

(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 2004/106471 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/18, C08F 220/28, 220/26, C10M 145/14
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005736
- (22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2004 (27.05.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
103 24 101.9 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]; Brauereistrasse 3, 67549 Worms (DE). FECHT-ENKÖTTER, Andreas [DE/DE]; Carl-Auer-Strasse 14, 67063 Ludwigshafen (DE). MÄHLING, Frank-Olaf [DE/DE]; Max-Joseph-Strasse 23, 68167 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER (GBR); Sternwartstrasse 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 Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes 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 KALTFLIESS-EIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers comprising at least one type of acrylic acid ester integrated in to a polymer derived from heteroatomic functionalised alcohol in the form of an additive 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 wenigstens einen Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten, der sich von einem Heteroatom-funktionalisierten Alkohol ableitet, 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 2004/106471 A1

Brennstoffzusammensetzungen mit verbesserten Kaltfließeigenschaften**Beschreibung**

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren, die wenigstens einen Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten, der sich von einem Heteroatom-funktionalisierten Alkohol ableitet, 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.

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.

20

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 unadditivierten 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.

25

30

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

35

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 EP-A 0 997 517 beschreibt ein Gemisch aus einem Copolymer, das aus Ethylen, einem weiteren olefinisch ungesättigten Monomer, das Hydroxygruppen enthält, und gegebenenfalls weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren aufgebaut ist, und einer polaren stickstoffhaltigen Verbindung. Solche Gemische sollen als Schmierfähigkeitsverbesserer 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 Kaltfließigenschaften von Kraft- oder Schmierstoffen verbessern.

20 Kurze Beschreibung der Erfindung:

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

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

30 Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung eines öllöslichen Copolymers, das wenigstens einen Acrylsäureester einpolymerisiert enthält, der sich von einem Heteroatom-funktionalisierten Alkohol ableitet, als Additiv für Brennstofföle und Schmierstoffe. Insbesondere werden solche Copolymere eingesetzt, die den Acrylsäureester und gegebenenfalls vorhandene weitere Comonomere in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthalten.

35 Unter Acrylsäureestern, die sich von einem Heteroatom-funktionalisierten Alkohol ableiten, versteht man im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Verbindungen, die eine einzige Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten, an die eine Carboxylgruppe COOR direkt gebunden ist, wobei der Rest R sich von einem Heteroatom-funktionalisierten Alkohol ableitet.

Die übrigen drei Substituenten an der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sind unter H und C₁-C₄-Alkyl ausgewählt.

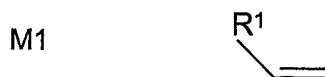
Vorzugsweise ist im Rest R dieser Acrylsäureester wenigstens ein Heteroatom an ein Kohlenstoffatom gebunden, das α -, β -, γ - und/oder δ -ständig zur Carboxylgruppe des Acrylsäureesters steht. Insbesondere ist das Heteroatom an ein Kohlenstoffatom gebunden, dass β -ständig zur Carboxylgruppe des Acrylsäureesters steht.

Das Heteroatom kann über eine Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung an das ihn tragende Kohlenstoffatom gebunden sein. Vorzugsweise ist es über eine Einfachbindung gebunden.

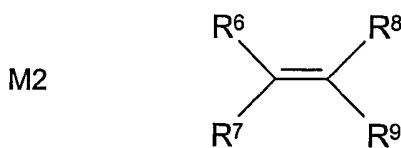
Unter Heteroatomen versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle von Kohlenstoff und Wasserstoff verschiedenen Elemente, die mit Kohlenstoff eine unter üblichen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, Luftfeuchtigkeit, Lichteinstrahlung etc.) und Polymerisationsbedingungen stabile kovalente Bindung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

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Heteroatom um Sauerstoff.

