

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 146 108 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

17.10.2001 Patentblatt 2001/42(51) Int Cl.7: **C10L 1/18, C10L 1/14**(21) Anmeldenummer: **01104847.7**(22) Anmeldetag: **28.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI• **Volkmer, Thomas, Dr.****65191 Wiesbaden (DE)**• **Reimann, Werner, Dr.****65929 Frankfurt am Main (DE)**(30) Priorität: **14.03.2000 DE 10012267**(71) Anmelder: **Clariant GmbH****65929 Frankfurt am Main (DE)**(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al****Clariant Service GmbH****Patente, Marken, Lizenzen****Am Unisys-Park 1****D-65843 Sulzbach/Ts. (DE)**

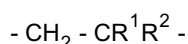
(72) Erfinder:

• **Krull, Matthias, Dr.****46147 Oberhausen (DE)**(54) **Copolymermischungen und ihre Verwendung als Additiv zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Mitteldestillaten**

(57) Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Mitteldestillaten, enthaltend 10 bis 95 Gew.-% Copolymere A), 5 bis 90 Gew.-% Copolymere B) und gegebenenfalls 0 bis 70 Gew.-% Copolymere C), die folgenden Formeln entsprechen

A) Copolymere aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

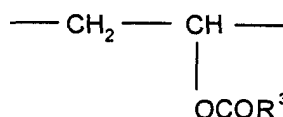
A1) 85 bis 97 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



A1

worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

A2) mindestens 3 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



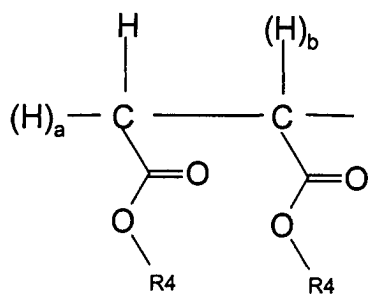
A2

worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass R³ mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist,

B) Copolymere, umfassend

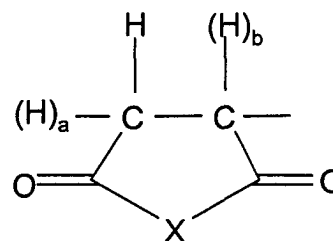
B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel

EP 1 146 108 A2



B1 a)

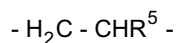
oder



B1 b)

mit $X = O$ oder $N - R^4$,
worin $a, b = 0$ oder 1 und $a + b = 1$ sind, und

B2) 35 bis 53 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



B2

und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

- a) R^4 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und
- b) R^5 einen Alkylrest mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeutet, und
- c) die Zahl der Kohlenstoffatome der den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefinmoleküle zwischen 35 und 350 beträgt, und gegebenenfalls

C) ein weiteres von A) und B) verschiedenes Copolymer aus Ethylen und einem oder mehreren Vinyl- oder Acrylester, das allein Wirksamkeit als Kaltfließverbesserer für Mitteldestillate aufweist.

Beschreibung

[0001] Copolymermischungen und ihre Verwendung als Additiv zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen aus Copolymeren, einerseits enthaltend Struktureinheiten von Olefinen, Derivaten zweiwertiger Carbonsäuren und gegebenenfalls Polyolefinen, andererseits enthaltend Struktureinheiten aus Ethylen und Vinylestern tertiärer Carbonsäuren, sowie ihre Verwendung als Zusatz zu Brennstoffölen zur Verbesserung ihrer Kaltfließigenschaften.

[0003] Rohöle und durch Destillation von Rohölen gewonnene Mitteldestillate wie Gasöl, Dieselöl oder Heizöl, enthalten je nach Herkunft der Rohöle unterschiedliche Mengen an n-Paraffinen, die bei Erniedrigung der Temperatur als plättchenförmige Kristalle auskristallisieren und teilweise unter Einschluss von Öl agglomerieren. Dadurch kommt es zu einer Verschlechterung der Fließigenschaften dieser Öle bzw. Destillate, wodurch beispielsweise bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Mineralöle und Mineralöldestillate Störungen auftreten können. Bei Mineralölen kann dieses Kristallisationsphänomen beim Transport durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden, in Einzelfällen, z.B. bei Stillstand einer Pipeline, sogar zu deren völliger Verstopfung führen. Auch bei der Lagerung und Weiterverarbeitung der Mineralöle kann die Ausfällung von Paraffinen Schwierigkeiten verursachen. So kann es im Winter unter Umständen erforderlich sein, die Mineralöle in beheizten Tanks zu lagern. Bei Mineralöldestillaten können als Folge der Kristallisation Verstopfung der Filter in Dieselmotoren und Feuerungsanlagen auftreten, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und gegebenenfalls eine völlige Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr eintritt.

