten und eine verbesserte Lagerbeständigkeit bei niedrigen Temperaturen und eine verbesserte Schmierfähigkeit besitzt. Durch das verbesserte

Fliessverhalten soll eine Energieeinsparung bei den Pumpenaggregaten erreicht werden, durch die der Transport dieser Rezepturen erfolgt. Die Entwicklung der Additivmischungen soll unter dem Gesichtspunkt des Einsatzes von Mineralölen mit sehr niedrigem Schwefelgehalt erfolgen, um Treibstoffe verbesserter Umweltverträglichkeit hinsichtlich der Schadstoffemission von Fahrzeugen zu erzielen.

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch eine Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung gelöst, wobei die Additivmischung erfindungsgemäß die Additivkomponenten

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

und

b) C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren,

und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus C_4-C_{20}-ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen

enthalten,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt.

Beispiele für die Vinylesterkomponenten, die in den modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymeren enthalten sein können, sind Vinylacetat, Vinylpropionat, 2-Ethylhexyl-

vinylester, Vinyllaurat, 2-Hydroxyethylvinylester und 4-Hydroxybutylvinylester.

Die Ethylen-Vinylester-Copolymere können als weitere ungesättigte Esterkomponenten 1 bis 30 Masse%, bezogen auf den Vinylester, (Meth)acrylsäureester wie Acrylsäuremethylester, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Dodecylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat und/oder Vinylether wie Octylvinylether oder Hexandiolmonovinylether enthalten.

Die Modifizierung der Ethylen-Vinylester-Copolymere durch polare Gruppen besteht in dem Einbau spezieller Endgruppen wie Aldehyd-Endgruppen, bevorzugt Endgruppen aus Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Carboxyalkylmercaptoendgruppen, bevorzugt Endgruppen aus Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure, oder Alkoxyendgruppen in das Copolymer, in dem Einbau von Hydroxy- und/oder Carboxygruppen in das Copolymer durch partielle Oxidation oder Verseifung, in der Umsetzung der Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Aldehyden zu Halbacetalen oder in der Aufpfropfung polarer, ethylenisch ungesättigter Monomerer auf das Copolymer.

Die in der Additivmischung enthaltenen durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere sind bevorzugt oxidierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000, Säurezahlen von 2 bis 40 mg KOH/g und OH-Zahlen von 20 bis 150 mg KOH/g, oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000, bei denen 5 bis 30 Mol% der Vinylacetateinheiten verseift vorliegen, oder

Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd.

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

Bevorzugt als durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere sind ebenfalls mit 6 bis 20 Masse% polaren ungesättigten Monomeren vom Typ Vinylester, (Meth)acrylester und/oder Vinylether gepfropfte Ethylen-Vinylester-Copolymere.

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

Besonders bevorzugt als modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere sind mit Vinylacetat gepfropfte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse%, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerrückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepfropften Vinylacetat-Seitenketten 10 bis 20 Masse% beträgt.

Die modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere können bis 35 Masse% Poly-C_6-C_{36}-alkyl-(meth)acrylate und/oder nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere enthalten.

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

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

Bevorzugt werden als C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren b) ebenfalls Mischester von Polyalkoholen, bei denen die Polyalkohole durch Mischungen von C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren verestert sind. Spezielle Beispiele für C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren sind der Monoester von Ethylenglycol mit Dilinolensäure, einer C_{36}-Dimersäure, der Diester von Propy-lenglycol mit Ölsäure und der Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure.

Besonders bevorzugt als C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren b) sind Ester von ungesättigten C_{16}-C_{24}-Monocarbonsäuren mit C_3-C_4-Polyalkoholen, wobei der Anteil von C_{22}-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmas-

se der C_{16}-C_{24} Monocarbonsäuren, 45 bis 52 Masse% beträgt.

Beispiele für ungesättigte C_{16}-C_{24}-Monocarbonsäuren, die in den bevorzugten Estern von ungesättigten C_{16}-C_{24}-Monocarbonsäuren mit C_3-C_4-Polyalkoholen als Additivkomponente b) enthalten sein können, sind Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

Beispiele für ethylenisch ungesättigte C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydride, die als Monomerkomponente in den Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen, die in der Additivmischung der Mineralölrezepturen als Additivkomponente c) partiell und/oder vollständig imidisiert vorliegen, sind Allylsuccinsäureanhydrid, Bicycloheptendicarbonsäureanhydrid, Bicyclooctendicarbonsäureanhydrid, Carbomethoxymaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Cyclohexendicarbonsäureanhydrid, Dodecencylbernsteinsäureanhydrid, Glutaconsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Mesaconsäureanhydrid, Methylbicycloheptendicarbonsäureanhydrid und/oder Methylcyclohexendicarbonsäureanhydrid, bevorzugt werden Maleinsäureanhydrid und/oder Itakonsäureanhydrid.

Beispiele für geeignete Vinylaromaten als Comonomere, die als Monomerkomponenten in den partiell und/oder vollständig imidisierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden c) der Additivmischungen enthalten sein können, sind Styrol, α-Methylstyrol und Vinylpyridin.