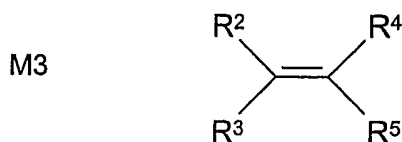
Bevorzugt verwendet man Copolymere, die im wesentlichen aufgebaut sind aus Monomeren, umfassend die Monomere M1, M2 und gegebenenfalls M3, wobei M1, M2 und M3 die folgenden allgemeinen Formeln besitzen



25



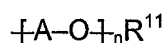
30



35

worin R¹ für H oder C₁-C₄₀-, wie z.B. C₁-C₂₀-, insbesondere C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-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, $-COOR^{14}$ oder $-OCOR^{14}$ stehen, wobei R^{14} 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 $-COOR^{14}$ oder $-OCOR^{14}$ steht;
- 5 R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für H oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und R^9 für $COOR^{10}$ steht, wobei R^{10} für eine Gruppe der Formel



10

steht, worin A für C_2 - C_4 -Alkylen steht,

R^{11} für H, C_1 - C_{10} -Alkyl oder für einen 3- bis 16-gliedrigen carbo- oder heterocyclischen, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Ring oder für ein entsprechendes kondensiertes Ringsystem steht und

15

n für eine Zahl von 1 bis 20 steht.

Vorzugsweise steht R^1 für H.

20

Vorzugsweise stehen diejenigen Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 , die nicht für $COOR^{14}$ oder $OCOR^{14}$ stehen, für H oder Methyl, speziell für H.

Vorzugsweise stehen R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder Methyl. Besonders bevorzugt stehen R^6 und R^7 für H und R^8 steht für H oder Methyl und speziell für H.

25 In der Definition von R^{11} steht der 3 bis 6-gliedrige, carbo- oder heterocyclische, gesättigte oder ein- bis mehrfach ungesättigte Ring oder das entsprechende kondensierte Ringssystem beispielsweise für Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl, Cyclodecenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl, Cyclooctadienyl, Phenyl, Cyclooctatetraenyl, Oxiranyl, Aziridinyl, Oxolanyl, Dioxolanyl, Oxolenyl, 30 Dioxolenyl, Furanyl, Oxazolanyl, Oxathiolanyl, Pyrrolidinyl, Pyrrolinyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Thiolanyl, Dihydrothiophenyl, Thiophenyl, Piperidinyl, Piperazinyl, Morpholinyl, Pyridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Tetrahydropyranyl, Pyranyl, Thiopyranyl, Thiazinyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Indolyl, Carbazolyl, Dibenzofuranyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, 35 Acridinyl, Phenazinyl, Phenoxazinyl und dergleichen. Die Ringe können auch ein- bis mehrfach substituiert sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Hydroxyalkyl und Hydroxygruppen.

Wenn R¹¹ für H steht, so steht in M1 R¹ vorzugsweise für H und /oder der Anteil x von M3 im Copolymer beträgt vorzugsweise $0 < x \leq 20$ Mol-%.

5 Vorzugsweise steht R¹¹ nicht für H.

Insbesondere steht R¹¹ für C₁-C₄-Alkyl oder für Phenyl.

A steht vorzugsweise für Ethylen.

10

n steht vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt von 1 bis 5 und speziell für 1 oder 2.

In den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren können die Monomeren M1, M2 und M3

15 in folgenden molaren Anteilen ($M_x/(M_1+M_2+M_3)$) im Copolymer enthalten sein:

M1: 0,55 bis 0,999, vorzugsweise 0,6 bis 0,95, insbesondere 0,7 bis 0,95;

M2: 0,001 bis 0,25, vorzugsweise 0,006 bis 0,25, insbesondere 0,008 bis 0,22;

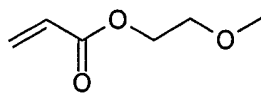
M3: 0 bis 0,2, vorzugsweise 0 bis 0,15 insbesondere 0,01 bis 0,15.

20 Bevorzugt sind die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere erhältlich durch, vorzugsweise radikalische, Polymerisation, insbesondere Hochdruckpolymerisation, der Monomeren M1, M2, und gegebenenfalls M3, und insbesondere der Monomeren M1, M2 und M3.

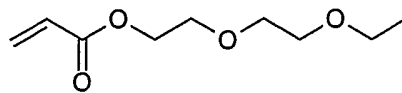
Bevorzugte Monomere M1 sind ausgewählt unter Ethylen, Propylen und 1-Buten.