[0004] Neben den klassischen Methoden zur Beseitigung der auskristallisierten Paraffine (thermisch, mechanisch oder mit Lösungsmitteln), die sich lediglich auf die Entfernung der bereits gebildeten Ausfällungen beziehen, wurden in den letzten Jahren chemische Additive (sogenannte Fließverbesserer oder Paraffininhibitoren) entwickelt, die durch physikalisches Zusammenwirken mit den ausfallenden Paraffinkristallen dazu führen, dass deren Form, Größe und Adhäsionseigenschaften modifiziert werden. Die Additive wirken dabei als zusätzliche Kristallkeime und kristallisieren teilweise mit den Paraffinen aus, wodurch eine größere Anzahl von kleineren Paraffinkristallen mit veränderter Kristallform resultiert. Ein Teil der Wirkung der Additive wird auch durch eine Dispergierung der Paraffinkristalle erklärt. Die modifizierten Paraffinkristalle neigen weniger zur Agglomeration, so dass sich die mit diesen Additiven versetzten Öle noch bei Temperaturen pumpen bzw. verarbeiten lassen, die oft mehr als 20°C tiefer liegen als bei nicht additivierten Ölen.

[0005] Das Fließ- und Kälteverhalten von Mineralölen und Mineralöldestillaten wird unter anderem durch Angabe des Cloud Points (bestimmt nach ISO 3015), des Pöur-Points (bestimmt nach ISO 3016) und des Cold-Filter-Plugging-Points (CFPP; bestimmt nach EN 116) beschrieben. Diese Kenngrößen werden in °C gemessen.

[0006] Typische Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols. So setzt man nach der DE-A-11 47 799 Erdöldestillat-Treib- bzw. -Brennstoffen mit einem Siedepunkt zwischen etwa 120 und 400 °C öllösliche Mischpolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 1.000 und 3.000 zu. Bevorzugt werden Mischpolymerisate, die etwa 60 bis 99 Gew.-% Ethylen und etwa 1 bis 40 Gew.-% Vinylacetat enthalten. Sie sind besonders wirksam, wenn sie durch radikalische Polymerisation in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von etwa 70 bis 130°C und Drücken von 35 bis 2.100 atü hergestellt werden (DE-A-19 14 756).

[0007] Im Stand der Technik sind weiterhin sogenannte Kammpolymere bekannt, die sich von ethylenisch ungesättigten Monomeren mit längeren (z.B. C₈-C₃₀), bevorzugt linearen, Alkylresten ableiten. Diese werden vor allem in höhersiedenden, paraffinreichen Mineralölen, gegebenenfalls in Kombination mit Ethylen-Copolymeren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften eingesetzt (z.B. GB-A-1 469 016 und EP-A-0 214 786). Gemäß EP-A-0 153 176 werden Kammpolymere mit C₁₂-C₁₄-Alkylresten auch in eng geschnittenen Destillaten mit z.B. (90-20) % Destillationsbereichen von <100°C und Siedeenden von etwa 340 - 370°C eingesetzt. Gemäß US-2 542 542 und GB-A-1 468 588 werden mit langkettigen Fettalkoholen veresterte Copolymere aus Maleinsäureanhydrid (MSA) und α-Olefinen zur Behandlung von Rohölen eingesetzt.

[0008] GB-A-14 69 016 beschreibt die Verwendung von Mischungen aus Ethylen-Copolymeren mit Kammpolymeren, die sich von C₆-C₁₈-Estern ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren und Olefinen bzw. Vinylestern ableiten, zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten.

[0009] DE-A-35 14 878 beschreibt Veresterungsprodukte aus Copolymeren des Maleinsäureanhydrids mit olefinisch ungesättigten Monomeren (Olefine, insbesondere Ethylen sowie Acrylsäure) und primären oder sekundären Alkoholen mit 16-30 C-Atomen als Fließpunktniedriger für paraffinhaltige Mineralöle. Diese Produkte haben eine Säurezahl kleiner 20 mg KOH/g.