Beispiele für geeignete C_2-C_{36}-α-Olefine als Comonomere, die als Monomerkomponenten in den partiell und/oder vollständig imidisierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden c) der Additivmischungen enthalten sein können, sind ethylenisch ungesättigten Monomere vom Typ C_2-C_{20}-Olefine, C_4-C_{21}-Acrylsäureester, C_5-C_{22}-Methacrylsäureester, C_5-C_{14}-Vinylsilane, C_6-C_{15}-Acrylatsilane, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Vinyloxazolin, Isopropenyloxazolin, Vinylpyrrolidon, Amino-C_1-C_8-alkyl-(meth)acrylate, C_3-C_{20}-Vinylester, C_3-C_{20}-Vinylether und/oder Hydroxy-C_1-C_8-alkyl-(meth)acrylate.

Bevorzugte Comonomere als Monomerkomponenten in den partiell und/oder vollständig imidisierten Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden c) der Additivmischungen sind Isobutylen, Diisobutylen, Vinylacetat, Styrol und α-Methylstyrol.

Die partiell imidisierten Copolymere aus C_4-C_{20}-ethylenisch ungesättigten Säureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen als Additivkomponente c) haben bevorzugt ein Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmittel von 5000 bis 500000, bei denen die partielle Imidisierung mit Ammoniak, C_1-C_{24}-Monoalkylaminen, C_6-C_{18}-aromatischen Monoaminen, C_2-C_{18}-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C_2-C_4-alkylen)-oxiden einer Molmasse von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C_2-C_4-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 erfolgt ist, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C_1-C_{24}-Monoalkylamine, C_6-C_{18}-aromatische Monoamine, C_2-C_{18}-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C_2-C_4-alky-

len)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly-(C_2-C_4-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Insbesondere geeignet als partiell imidisierte Copolymere aus ethylenisch ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden c) sind mit C_{12}-C_{24}-Monoalkyl-aminen wie Oleylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin oder Eicosylamin, monosubstituierten Diaminen vom Typ N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyl-1,3-diaminopropan oder N-Octadecylpropylentriamin oder Aminoalkoholen wie Aminodecan-10-ol oder Aminohexadecan-16-ol imidisierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Die partiell imidisierten Copolymere aus ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen als Additivkomponente c) sind besonders bevorzugt partiell mit C_6-C_{24}-Monoalkylaminen imidisierte Maleinsäureanhydrid-α-Methylstyrol-Copolymere, bei denen das Molverhältnis Anhydridgruppen im Copolymer / gebundenes C_6-C_{24}-Monoalkylamin im Copolymer 8 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

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

Bevorzugt sind die Mineralöle in den Rezepturen aus Mineralöl und geringen Anteilen einer Additivmischung Rohöle oder Brennstofföle aus einem Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt unter 0,05 Masse%, insbesondere Heizöle, Gasöle oder Dieselöle.

Der bevorzugte Gehalt der Additivmischung im Mineralöl liegt bei 0,01 bis 0,3 Masse%.

Das Mineralöl kann weiterhin insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten vom Typ Fettsäuregemische, polare Stickstoffverbindungen, bevorzugt Polyamine, Etheramine, Aminoalkohole, Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren; C_7-C_{30}-Alkohole, Polyalkylenglycole, Ester oder Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere, Kohlenwasserstoffpolymere, Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, aromatische Verbindungen mit C_8-C_{100}-Alkylsubsti-tuenten, carboxylierte Polyamine, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Metalldesaktivatoren, Cetanverbesserer, Entschäumer und/-oder Cosolventien enthalten.

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

Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindungen vom Typ

Polyamine sind N-Hexadecyl-1,3-diaminopropan, N-Octadecyldipropylentriamin, N-Dodecyl-1,3-diaminopropan, N,N'-Didodecyl-1,3-diaminopropan und N,N'-Dioctadecyldipropylentriamin.

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

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

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

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

Spezielle Beispiele für die im Mineralöl als weitere Additivkomponenten enthaltenen polaren Stickstoffverbindun-

gen vom Typ Aminsalze sind N-Methyl-triethanolammoniumdistearylesterchlorid und N-Methyltriethanolammoniumdistearylestermethosulfat.

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

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

Beispiele für Ester von Polyoxyalkylenverbindungen, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind C_{10}-C_{24}-Monoalkylester- oder Dialkylester von Polyalkylenglycolen wie Polyethylenglycolmonostearylester oder Polypropylenglycoldioleat.

Beispiele für Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind C_1-C_4-Monoalkylether oder Dialkylether von Polyalkylenglycolen wie Polyethylenglycolmonomethylether oder Polypropylenglycoldibutylether.

Beispiele für Kohlenwasserstoffpolymere, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Copolymere aus Ethylen und C_3-C_{20}-α-Olefinen wie Ethylen-Propylen-Copolymere oder Ethylen-Dodecen-Copolymere oder hydrierte Polymere von mehrfach ungesättigten Monomeren vom Typ hydrierte Dien-Copolymere wie hydriertes Polybutadien oder hydriertes Polyisopren mit Molmassen-Zahlenmitteln bis 30000.

Beispiele für Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Copolymere, die durch Umsetzung alkylierter Phenole wie Phenol-Propylenoligomer-Addukten mit Paraformaldehyd hergestellt werden können.

Beispiele für aromatische Verbindungen mit C_8-C_{100}-Alkylsubstituenten, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Verbindungen, die durch Friedel-Krafts-Kondensation halogenierter Kohlenwasserstoffe wie halogeniertem Polyethylenwachs mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzen oder Naphthalin hergestellt werden können.

Beispiele für Detergentien, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind aliphatische Sulfonsäuren wie C_8-C_{30}-Alkansulfonate oder aromatisch-aliphatische Alkansulfonate, insbesondere Nonylbenzolsulfonsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure und Nonylnaphthalinsulfonsäure.