25

Bevorzugte Monomere M2 sind ausgewählt unter Monomeren der folgenden Formel:

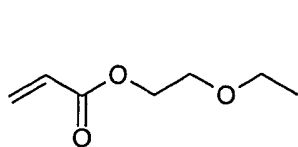


1

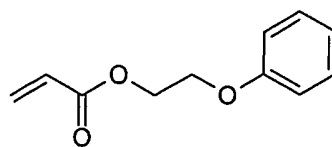


2

30



3



4

35

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

- 5 Wenn M2 für einen der Acrylsäureester **1**, **2** oder **3** und speziell für **2** steht, ist M1 vorzugsweise Ethylen und/oder der Anteil x von M3 im Copolymer beträgt vorzugsweise $0 < x \leq 20$ Mol-%.

- 10 Besonders bevorzugt verwendete Copolymere sind ausgewählt unter Ethylen/Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester -Copolymeren und Ethylen/ Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester /Vinylacetat-Copolymeren.

Vorzugsweise werden die Copolymere als Kaltfließverbesserer verwendet.

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

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

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

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

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

- 35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines herkömmlichen Schmierstoffs und einen kleineren Ge-

wichtsanteil wenigstens eines Kaltfließverbesserers gemäß obiger Definition.

5 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.

10

Detaillierte Beschreibung der Erfindung:

a) erfindungsgemäße Copolymere

15 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.

20 Werden keine anderen Angaben gemacht so gelten folgende allgemeine Definitionen:

C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht insbesondere für C₁-C₄₀-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 C₁-C₂₀-Hydrocarbylreste. C₁-C₁₀-Hydrocarbyl steht insbesondere für C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl und Decyl. C₁-C₄-Hydrocarbyl steht
25
30 insbesondere für C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl.

C₁-C₄-Hydroxyalkyl steht für C₁-C₄-Alkyl, das durch wenigstens eine Hydroxygruppe substituiert ist, wie 2-Hydroxyethyl, 2- und 3-Hydroxypropyl, 2-, 3- und 4-Hydroxybutyl.

35

C₁-C₄-Alkoxy steht insbesondere für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy und tert-Butoxy.

Alkylen steht insbesondere für Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 2,3-, 2,4-, 3,4- oder 1,4-Butylen und speziell für Ethylen.

- 5 Als Beispiele für geeignete Monomere M1 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.
- 10 Als Beispiele für bevorzugte Acrylsäureester M2 sind zu nennen: Acrylsäure-2-methoxyethylester, Acrylsäure-2-ethoxyethylester, Acrylsäure-2-propoxyethylester, Acrylsäure-2-isopropoxyethylester, Acrylsäure-2-butoxyethylester, Acrylsäure-2-isobutoxyethylester, Acrylsäure-2-tert-butoxyethylester, Acrylsäure-3-methoxypropylester, Acrylsäure-3-ethoxypropylester, Acrylsäure-3-propoxypropylester, Acrylsäure-3-isopropoxypropylester,
- 15 Acrylsäure-3-butoxypropylester, Acrylsäure-3-isobutoxypropylester, Acrylsäure-3-tert-butoxypropylester, Acrylsäure-2-phenoxyethylester, Acrylsäure-3-phenoxypropylester, Acrylsäure-2-benzyloxyethylester, Acrylsäure-3-benzyloxypropylester, Acrylsäureester von Diethylenglycolmonomethyl-, -ethyl- und -propylether, Acrylsäureester von Triethylenglycolmonomethyl-, -ethyl- und -propylether, Acrylsäureester von Tetraethylenglycolmonomethyl-, -ethyl-
- 20 und -propylether und Acrylsäureester von Pentaethylenglycolmonomethyl-, -ethyl- oder -propylether. Ein besonders bevorzugter Acrylsäureester ist der Acrylsäureester von Diethylenglycolmonoethylether 2 (Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester; AEEE).