[0010] EP-A-0 214 786 beschreibt Mitteldestillatadditive aus Maleinsäureanhydrid und geradkettigen 1-Olefinen, die polymeranalog mit Fettalkoholen verestert werden, zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten.

[0011] EP-A-0 320 766 beschreibt Polymermischungen aus einem Copolymer (A1) aus 10-60 Gew.-% Vinylacetat

oder einem Copolymer (A2) aus 15-50 Gew.-% Vinylacetat, 0,5-20 Gew.-% C₆-C₂₄-alpha-Olefin und 15,5-70 Gew.-% Ethylen und einem Copolymer (B) aus 10-90 Gew.-% C₆-C₂₄ alpha-Olefin und 10-90 Gew.-% N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinimid wobei das Mischungsverhältnis der Copolymeren (A1) oder (A2) zu (B) 100:1 bis 1:1 beträgt. Diese Polymermischungen werden als Fließverbesserer in Mitteldestillaten eingesetzt.

[0012] EP-A-0 890 589 beschreibt die Verwendung von Ethylen-Neocarbonsäurevinylester-Copolymeren zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten mit extrem niedrigem Cloud Point und engem Siedebereich, wobei auch Kammpolymere enthalten sein können.

[0013] EP-A-0 931 824 beschreibt Mischungen aus Ethylen-/Neocarbonsäurevinylester-Copolymeren mit weiteren Ethylen-Copolymeren mit einem Comonomergehalt von 10-20 mol-%. Diese können weiterhin Kammpolymere enthalten.

[0014] Mit zunehmender Erschöpfung der Welterdölreserven werden immer schwerere und damit paraffinreichere Rohöle gefördert und verarbeitet. Die daraus hergestellten Destillate enthalten zunehmende Mengen an n-Paraffinen, deren Verteilung sich zu immer längeren Alkylketten verschiebt. Besonders problematisch ist dabei ein hoher Anteil an langkettigen n-Paraffinen mit C-Kettenlängen von 22 und darüber. Zur Behandlung derartiger Öle werden auch Kombinationen aus Fließverbesserern auf Ethylenbasis mit Kammpolymeren eingesetzt, deren Wirksamkeit oftmals jedoch nicht ausreicht. Somit besteht ein zunehmender Bedarf an effizienteren Additiven zur Behandlung schwerer und paraffinreicher Mitteldestillate.

[0015] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Mischungen aus wenigstens 2 Polymeren, die Copolymere aus Ethylen und Vinylestern tertiärer Carbonsäuren sowie bestimmte Kammpolymere enthalten, zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von schweren, paraffinreichen Mitteldestillaten deutlich besser geeignet sind, als die Kaltfließverbesserer des Standes der Technik.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind Additive zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten, enthaltend 10 bis 95 Gew.-% Copolymere A), 5 bis 90 Gew.-% Copolymere B) und gegebenenfalls 0 bis 70 Gew.-% Copolymere C), die folgenden Formeln entsprechen:

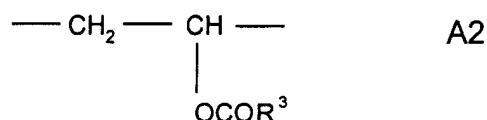
A) Copolymere aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

A1) 85 bis 97 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



worin R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und

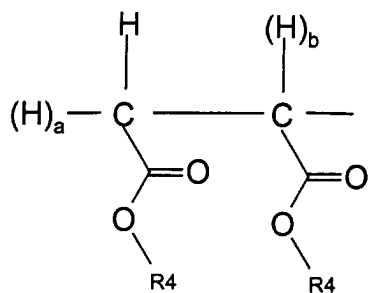
A2) mindestens 3 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



worin R³ gesättigtes, verzweigtes C₆-C₁₆-Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass R³ mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist,

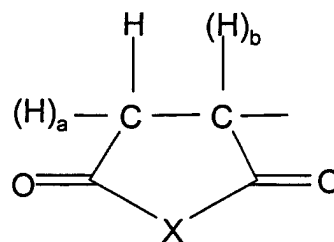
B) Copolymere, umfassend

B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



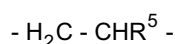
B1 a)

oder



B1 b)

mit $X = O$ oder $N - R^4$, worin $a, b = 0$ oder 1 und $a + b = 1$ sind, und
 B2) 60 bis 40 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