Beispiele für Demulgatoren, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind oxalkylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, Polyalkylenglycol-modifizierte Diglycidether, Polyesteramine oder alkoxylierte Fettsäuren.

Beispiele für Cetanverbesserer, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind organische Salpetersäureester wie Ethylhexylnitrat, Cyclohexylnitrat oder Ethoxyethylnitrat, oder lösliche organische Peroxide, Hydroperoxide oder Perester.

Bevorzugte Entschäumer, die als weitere Additivkomponenten im Mineralöl enthalten sein können, sind Polyalkylenoxid-Siloxan-Blockcopolymere und carboxylierte Polyamine.

Beispiele für Polyalkylenoxid-Siloxan-Blockcopolymere sind Blockcopolymere, die eine Kombination trifunktioneller Siloxanblöcke wie Monomethylsiloxangruppen, difunktioneller Siloxangruppen wie Dimethylsiloxangruppen und monofunktioneller Siloxangruppen wie Trimethylsiloxangruppen enthalten, eine bevorzugte Länge der Siloxanblöcke beträgt 5 bis 20 Monomereinheiten. Für die Polyalkylenoxid-Blöcke beträgt die bevorzugte Länge 2 bis 40 Monomereinheiten, bevorzugt werden Polyoxyalkylenblöcke aus Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten.

Beispiele für carboxylierte Polyamine als Entschäumer sind Reaktionsprodukte aus C_8-C_{24}-Fettsäuren und Aminen wie Ethylendiamin, Butylendiamin, Diethylentriamin und Pentaethylenhexamin-1,2-diaminobutanol.

Beispiele für Cosolventien, die als weitere Additivkomponenten in den Zusammensetzungen aus Mineralöl enthalten sein können, sind Benzinfraktionen, Toluen, Xylen, Ethylbenzen, Isononanol, Ethylhexanol, Dodecylphenol, epoxidiertes Rapsöl und epoxidiertes Sojabohnenöl.

Die Rezepturen aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem erfindungsgemäß Rezepturen, die die Additivkomponenten

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

b) C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus C_4-C_{20}-ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen

enthalten,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt,

nach einem Vorhomogenisierungsverfahren hergestellt werden, bei dem

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

wobei dem Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Rezepturen aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung sind bevorzugt als bei niedrigen Temperaturen zu trans-

portierende fließfähige Medien und als Mineralölkraftstoff hoher Schmierwirkung und Fliessfähigkeit geeignet.

Beispiele für die bei niedrigen Temperaturen zu transportierenden fließfähigen Medien sind der Transport von Rohöl-Rezepturen von der Förderstelle des Rohöls durch Pipelines zur Verladung und zur Lagerung sowie der Transport von Diesel- oder Heizölrezepturen in Rohrleitungen.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert.

BEISPIELE

Die Kennzahlen wurden nach folgenden Prüfverfahren ermittelt :

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

Vinylacetatgehalt : modifiziertes Verfahren nach ISO 8995, DIN 16778 Teil 2 :
2 g Probe werden auf 0,001 g genau eingewogen und in einem 300 ml Erlenmeyerkolben mit 70 ml destilliertem Xylen und 2 Siedeperlen rd. 15 min unter Erwärmung am Rückflusskühler gelöst. Anschließend werden rd. 30 ml Ethanol langsam durch den Rückflusskühler zugegeben, der Erlenmeyerkolben wird von der Heizplatte genommen, es werden 30 ml Ethanol, 0,5 n KOH aus der Bürette und 2 Siedeperlen hinzugefügt, und die Probe wird 1 h am Rückfluss gekocht. Danach wird die Probe erneut vom Rückfluss genommen, mit 30 ml methanolisch-wässriger 0,5 n HCl und 2 Siedeperlen versetzt und 15 min am Rückfluss weitergekocht. Die Probe wird anschließend nach Zugabe von 2 bis 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (1 Masse% in Ethanol) mit ethanolischer 0,5 n KOH tropfenweise unter Schütteln bis zum Farbumschlag nach rot titriert. Parallel dazu ist ein Blindwert zu ermitteln.

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

E = Einwaage in g

F = Faktor der ethanolischen 0,5 n KOH

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

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

Schmierfähigkeit: Lubricity-Test (korrigierter „wear scar diameter" bei 60°C) nach ISO 12156-1

Kurzzeitsediment-Test :

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

SEDAB Filtrations-Test :

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

Beispiel 1

1.1 Ausgangsprodukte

1.1.1 Unadditivierter Diesel

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

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

1.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 60 Masse% eines Vinylacetat-gepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 45 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3800 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 40 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 1920 g/mol).

1.1.3 Additivkomponente b)

Gemisch C_3-oxyalkylverbrückter ungesättigter C_{18}-C_{24}-Carbonsäuren, Veresterungsgrad 92 Mol%, Gehalt an C_{18}-

ungesättigten Fettsäuren 32 Masse%, Gehalt an C_{22}-ungesättigten Fettsäuren 48 Masse%, Jodzahl 96

1.1.4 Additivkomponente c)

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 9500 g/mol, Säurezahl 29

1.1.5 Weitere Additivkomponenten: Didodecylamidobenzoat

1.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Dieselaromatenfraktion, 50 kg einer 50%igen Lösung der Additivkomponente a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch (Solvesso), 25 kg der Additivkomponente b) und 1 kg der weiteren Additivkomponenten Didodecylamidobenzoat 90 min bei 65°C gemischt und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

1.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

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

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -10°C. Der Lubricity-Test ergibt einen „wear scar diameter" von 395 µm.