Als Beispiele für geeignete Monomere M3 sind zu nennen:

- 25 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; weiterhin C₁-C₂₀-Alkylacrylate und C₁-C₂₀-Alkylmethacrylate, worin C₁-C₂₀-Alkyl für Methyl, Ethyl, n-Propyl,
- 30 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
- 35 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.

- 5 Besonders bevorzugte Copolymere sind aufgebaut aus den Monomeren Ethylen, Acrylsäureester 2 (Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester; AEEE) und gegebenenfalls Vinylacetat (VAC). Bezogen auf das Polymer beträgt der Gewichtsanteil der Monomere:

- VAC: 0 – 42 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 35 Gew.-%, insbesondere etwa 1 bis 30 Gew.-%, spe-
10 ziell 1 bis 20 Gew.-%
AEEE: 2 – 70 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 70 Gew.%, insbesondere etwa 3,5 bis 65 Gew.-%

- Die Viskosität derartiger Copolymere (bestimmt nach Ubbelohde DIN 51562) liegt bei etwa 5
- 25000 mm²/s, 10 bis 10000 insbesondere etwa 10 bis 1000 oder 20 bis 800 mm²/s jeweils
15 bei einer Temperatur von etwa 120 °C.

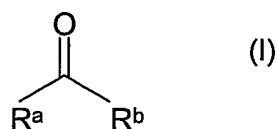
b) Herstellung der Copolymere

- Die erfindungsgemäßen Copolymere werden nach an sich bekannten Verfahren hergestellt,
20 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, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996) bekannten Verfahren zur direkten radikalischen Hochdruck-Copolymerisation ungesättigter Verbindungen.

- 25 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.

- 30 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 beispiels-
35 weise ein aliphatisches Aldehyd oder ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel I



5 oder Mischungen derselben.

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

- Wasserstoff;

- C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,
 10 n-Pentyl, iso-Pentyl, sec-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl,
 sec-Hexyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl,
 iso-Butyl, sec-Butyl und tert.-Butyl;

- C₃-C₁₂-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl,
 15 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 Alky-
 lengruppen bilden: -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- oder -
 20 CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-.

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

25 Weitere gut geeignete Regler sind unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie bei-
 spielsweise 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 beispiels-
 weise Propylen, eingesetzt werden.

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

Die Menge an verwendetem Regler entspricht den für das Hochdruckpolymerisationsverfah-
 35 ren 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-Butylperoxydiethylisobutyrat, 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.

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, 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.

Abwandlungen dieser Fahrweise sind natürlich möglich und können vom Fachmann ohne unzumutbaren Aufwand vorgenommen werden. So können beispielsweise die Comonomere

und der Regler getrennt dem Reaktionsgemisch zudosiert werden, die Reaktionstemperatur kann während des Verfahrens variiert werden, um nur einige Beispiele zu nennen.

c) Brennstoffölszusammensetzungen

5

Unter Brennstoffölszusammensetzungen versteht man erfindungsgemäß vorzugsweise Kraftstoffe. Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wie Dieselkraftstoffe, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind.

10

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 ausdrücklich Bezug genommen wird).

20

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.

25

30

35

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 Kaltfließeigenschaften 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.

10

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.

15

20 d) Co-Additive

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

25

Geeignete Zusatzstoffe, die in erfindungsgemäßen Brennstoffölen neben den erfindungsgemäßen Copolymer enthalten sein können, insbesondere für Dieselkraftstoffe und Heizöle, umfassen Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, Schaumverhinderer ("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"), Paraffindispersatoren ("WASA") und die Kombination der beiden zuletzt genannten Additive ("WAFI") (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd.A16, S.719 ff; oder die eingangs zitierten Patentschriften zur Fließverbesserern).

30

35

Als weitere konventionelle Kaltfließverbesserer sind insbesondere zu nennen:

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

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

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-
15 Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal (α -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α -Olefine, besonders bevorzugt α -Olefine mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen.

20 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.

25 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
30 tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

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

Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenyl-carbonsäureestern.

- 5 Geeignet sind auch Copolymere, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Alkenyl-carbonsäureester 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.