B2

und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

- a) R^4 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und
- b) R^5 einen Alkylrest mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeutet, und
- c) die Zahl der Kohlenstoffatome der den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefinmoleküle zwischen 35 und 350 beträgt, und gegebenenfalls

C) ein weiteres von A) und B) verschiedenes Copolymer aus Ethylen und einem oder mehreren Vinyl- oder Acrylester, das allein Wirksamkeit als Kaltfließverbesserer für Mitteldestillate aufweist.

[0017] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Kaltfließ Eigenschaften von Brennstoffölen.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle, die die erfindungsgemäßen Additive enthalten.

[0019] Im folgenden wird der Begriff Polymermischung im Sinne des erfindungsgemäßen Additivs gebraucht.

[0020] In Formel A1) bedeuten R^1 und R^2 vorzugsweise Wasserstoff. Insbesondere handelt es sich um Copolymere des Ethylens, wobei bis zu 10 mol-%, insbesondere bis zu 5 mol-% durch niedere Olefine wie Propen und/oder Buten ersetzt sein können. R^3 bedeutet in Formel A2) vorzugsweise einen Neoalkylrest mit 7 bis 11 Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Neoalkylrest mit 8, 9 oder 10 Kohlenstoffatomen.

[0021] Das erfindungsgemäße Copolymer A) besteht vorzugsweise aus höchstens 15, insbesondere 5 bis 10 mol-% Struktureinheiten der Formel A2). Besonders bevorzugt sind solche Copolymere A) mit 5 bis 9 mol-% Neonon- oder Neodecansäurevinylester als Struktureinheit A2).

[0022] Die erfindungsgemäßen Copolymere A) sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt ist dabei die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von vorzugsweise 50 bis 400, insbesondere 100 bis 300 MPa und Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 300, insbesondere 100 bis 250°C. Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxiddicarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeren-gemisch, eingesetzt.

[0023] Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Copolymere A) Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas, insbesondere von 30 bis 5000 mPas, speziell von 50 bis 2000 mPas.

[0024] Die gewünschte Schmelzviskosität der Copolymere A) wird bei gegebener Zusammensetzung des Monomerenmischungs durch Variation der Reaktionsparameter Druck und Temperatur und gegebenenfalls durch Zusatz von Moderatoren eingestellt. Als Moderatoren haben sich Wasserstoff, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z.B. Propan, Aldehyde, z.B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder Isobutyraldehyd, Ketone, z.B. Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon oder Alkohole, z.B. Butanol, bewährt. In Abhängigkeit von der angestrebten Viskosität werden die Moderatoren in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerenmischungs, angewandt.

[0025] Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere A) geeigneten Comonomere sind insbesondere Neooctan-, Neononan-, Neodecan-, Neoundecan- und Neododecansäurevinylester. Diese Ester sind beispielsweise durch Vinylierung der durch die Kochsche Carbonsäuresynthese aus Olefinen, CO und H₂O zugänglichen Neocarbonsäuren darstellbar (Römpf: Chemie-Lexikon, Thieme-Verlag, 9. Auflage, S. 4881 und 4901).

[0026] Die erfindungsgemäßen Copolymere A) können bis zu 4 Gew.-% Vinylacetat oder bis zu 5 mol-% weiterer Comonomere enthalten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Vinylester niederer Carbonsäuren wie Vinylpropionat und Vinylbutyrat, Vinylether wie Vinylmethylether und Vinylethylether, (Meth)acrylsäurealkylester von C₁-C₄-Alkoholen wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-, iso-, tert.-Butylacrylat und die entsprechenden Ester der Methacrylsäure sowie höhere Olefine mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt als höhere Olefine sind Hexen, 4-Methylpenten, Norbornen, Octen und Diisobutylen.

[0027] Um Copolymere der unter A) genannten Zusammensetzung zu erhalten, verwendet man Monomerenmischungen, die außer Ethylen und gegebenenfalls einem Moderator 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.-% Vinyl-ester enthalten. Mit der von der Zusammensetzung des Copolymerisats abweichenden Zusammensetzung des Monomerenmischungs trägt man den unterschiedlichen Copolymerisationsfaktoren der Monomeren Rechnung. Die Polymerisate fallen als farblose Schmelzen an, die bei Raumtemperatur zu wachsartigen Feststoffen erstarren.