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

Beispiel 2

2.1 Ausgangsprodukte

2.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 030210 DGO Test DK 2

Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +8 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +3 °C
Siedeanalyse :

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

Lubricity-Test : 556 µm

2.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 50 Masse% eines teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Gewichtsmittel 1600 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 29 Masse%, Verseifungsgrad 15 Mol%) und 50 Masse% eines nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA

Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 29 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 2015 g/mol.

2.1.3 Additivkomponente b) : Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure

2.1.4 Additivkomponente c)

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 21000 g/mol, Säurezahl 37

2.1.5 Weitere Additivkomponente

Vinylacetat-Ethylhexylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 1,5 : 1, Molmassen-Zahlenmittel 13500)

2.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 25 kg der Additivkomponente b) und 20 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Vinylacetat-Ethylhexylacrylat-Copolymer in Toluen 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

2.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

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

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -10°C. Der Lubricity-Test ergibt einen „wear scar diameter" von 387 µm.
Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtverseifte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -5°C und der „wear scar diameter" 528 µm.

Beispiel 3

3.1 Ausgangsprodukte

3.1.1 Unadditiviertes Heizöl

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

Siedeanalyse :

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

3.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 40 Masse% eines oxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Zahlenmittel 950 g/mol, Vinylacetatgehalt 29,5 Masse%, Säurezahl 18 mg KOH/g, OH-Zahl 70 mg KOH/g) und 60 Masse% eines nichtoxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32,5 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4400 g/mol.

3.1.3 Additivkomponente b) : Diester von Propylenglycol mit Ölsäure

3.1.4 Additivkomponente c):

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 9500 g/mol, Säurezahl 25

3.1.5 Weitere Additivkomponente: 2-Amino-2-methyldodecanol

3.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 10,0 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 10 kg der Additivkomponente b) und 2,0 kg der weiteren Additivkomponente 2-Amino-2-methyl-dodecanol 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

3.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

In einen Produktstrom nichtadditiviertes Heizöl Charge 030225 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 3.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.
Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -15°C.
Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtoxidierte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -13°C.

Beispiel 4

4.1 Ausgangsprodukte

4.1.1 Unadditiviertes Heizöl : Charge 030218 Test HEL 2

Charakterisierung :
Cloud Point (CP): +2 °C ;
Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

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

4.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 40 Masse% eines Vinylacetatgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 38 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 6400 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 60 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4400 g/mol.

4.1.3 Additivkomponente b)

Gemisch C_3-oxyalkylverbrückter ungesättigter C_{18}-C_{24}-Carbonsäuren, Veresterungsgrad 92 Mol%, Gehalt an C_{18}-ungesättigten Fettsäuren 32 Masse%, Gehalt an C_{22}-ungesättigten Fettsäuren 48 Masse%, Jodzahl 96

4.1.4 Weitere Additivkomponenten

Polyethylenglycolmonomethylether, Molmassen-Zahlenmittel 1500

Laurylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 3 : 1)

4.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einen Rührbehälter, der 20 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion enthält, werden 10 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente b) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion und als weitere Additivkomponenten 1,0 kg Polyethylenglycolmonomethylether und 6,2 kg einer 20%igen Lösung von Laurylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer in Toluen eingetragen, 90

min gerührt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

4.3 Herstellung der Rezeptur aus Mineralöl

In einen Produktstrom nichtadditiviertes Heizöl Charge 030218 bei 800 kg/min wird mit 0,28 kg/min die Additivlösung nach 4.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

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

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtgepfropfte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -1°C.

Beispiel 5

5.1 Ausgangsprodukte

5.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 16080601 Test DK 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +6 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

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

5.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 60 Masse% eines Vinylacetatgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 45 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3800 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 40 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 30,1 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 1920 g/mol).

5.1.3 Additivkomponente b)

Gemisch C_3-oxyalkylverbrückter ungesättigter C_{18}-C_{24}-Carbonsäuren, Veresterungsgrad 92 Mol%, Gehalt an C_{18}-ungesättigten Fettsäuren 32 Masse%, Gehalt an C_{22}-ungesättigten Fettsäuren 48 Masse%, Jodzahl 96

5.1.4 Additivkomponente c)

Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 26500 g/mol, Säurezahl 8,2

5.1.5 Weitere Additivkomponente

Octadecylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer (Molverhältnis 4 : 1, Molmassen-Zahlenmittel 13500)

5.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 10 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 20 kg einer 50%igen Lösung der Additivkomponente a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch, 10 kg der Additivkomponente b) und 8 kg einer 20%igen Lösung der weiteren Additivkomponente Octadecylacrylat-Ethylacrylat-Copolymer in Toluen 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

5.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

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

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -17°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +6°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als bestanden (500 ml in 75 s).

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtgepfropfte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -3°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +10°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als nicht bestanden (468 ml in >120 s).

Beispiel 6

6.1 Ausgangsprodukte

6.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 030210 Test DK 2

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +7 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

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

6.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 50 Masse% eines teilverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Gewichtsmittel 1650 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%, Verseifungsgrad 15 Mol%) und 50 Masse% eines nichtverseiften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Zahlenmittel 2015 g/mol.