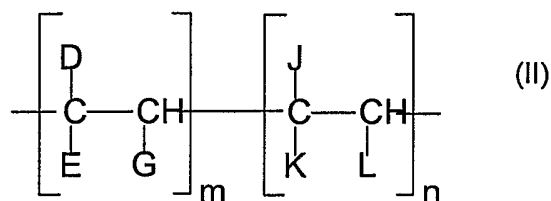
10

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.

- 15 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

20



25

worin

D für R^{17} , COOR^{17} , OCOR^{17} , R^{18} , OCOR^{17} oder OR^{17} steht,

- 30 E für H, CH_3 , D oder R^{18} steht,

G für H oder D steht,

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

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

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

- 35 wobei

R^{17} für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

R¹⁸ 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.

5

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
 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
 15 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
 20 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

25



worin

R¹⁹ und R²⁰ jeweils unabhängig voneinander für R²¹, R²¹CO-, R²¹-O-CO(CH₂)_z- oder R²¹-O-CO(CH₂)_z-CO- stehen, wobei R²¹ für lineares C₁-C₃₀-Alkyl steht,
 30 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.

35

Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen der Formel III, in denen sowohl R¹⁹ als auch R²⁰ für R²¹ 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 substituiertenamins 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.

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

Vorzugsweise ist A eine Methylen- oder Polymethylen-Gruppe mit 2 bis 20 Methylen-
 Beispielen für geeignete Reste R^{23} und R^{24} sind 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-
 Hydroxybutyl, 2-Ketopropyl, Ethoxyethyl und Propoxypropyl. Bei dem cyclischen System kann
 5 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, Phe-
 nanthren und Pyren, kondensierte nichtbenzoide Strukturen, wie Azulen, Inden, Hydrinden
 10 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,
 Bicyclooctan und Bicycloocten.

15

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

20

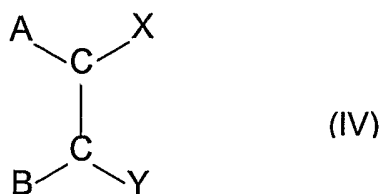
Die hier genannten polaren Stickstoffverbindungen sind in der WO 00/44857 sowie in den
 darin genannten Literaturstellen beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug ge-
 nommen wird.

25

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.

Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate e) sind beispielsweise sol-
 che der allgemeinen Formel IV

30



worin

35

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

R²⁵ für einen Kohlenwasserstoffrest steht,

R²⁶ und R²⁷ für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette stehen,

5 R²⁸ für C₂-C₅-Alkylen steht,

Z⁻ für ein Anionenäquivalent steht und

A und B für Alkyl, Alkenyl oder zwei substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches oder cycloaliphatisches Ringsystem bilden.

10

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

15

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 verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50000 bis 500000. Ein besonders bevorzugtes

20

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, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

25

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.

30

e) Additivpakete

Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ein Additivkonzentrat, enthaltend ein wie vorstehend definiertes erfindungsgemäßes Copolymer und wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff, insbesondere

35

ausgewählt unter obigen Co-Additiven.

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

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:

15

a) Herstellungsbeispiele 1 bis 16

Es wurden insgesamt sechzehn verschiedene erfindungsgemäße Copolymere durch Hochdruckpolymerisation von Ethylen, Acrylsäureester 2 (Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester; AEEE) und gegebenenfalls Vinylacetat (VAC) hergestellt.

20

Ethylen, AEEE und gegebenenfalls 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.

25

Eine Mischung von 12,870 kg/h Ethylen, 1,130 kg/h Vinylacetat, 4,497 kg/h Acrylsäureester 2 und 1,312 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, der Acrylsäureester in der Hochdruckzone bei 1700 bar am Vorwärmer-Eingang und der Propionaldehyd im Zwischendruckbereich zudosiert. Durch die kontinuierlich Zugabe von 11,6 g Initiator (tert-Butylperoxyvalat; 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 6,5 kg/h anfallende Polymerisat entspricht einem Gesamtumsatz aller Einsatzstoffe von ca. 35%. Es enthält 40 Gew.-% Ethylen, 3 Gew.-% Vinylacetat und 57 Gew.-% Acrylsäureester 2. Die Viskosität liegt bei 60 mm²/s bei 120°C.