[0028] Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z.B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738).

[0029] Bei den Struktureinheiten der der Formel B1) zugrunde liegenden Verbindungen handelt es sich um Derivate der Malein-, Fumar- oder Itaconsäure. Vorzugsweise ist R⁴ ein Alkylrest von vorzugsweise 10 bis 24, insbesondere 12 bis 20 Kohlenstoffatomen.

[0030] Neben dem Einsatz einzelner Alkohole R⁴-OH zur Veresterung hat sich hier die Verwendung von Alkoholmischungen z.B. aus Dodecanol und Tetradecanol oder Tetradecanol und Hexadecanol im Verhältnis 1:10 bis 10:1, insbesondere 3:1 bis 1:3 besonders bewährt. Durch Variation der Alkoholkomponente kann das Additiv dem zu behandelnden Öl angepasst werden. So kann z.B. durch Zugabe von beispielsweise 15 Gew.-% Behenylalkohol zu oben genannten Mischungen die Wirksamkeit in Ölen mit extrem hohem Siedepunkt von > 390°C, insbesondere >410°C optimiert werden. Die Reste R⁴ können linear oder verzweigt sein, wobei die Verzweigung ein sekundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom umfassen kann. Lineare Reste R⁴ sind bevorzugt. Ist R⁴ verzweigt, dann trägt es diese Verzweigung vorzugsweise in 2-Stellung. Es ist möglich, verschiedene Reste R⁴ zu verwenden, d.h. bei der Herstellung der Maleinsäure-, Itaconsäure- und/oder Fumarsäureester Mischungen verschiedener Alkohole einzusetzen.

[0031] Bevorzugte Alkohole R⁴-OH sind beispielsweise 1-Decanol, 1-Dodecanol, 1-Tridecanol, Isotridecanol, 1-Tetradecanol, 1-Hexadecanol, 1-Octadecanol, Eicosanol, Docosanol, Tetracosanol, deren Mischungen, sowie natürlich vorkommende Mischungen wie z.B. Cocosfettalkohol, Talgfettalkohol und Behenylalkohol. Die Alkohole können natürlichen wie auch synthetischen Ursprungs sein.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Resten R⁴ in Formel B1) um Alkoxyalkylreste der Formel

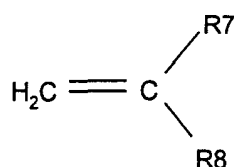


worin A für einen C₂-C₄-Alkylrest, x für eine ganze Zahl von 1 bis 100 und R⁶ für einen C₁-C₃₀-Alkylrest steht. Die (O-A)-Einheit ist vorzugsweise eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit. Werden alkoxylierte Einheiten der Formel (3) für R⁴ verwendet, so geschieht das vorzugsweise in Mischung mit Resten R⁴, die nicht alkoxyliert sind. Der Anteil der alkoxylierten Reste R⁴ übersteigt vorzugsweise 20 mol-% (bezogen auf alle Reste R⁴) nicht. R⁶ kann linear oder verzweigt sein. Ist R⁶ verzweigt, so liegt die Verzweigung vorzugsweise in 2-Stellung. Bevorzugt ist R⁶ linear.

[0033] Besonders geeignet für die Imidierung (Struktureinheiten B1b) haben sich primäre Amine mit 12 bis 30, insbesondere 12 bis 22 C-Atomen wie Dodecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin und Octadecylamin sowie deren Mischungen wie Cocosfettamin und Talgfettamin erwiesen.

[0034] Die Struktureinheiten der Formel B2) leiten sich von α -Olefinen ab. Diese α -Olefine haben von 10 bis 50, vorzugsweise 12 bis 40 Kohlenstoffatome. Olefine im Bereich C_{14} - C_{22} sind besonders bevorzugt. Die Kohlenstoffkette der α -Olefine kann geradkettig oder verzweigt sein, vorzugsweise ist sie geradkettig. Beispiele für geeignete Olefine sind 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Tridecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 1-Hemicosen, 1-Docosen, 1-Tetracosen, 1-Hexacosen, 1-Octacosen etc. sowie deren Mischungen. Ebenfalls geeignet sind kommerziell erhältliche Olefin-Fractionen, wie z.B. C_{20} - C_{24} - oder C_{30+} -Olefin.