6.1.3 Additivkomponente c)

Octadecen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{16}-C_{18}-Fettamin teilimidisiert, Säurezahl 40, Molmassen-Zahlenmittel 4200 g/mol,

6.1.4 Weitere Additivkomponenten

Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure

Dipropylenglycolmonopropylether

6.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 10 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 20 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 10 kg der weiteren Additivkomponente Triester von Pentaerythrit mit Stearinsäure und 1 kg der weiteren Additivkomponente Dipropylenglycolmonopropylether 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

6.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 030210 bei 800 kg/min wird mit 0,24 kg/min die Additivlösung nach 6.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.
Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -7°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +8°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als bestanden (500 ml in 82 s).
Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtverseifte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -5°C. Der CP-Wert des Kurzzeitsediment-Tests beträgt +12°C. Der SEDAB Filtrations-Test gilt als nicht bestanden (468 ml in >120 s).

Beispiel 7

7.1 Ausgangsprodukte

7.1.1 Unadditiviertes Heizöl

Charge : 030225 Test HEL 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +1 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : -1 °C

Siedeanalyse :

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

7.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 40 Masse% eines oxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Molmassen-Zahlenmittel 950 g/mol, Säurezahl 18 mg KOH/g, OH-Zahl 70 mg KOH/g) und 60 Masse% eines nichtoxidierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 32 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 4400 g/mol.

7.1.3 Additivkomponente b) : Diester von Propylenglycol mit Ölsäure

7.1.4 Additivkomponente c)

α-Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit Oleylamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 16500 g/mol, Säurezahl 15

7.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 60%igen Lösung der Additivkomponente a) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion und 25 kg der Additivkomponente b) 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

7.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

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

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

Wird unter gleichen Bedingungen eine Mineralölrezeptur hergestellt, die ausschließlich das nichtverseifte Copolymerwachs als Additiv enthält, so beträgt der CFPP-Wert -13°C.

Beispiel 8

8.1 Ausgangsprodukte

8.1.1 Unadditivierter Diesel

Charge : 16080601 Test DK 1

Charakterisierung :

Cloud Point (CP): +6 °C ;

Cold Filter Plugging Point (CFPP) : +2 °C

Siedeanalyse :

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

8.1.2 Additivkomponente a)

Mischung aus 40 Masse% eines Vinylacetatgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (hergestellt nach DD 293 125 A5, Gesamtgehalt an Vinylacetat 38 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 3900 g/mol, Vinylacetatgehalt des nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses 32 Masse%) und 60 Masse% eines nichtgepfropften Ethylen-Vinylacetat-Copolymerwachses (Hersteller LEUNA Polymer GmbH, Vinylacetatgehalt 33 Masse%, Molmassen-Gewichtsmittel 2300 g/mol.

8.1.3 Additivkomponente c)

α-Methylstyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, mit C_{12}-C_{14}-Cocosamin teilimidisiert, Molmassenzahlenmittel 11000 g/mol, Säurezahl 25, Schmelzpunkt 63°C

8.1.4 Weitere Additivkomponenten

Pentaethylenhexamin-1,2-diaminobutanol

Polypropylenglycol Molmasse 1500

8.2 Herstellung der Additivkomponenten enthaltenden Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten

In einem Rührbehälter werden 25 kg einer 40%igen Lösung der Additivkomponente c) in C_8-C_9-Diesel-Aromatenfraktion, 50 kg einer 50%igen Lösung der Additivkomponente a) in einem aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch, 4 kg der weiteren Additivkomponente Pentaethylenhexamin-1,2-diaminobutanol
und 3 kg der weiteren Additivkomponente Polypropylenglycol Molmasse 1500
eingetragen, 90 min bei 65°C gemischt, und die Mischung in einen Vorratstank überführt.

8.3 Herstellung der Mineralölrezeptur

In einen Produktstrom nichtadditiviertem Diesel Charge 16080601 bei 800 kg/min wird mit 0,48 kg/min die Additivlösung nach 8.2 eingespritzt und in einen Lagertank überführt.

Die Ausprüfung der Kältebeständigkeit der Mineralölrezeptur ergibt einen CFPP-Wert von -13°C.

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

Patentansprüche

1. Additivmischung als Bestandteil einer Rezeptur aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen einer Additivmischung, dadurch gekennzeichnet, dass die Additivmischung die Additivkomponenten
a) durch polare Gruppen modifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Molmassengewichtsmitteln von 3000 bis 50000 und einem Ethylenanteil von 50 bis 90 Masse%,
und
b) C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, und/oder
c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus ungesättigten C_4-C_{20}- Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen enthalten,
wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) jeweils 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt.

2. Additivmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere oxidierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000, Säurezahlen von 2 bis 40 mg KOH/g und OH-Zahlen von 20 bis 150 mg KOH/g, oder teilverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassen-Zahlenmitteln von 800 bis 5000 sind, bei denen 5 bis 30 Mol% der Vinylacetateinheiten verseift vorliegen,

oder Halbacetale von Ethylen-Vinylester-Vinylalkohol-Copolymeren mit Butyraldehyd, sind.

3. Additivmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere mit 6 bis 20 Masse% polaren ungesättigten Monomeren vom Typ Vinylester, (Meth)-acrylester und/oder Vinylether gepfropfte Ethylen-Vinylester-Copolymere sind.

4. Additivmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die durch polare Gruppen modifizierten Ethylen-Vinylester-Copolymere mit Vinylacetat gepfropfte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit Molmassenzahlenmitteln von 800 bis 5000 und einem Gesamtvinylacetatgehalt von 20 bis 60 Masse% sind, wobei der Vinylacetatgehalt der Copolymerrückgratkette 10 bis 40 Masse% und der Anteil der aufgepfropften Vinylacetat-Seitenketten 10 bis 20 Masse% beträgt.

5. Additivmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die C_2-C_6-oxyalkylverbrückten C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäu-ren Ester von ungesättigten C_{16}-C_{24}-Monocarbonsäuren mit C_3-C_4-Polyalkoholen sind, wobei der Anteil von C_{22}-Monocarbonsäuren, bezogen auf die Gesamtmasse der C_{16}-C_{24}-Monocarbonsäuren, 45 bis 52 Masse% beträgt.

6. Additivmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die partiell imidisierten Copolymere aus ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten partiell mit C_6-C_{24}-Monoalkyl-aminen imidisierte Maleinsäurean-

hydrid-α-Methylstyrol-Copolymere sind, bei denen das Molverhältnis Anhydridgruppen im Copolymer / gebundenes C_6-C_{24}-Monoalkylamin im Copolymer 8 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

7. Rezeptur aus Mineralöl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mineralöle Rohöle oder Brennstofföle aus einem Mitteldestillat mit einem Schwefelgehalt unter 0,05 Masse%, bevorzugt Heizöle, Gasöle oder Dieselöle, sind.

8. Rezeptur aus Mineralöl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten vom Typ Fettsäuregemische, polare Stickstoffverbindungen, bevorzugt Polyamine, Etheramine, Aminoalkohole, Aminsalze, Amide oder Imide von mehrwertigen Carbonsäuren; C_7-C_{30}-Alkohole, Polyalkylenglycole, Ester oder Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, nichtmodifizierte Ethylen-Vinylester-Copolymere, Kohlenwasserstoffpolymere, Alkylphenol-Aldehyd-Copolymere, aromatische Verbindungen mit C_8-C_{100}-Alkylsubstituenten, carboxylierte Polyamine, Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Metalldesaktivatoren, Cetanverbesserer, Entschäumer und/oder Cosolventien enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von Rezepturen aus Mineralöl als Hauptkomponente und geringen Anteilen ei-

ner Additivmischung, dadurch gekennzeichnet, dass Rezepturen, die die Additivkomponenten

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

b) C_2-C_6-oxyalkylverbrückte C_{12}-C_{40}-Monocarbonsäuren, und/oder

c) partiell und/oder vollständig imidisierte Copolymere aus ungesättigten C_4-C_{20}-Dicarbonsäureanhydriden und Vinylaromaten und/oder C_2-C_{36}-α-Olefinen enthalten,

wobei der Gehalt der Additivmischung im Mineralöl 0,005 bis 1 Masse% und das Masseverhältnis der Additivkomponenten a/b oder a/c oder a/(b+c) 10 : 90 bis 90 : 10 beträgt,

nach einem Vorhomogenisierungsverfahren hergestellt werden, bei dem

- in der ersten Verfahrensstufe 1 bis 60 Masse% Additivkomponenten enthaltende Lösungen in Mineralöl-Mitteldestillaten bei 20 bis 90°C hergestellt werden,

und

- in der zweiten Verfahrensstufe die Additivkomponenten enthaltenden Lösungen mit dem Mineralöl als Hauptkomponente homogenisiert werden,

wobei dem Mineralöl insgesamt 0 bis 200 Masse%, bezogen auf die Summe der Additivkomponenten a) und b) oder a) und c) oder a), b) und c), weitere Additivkomponenten in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe zugesetzt werden.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10L1/14

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

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 251 002 A (RUHRCHEMIE AG) 7 January 1988 (1988-01-07) page 3, line 24 - line 50 examples 3-6,8,10,13	1,2,5-10
Y	US 4 726 811 A (MILLER RICHARD F) 23 February 1988 (1988-02-23) claim 1; example 1 column 5, line 1 - line 36	1,2,5-10
Y	EP 0 384 367 A (BASF AG) 29 August 1990 (1990-08-29) claims 1,2,4,7,8	1,3,5-10
Y	EP 0 486 836 A (BASF AG) 27 May 1992 (1992-05-27) example 21 claims 1,5-7	1,3,5-10