30

35

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

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

Tabelle 1

Bsp	T _{max}	Comonomerzulauf [ml/h]				Comonomerzulauf [g/h]				
		VAC	AEEE	PA	TBPP + ID	E	VAC	AEEE	PA	Reines TBPP
1	220	1210	4470	1620	1670	12870	1130	4497	1312	11,6
2	220	1480	5820	1700	1400	12110	1382	5855	1377	14,6
3	220	2050	4020	1550	1800	12000	1915	4040	1256	12,5
4	212	1130	4500*	250	2140	13120	1055	4527	203	22,4
5	221	5920	830	1550	1160	12020	5529	270	1256	8,1
6	220	4150	1090	1520	1100	12260	3876	1097	1231	7,7
7	219	5900	1430	1600	1440	12270	5511	1439	1296	10,0
8	221	4040	2070*	1570	1490	12070	3773	2082	1272	10,4
9	220	5940	890	480	730	11830	5548	298	389	3,8
10	221	4130	1070	450	1070	12190	3857	1076	365	5,6
11	221	5900	1460	400	1350	11790	5511	1469	324	7,1
12	220	4050	2050	320	1400	12060	3783	2062	259	9,8
13	221	0	2000	1300	1300	12180	0	2012	1053	6,8
14	220	0	3600	1400	1360	12300	0	3622	1134	9,5
15	220	0	2000	350	1900	12320	0	2012	284	8,3
16	218	0	3600	300	1150	12420	0	3622	243	10,0

5 E: Ethylen
 VAC: Vinylacetat
 AEEE: Acrylsäureester 2
 PA: Propionaldehyd (Modifier/Regler)
 TBPP: tert-Butylperoxypivalat
 ID: Isodecan

10 * AEEE:ID = 1:2

Tabelle 2

15

Bei- spiel	Austrag [g h ⁻¹]	Copolymerzusammen- setzung [mol%]			Copolymerzusammen- setzung [Gew.-%]			Viskosität [mm ² /s] 120°C	Umsatz gesamt [%]
		E	VAC	AEEE	E	VAC	AEEE		
1	6500	81,0	2,2	16,8	40,4	3,3	56,3	60	35
2	7500	77,1	2,3	20,7	34,6	3,1	62,3	65	39
3	6100	80,6	4,0	15,5	41,0	6,2	52,8	60	34
4	6500	81,9	1,7	16,4	41,5	2,6	55,9	595	35
5	3800	87,5	11,6	0,9	67,8	27,5	4,7	60	21
6	4000	87,1	7,9	5,0	60,1	16,8	23,1	60	23
7	4800	84,3	10,0	5,7	55,1	20,1	24,8	60	25
8	5000	84,3	7,4	8,4	51,7	13,9	34,4	60	28
9	3600	87,3	11,6	1,1	66,9	27,3	5,8	555	20

Bei- spiel	Austrag [g h ⁻¹] Polymer	Copolymerzusammen- setzung [mol%]			Copolymerzusammen- setzung [Gew.-%]			Viskosität [mm ² /s] 120°C	Umsatz gesamt [%]
		E	VAC	AEEE	E	VAC	AEEE		
10	3900	87,2	8,1	4,7	60,6	17,3	22,1	625	23
11	5300	83,7	10,5	5,8	54,1	20,9	25,0	590	28
12	4900	83,5	8,1	8,3	50,8	15,2	34,0	610	27
13	3700	90,4	0	9,6	58,5	0	41,5	60	26
14	5100	84,8	0	15,2	45,4	0	54,6	60	32
15	4000	91,2	0	8,8	60,6	0	39,4	570	28
16	5400	85,4	0	14,6	46,6	0	53,4	580	34

Viskosität bestimmt nach Ubbelohde DIN 51562

b) Testbeispiele 1 bis 3

5

Mit den oben hergestellten Copolymeren 1 bis 16 wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt. Zu Vergleichszwecken wurden folgende herkömmliche MDFI mitgetestet:

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

10 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)

MDFI E: Vergleichsmuster: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

MDFI F: Vergleichsmuster: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

15 MDFI G: Vergleichsmuster: Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

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

20

Testbeispiel 1

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 (Siedeende) = 358 °C, 90-20 (Temperaturdifferenz des 90 Vol.-%- und 20 Vol.-%- Wertes der Siedekurve) = 94 °C, 24,3 % n-Paraffine

25

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

Tabelle 3

MDFI	Dosierung [ppm]	
	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. 5	-21	-23
Bsp. 6	-22	-24
Bsp. 7	-23	-23
Bsp. 16	-23	-25

5

Testbeispiel 2

Eingesetztes Mitteldestillat: ADO, Belgien, CP = -17 °C (ASTM D2500), CFPP = -19 °C (DIN EN116),
 10 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.

15

Tabelle 4

MDFI	Dosierung [ppm]	
	150	300
MDFI A	-22	-23
MDFI B	-22	-23
MDFI D		-22
MDFI G	-21	-23
Bsp. 10	-23	-25
Bsp. 13	-23	-24

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

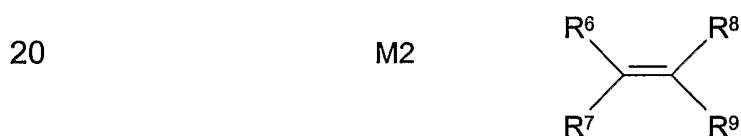
MDFI	Dosierung [ppm]	
	200	400
MDFI A	-20	
MDFI B		-20
MDFI C	-19	
MDFI D	-19	
Bsp. 5	-23	
Bsp. 6	-21	
Bsp. 9	-22	

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 Dosierrate einzustellen, bzw.

5 bei gleicher Dosierung verbesserte (höhere) CFPP-Werte zu erzielen.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Copolymers, das einen Acrylsäureester einpolymerisiert enthält,
 5 der sich von einem Heteroatom-funktionalisierten Alkohol ableitet, 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 den
 Acrylsäureester in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthält.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
 15 dass das Copolymer aufgebaut ist aus den Monomeren, umfassend M1, M2 und ge-
 gebenenfalls M3, wobei M1, M2 und M3 die folgenden allgemeinen Formeln besitzen:



worin

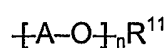
R^1 für H oder C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl steht;

30 R^2 , R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sind und für H, C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl,
 $-COOR^{14}$ oder $-OCOR^{14}$ stehen, wobei R^{14} für C_1 - C_{40} -Hydrocarbyl steht und wobei
 wenigstens einer der Reste R^2 , R^3 , R^4 und R^5 für $-COOR^{14}$ oder $-OCOR^{14}$ steht;

R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für H oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen und
 R^9 für $COOR^{10}$ steht,

wobei R^{10} für eine Gruppe der Formel

35



steht, worin A für C₂-C₄-Alkylen steht,

R¹¹ für H, C₁-C₁₀-Alkyl oder für einen 3- bis 16-gliedrigen carbo- oder heterocyclischen, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Ring oder für ein entsprechendes kondensiertes Ringsystem steht und

5

n für eine Zahl von 1 bis 20 steht.

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

10

M1: 0,55 bis 0,999

M2: 0,001 bis 0,25

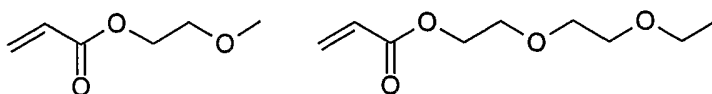
M3: 0 bis 0,2.

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

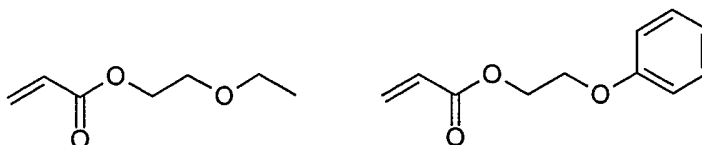
15

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

20



25



8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei M3 ausgewählt ist unter C₁-C₂₀-Carbonsäurevinylestern oder C₁-C₂₀-Hydrocarbyl(meth)acrylaten.