-/--

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

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 January 2005	27/01/2005

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002314

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 150 (C-233), 12 July 1984 (1984-07-12) & JP 59 053593 A (NIPPON GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28 March 1984 (1984-03-28) abstract	1,3-10
Y	EP 1 088 880 A (FINA RESEARCH) 4 April 2001 (2001-04-04) paragraphs '0004!, '0007!, '0008!, '0015! - '0021!	1-10
Y	EP 0 154 177 A (BAYER AG) 11 September 1985 (1985-09-11) page 13, line 17 - line 19 page 14, line 4 - line 7 page 18, line 11 - page 23, line 21 claims	1-10
Y	US 4 985 048 A (WIRTZ HERBERT ET AL) 15 January 1991 (1991-01-15) the whole document	1-5,7-10
A	WO 96/18708 A (DILWORTH BRID ; CAPROTTI RINALDO (GB); DAVIES BRIAN WILLIAM (GB); EXXO) 20 June 1996 (1996-06-20) page 2, line 13 - line 20 page 8, line 1 - line 17	1-10
A	DD 295 507 A (BUNA AG) 7 November 1991 (1991-11-07) cited in the application the whole document	1,2
A	DD 293 125 B (LEUNA WERKE GMBH) 19 October 1995 (1995-10-19) cited in the application the whole document	1,3,4
A	US 3 287 273 A (APPELDOORN JOHN K ET AL) 22 November 1966 (1966-11-22) the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/002314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0251002 A	07-01-1988	DE 3621395 A1	28-01-1988
		AT 58749 T	15-12-1990
		DE 3766426 D1	10-01-1991
		EP 0251002 A1	07-01-1988
US 4726811 A	23-02-1988	NONE	
EP 0384367 A	29-08-1990	DE 3905681 A1	30-08-1990
		CA 2008986 A1	24-08-1990
		EP 0384367 A2	29-08-1990
		JP 3000755 A	07-01-1991
		NO 900866 A	27-08-1990
EP 0486836 A	27-05-1992	DE 4036227 A1	21-05-1992
		AT 118529 T	15-03-1995
		CA 2055418 A1	15-05-1992
		DE 59104601 D1	23-03-1995
		EP 0486836 A1	27-05-1992
		ES 2068464 T3	16-04-1995
		FI 915126 A	15-05-1992
		NO 914443 A	15-05-1992
JP 59053593 A	28-03-1984	JP 1292749 C	16-12-1985
		JP 60017476 B	02-05-1985
EP 1088880 A	04-04-2001	EP 1088880 A1	04-04-2001
		AT 237665 T	15-05-2003
		AU 7286400 A	17-04-2001
		DE 60002224 D1	22-05-2003
		DE 60002224 T2	19-02-2004
		WO 0119941 A1	22-03-2001
		EP 1216288 A1	26-06-2002
		JP 2003509569 T	11-03-2003
EP 0154177 A	11-09-1985	DE 3405843 A1	29-08-1985
		AT 47866 T	15-11-1989
		CA 1244596 A1	08-11-1988
		DE 3574147 D1	14-12-1989
		DK 73985 A	18-08-1985
		EP 0154177 A2	11-09-1985
		IN 163624 A1	22-10-1988
		NO 850422 A ,B,	19-08-1985
		US 4670516 A	02-06-1987
US 4985048 A	15-01-1991	DE 3742630 A1	29-06-1989
		CA 1337888 C	02-01-1996
		DE 3887115 D1	24-02-1994
		EP 0320766 A2	21-06-1989
		ES 2061616 T3	16-12-1994
		FI 885781 A ,B,	17-06-1989
		JP 1201348 A	14-08-1989
		JP 2777810 B2	23-07-1998
		NO 885579 A ,B,	19-06-1989
WO 9618708 A	20-06-1996	CA 2182993 A1	20-06-1996
		CA 2182995 A1	20-06-1996
		CA 2183180 A1	20-06-1996
		DE 69517514 D1	20-07-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/002314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9618708 A		DE 69517514 T2	02-11-2000
		DE 69518404 D1	21-09-2000
		DE 69518404 T2	25-01-2001
		DE 69532917 D1	27-05-2004
		WO 9618706 A1	20-06-1996
		WO 9618707 A1	20-06-1996
		WO 9618708 A1	20-06-1996
		EP 1028155 A1	16-08-2000
		EP 1050573 A2	08-11-2000
		EP 0743973 A1	27-11-1996
		EP 0743974 A1	27-11-1996
		EP 0743972 A1	27-11-1996
		JP 9509450 T	22-09-1997
		JP 3423722 B2	07-07-2003
		JP 3442079 B2	02-09-2003
		JP 9509451 T	22-09-1997
		JP 9509452 T	22-09-1997
		US 5858028 A	12-01-1999
		US 6010545 A	04-01-2000
		US 5833722 A	10-11-1998
		AT 176274 T	15-02-1999
		AU 704905 B2	06-05-1999
		AU 6699596 A	18-02-1997
		BR 9609767 A	26-01-1999
		CA 2223653 A1	06-02-1997
		DE 69601472 D1	11-03-1999
		DE 69601472 T2	16-09-1999
		DK 839174 T3	13-09-1999
		WO 9704044 A1	06-02-1997
		EP 0839174 A1	06-05-1998
		ES 2127022 T3	01-04-1999
		FI 980047 A	13-01-1998
		JP 11509255 T	17-08-1999
		NO 980143 A	06-03-1998
		RU 2158750 C2	10-11-2000
		US 5882364 A	16-03-1999
		ZA 9606013 A	31-01-1997
DD 295507 A	07-11-1991	DD 295507 A7	07-11-1991
DD 293125 B	19-10-1995	DD 293125 B5	19-10-1995
US 3287273 A	22-11-1966	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002314

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C10L1/14

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C10L

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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 251 002 A (RUHRCHEMIE AG) 7. Januar 1988 (1988-01-07) Seite 3, Zeile 24 - Zeile 50 Beispiele 3-6,8,10,13	1,2,5-10
Y	US 4 726 811 A (MILLER RICHARD F) 23. Februar 1988 (1988-02-23) Anspruch 1; Beispiel 1 Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 36	1,2,5-10
Y	EP 0 384 367 A (BASF AG) 29. August 1990 (1990-08-29) Ansprüche 1,2,4,7,8	1,3,5-10
Y	EP 0 486 836 A (BASF AG) 27. Mai 1992 (1992-05-27) Beispiel 21 Ansprüche 1,5-7	1,3,5-10