30

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Copolymer ausgewählt ist unter Ethylen/Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester und Ethylen/Acrylsäure-2-(2-ethoxyethoxy)-ethylester/Vinylacetat.

35

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

11. Copolymer gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.

- 5
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 11.
- 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 Dieselkraftstoffen, Kerosin und Heizöl.
- 15
15. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 14, wobei der Dieselkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung oder Gasverflüssigung erhältlich ist, oder ein Gemisch solcher Produkte darstellt und gegebenenfalls mit regenerativen Kraftstoffen vermischt ist.
- 20
16. Brennstoffölszusammensetzung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei der Schwefelgehalt der Mischung höchstens 500 ppm beträgt.
- 25
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 11.
- 30
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.
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/EP2004/005736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L1/18 C08F220/28 C08F220/26 C10M145/14		
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 C08F 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 997 517 A (CLARIANT GMBH) 3 May 2000 (2000-05-03) cited in the application paragraphs '0009!', '0027!', '0028!', '0036!', '0038!; claims 1,3,9; table 8 -----	1-6,8, 11-19
X	US 4 438 008 A (DAEUBLE MANFRED ET AL) 20 March 1984 (1984-03-20) column 4, line 2 - line 7; claim 1; example 9; table 1 -----	1-9,11, 17,18
X	US 4 404 000 A (TOYOSHIMA YOSHIKI ET AL) 13 September 1983 (1983-09-13) column 4, line 10 - line 14; claims 1,2; examples 1-7 -----	1-19
X	US 4 155 719 A (SWEENEY WILLIAM M) 22 May 1979 (1979-05-22) claims 1-3; example II -----	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
15 September 2004	22/09/2004	
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

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005736

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
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
			NO 995224 A	28-04-2000
US 4438008	A	20-03-1984	DE 3107245 A1	09-09-1982
			EP 0059371 A1	08-09-1982
			JP 57158250 A	30-09-1982
US 4404000	A	13-09-1983	JP 1433797 C	07-04-1988
			JP 58040391 A	09-03-1983
			JP 62041558 B	03-09-1987
			AU 548967 B2	09-01-1986
			AU 8751882 A	10-03-1983
			CA 1180894 A1	15-01-1985
			DE 3267303 D1	12-12-1985
			EP 0074208 A2	16-03-1983
			SU 1217262 A3	07-03-1986
			US 4155719	A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005736

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C10L1/18 C08F220/28 C08F220/26 C10M145/14		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C10L C08F 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 997 517 A (CLARIANT GMBH) 3. Mai 2000 (2000-05-03) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0009!', '0027!', '0028!', '0036!', '0038!; Ansprüche 1,3,9; Tabelle 8	1-6,8, 11-19
X	US 4 438 008 A (DAEUBLE MANFRED ET AL) 20. März 1984 (1984-03-20) Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 7; Anspruch 1; Beispiel 9; Tabelle 1	1-9,11, 17,18
X	US 4 404 000 A (TOYOSHIMA YOSHIKI ET AL) 13. September 1983 (1983-09-13) Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 14; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-7	1-19
X	US 4 155 719 A (SWEENEY WILLIAM M) 22. Mai 1979 (1979-05-22) Ansprüche 1-3; Beispiel II	1-11
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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		
** 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 15. September 2004		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 22/09/2004
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

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
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
			NO 995224 A	28-04-2000
			US 4438008	A
			EP 0059371 A1	08-09-1982
			JP 57158250 A	30-09-1982
US 4404000	A	13-09-1983	JP 1433797 C	07-04-1988
			JP 58040391 A	09-03-1983
			JP 62041558 B	03-09-1987
			AU 548967 B2	09-01-1986
			AU 8751882 A	10-03-1983
			CA 1180894 A1	15-01-1985
			DE 3267303 D1	12-12-1985
			EP 0074208 A2	16-03-1983
			SU 1217262 A3	07-03-1986
			US 4155719	A