-/--

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

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. Januar 2005	27/01/2005

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002314

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 008, Nr. 150 (C-233), 12. Juli 1984 (1984-07-12) & JP 59 053593 A (NIPPON GOSEI KAGAKU KOGYO KK), 28. März 1984 (1984-03-28) Zusammenfassung	1,3-10
Y	EP 1 088 880 A (FINA RESEARCH) 4. April 2001 (2001-04-04) Absätze '0004!, '0007!, '0008!, '0015! - '0021!	1-10
Y	EP 0 154 177 A (BAYER AG) 11. September 1985 (1985-09-11) Seite 13, Zeile 17 - Zeile 19 Seite 14, Zeile 4 - Zeile 7 Seite 18, Zeile 11 - Seite 23, Zeile 21 Ansprüche	1-10
Y	US 4 985 048 A (WIRTZ HERBERT ET AL) 15. Januar 1991 (1991-01-15) das ganze Dokument	1-5,7-10
A	WO 96/18708 A (DILWORTH BRID ; CAPROTTI RINALDO (GB); DAVIES BRIAN WILLIAM (GB); EXXO) 20. Juni 1996 (1996-06-20) Seite 2, Zeile 13 - Zeile 20 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 17	1-10
A	DD 295 507 A (BUNA AG) 7. November 1991 (1991-11-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,2
A	DD 293 125 B (LEUNA WERKE GMBH) 19. Oktober 1995 (1995-10-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,3,4
A	US 3 287 273 A (APPELDOORN JOHN K ET AL) 22. November 1966 (1966-11-22) das ganze Dokument	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0251002	A	07-01-1988	DE	3621395 A1	28-01-1988
			AT	58749 T	15-12-1990
			DE	3766426 D1	10-01-1991
			EP	0251002 A1	07-01-1988
US 4726811	A	23-02-1988	KEINE		
EP 0384367	A	29-08-1990	DE	3905681 A1	30-08-1990
			CA	2008986 A1	24-08-1990
			EP	0384367 A2	29-08-1990
			JP	3000755 A	07-01-1991
			NO	900866 A	27-08-1990
EP 0486836	A	27-05-1992	DE	4036227 A1	21-05-1992
			AT	118529 T	15-03-1995
			CA	2055418 A1	15-05-1992
			DE	59104601 D1	23-03-1995
			EP	0486836 A1	27-05-1992
			ES	2068464 T3	16-04-1995
			FI	915126 A	15-05-1992
			NO	914443 A	15-05-1992
JP 59053593	A	28-03-1984	JP	1292749 C	16-12-1985
			JP	60017476 B	02-05-1985
EP 1088880	A	04-04-2001	EP	1088880 A1	04-04-2001
			AT	237665 T	15-05-2003
			AU	7286400 A	17-04-2001
			DE	60002224 D1	22-05-2003
			DE	60002224 T2	19-02-2004
			WO	0119941 A1	22-03-2001
			EP	1216288 A1	26-06-2002
			JP	2003509569 T	11-03-2003
EP 0154177	A	11-09-1985	DE	3405843 A1	29-08-1985
			AT	47866 T	15-11-1989
			CA	1244596 A1	08-11-1988
			DE	3574147 D1	14-12-1989
			DK	73985 A	18-08-1985
			EP	0154177 A2	11-09-1985
			IN	163624 A1	22-10-1988
			NO	850422 A ,B,	19-08-1985
			US	4670516 A	02-06-1987
US 4985048	A	15-01-1991	DE	3742630 A1	29-06-1989
			CA	1337888 C	02-01-1996
			DE	3887115 D1	24-02-1994
			EP	0320766 A2	21-06-1989
			ES	2061616 T3	16-12-1994
			FI	885781 A ,B,	17-06-1989
			JP	1201348 A	14-08-1989
			JP	2777810 B2	23-07-1998
			NO	885579 A ,B,	19-06-1989
WO 9618708	A	20-06-1996	CA	2182993 A1	20-06-1996
			CA	2182995 A1	20-06-1996
			CA	2183180 A1	20-06-1996
			DE	69517514 D1	20-07-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/002314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9618708	A		DE	69517514 T2	02-11-2000
			DE	69518404 D1	21-09-2000
			DE	69518404 T2	25-01-2001
			DE	69532917 D1	27-05-2004
			WO	9618706 A1	20-06-1996
			WO	9618707 A1	20-06-1996
			WO	9618708 A1	20-06-1996
			EP	1028155 A1	16-08-2000
			EP	1050573 A2	08-11-2000
			EP	0743973 A1	27-11-1996
			EP	0743974 A1	27-11-1996
			EP	0743972 A1	27-11-1996
			JP	9509450 T	22-09-1997
			JP	3423722 B2	07-07-2003
			JP	3442079 B2	02-09-2003
			JP	9509451 T	22-09-1997
			JP	9509452 T	22-09-1997
			US	5858028 A	12-01-1999
			US	6010545 A	04-01-2000
			US	5833722 A	10-11-1998
			AT	176274 T	15-02-1999
			AU	704905 B2	06-05-1999
			AU	6699596 A	18-02-1997
			BR	9609767 A	26-01-1999
			CA	2223653 A1	06-02-1997
			DE	69601472 D1	11-03-1999
			DE	69601472 T2	16-09-1999
			DK	839174 T3	13-09-1999
			WO	9704044 A1	06-02-1997
			EP	0839174 A1	06-05-1998
			ES	2127022 T3	01-04-1999
			FI	980047 A	13-01-1998
			JP	11509255 T	17-08-1999
			NO	980143 A	06-03-1998
			RU	2158750 C2	10-11-2000
			US	5882364 A	16-03-1999
			ZA	9606013 A	31-01-1997
DD 295507	A	07-11-1991	DD	295507 A7	07-11-1991
DD 293125	B	19-10-1995	DD	293125 B5	19-10-1995
US 3287273	A	22-11-1966	KEINE		