[0035] Die unter B3) genannten bivalenten Struktureinheiten sind von Polyolefinen abgeleitet, die aus Monoolefinen mit 3,4 oder 5 Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Besonders bevorzugte Monoolefine als Grundkörper der Polyolefine sind Propylen und Isobutylen, woraus Polypropylen und Polyisobutylen als Polyolefine entstehen. Die Polyolefine haben vorzugsweise einen Alkylvinylidengehalt von mindestens 50 mol-%, insbesondere von mindestens 70 mol-%, speziell mindestens 75 %. Die der radikalischen Polymerisation nicht zugänglichen Polyolefine verbleiben als nicht copolymerisierte Bestandteile im Produkt, was sich auch positiv auf die Mischbarkeit der Ester sowie deren Mischungen mit anderen Polymeren auswirkt. Unter Alkylvinylidengehalt versteht man den Gehalt der Polyolefine an Struktureinheiten, die auf Verbindungen der Formel



zurückgehen, worin R^7 oder R^8 Methyl oder Ethyl bedeuten und die andere Gruppe ein Oligomeres des C_3 - C_5 -Olefins ist. Die Zahl der Kohlenstoffatome des Polyolefins beträgt zwischen 35 und 350. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Zahl der Kohlenstoffatome zwischen 45 und 250. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt der Anteil der Struktureinheiten B3) 1 bis 20 mol-%, insbesondere 2 bis 15 mol-%.

[0036] Die den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefine sind durch ionische Polymerisation zugänglich, und als Handelsprodukte erhältlich (z.B. ® Ultravis, ® Napvis, ® Hyvis, ® Glissopal) (Polyisobutene von BP, BASF mit unterschiedlichen Alkylvinylidengehalten und Molekulargewichten).

[0037] Die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymere B) beträgt im allgemeinen zwischen 1.500 und 200.000 g/mol, insbesondere zwischen 2.000 und 100.000 g/mol (GPC gegen Polystyrolstandards in THF).

[0038] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere B) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 220°C, insbesondere 100 bis 190°C, speziell 130 bis 170°C. Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die lösemittelfreie Massepolymerisation, es ist jedoch auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart aromatischer, aliphatischer oder isoaliphatischer aprotischer Lösemittel wie Toluol, Xylol oder von Lösemittelgemischen wie Kerosin oder Solvent Naphtha durchzuführen. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in wenig moderierenden, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln. Bei der Lösungspolymerisation kann die Temperatur durch den Siedepunkt des Lösemittels oder durch Arbeiten unter Unter- oder Überdruck besonders einfach eingestellt werden.

[0039] Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxidcarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, bi-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril) oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt.

[0040] Die Copolymere können durch Copolymerisation von Polyolefin (Komponente B3) und α -Olefin (Komponente B2) mit entweder Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Itacon- oder Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäure-, Fumarsäure-, Itaconsäureester oder Maleinsäure-, Itaconsäureimid (Komponente B1) hergestellt werden. Wird eine Copolymerisation mit Säuren oder Anhydriden durchgeführt, so wird das entstandene Copolymer nach der Herstellung verestert bzw. imidiert. Diese Veresterung bzw. Imidierung erfolgt beispielsweise durch Umsetzung mit 1,5 bis 2,5 mol Alkohol bzw. 0,8 bis 1,2 mol Amin pro mol Anhydrid bei 50 bis 300, insbesondere 120 - 250°C. Das Reaktionswasser kann mittels eines Inertgasstroms abdestilliert oder mittels azeotroper Destillation ausgetragen werden. Copolymere B) mit Säurezahlen von weniger als 50, insbesondere weniger als 30, speziell weniger als 20 mg KOH/g sind bevorzugt.

[0041] Bevorzugte erfindungsgemäße Additive enthalten 20-85 Gew.-% eines oder mehrerer Copolymere A und 15-80 Gew.-% eines oder mehrerer Copolymere B, insbesondere 40-80 Gew.-% A und 20-60 Gew.-% B.

[0042] Die weiteren Ethylen-Copolymeren C) enthalten bevorzugt 8-13 mol.-% mindestens eines Vinylesters wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Neononan- und Neodecansäurevinylester, eines C₁-C₃₀-Alkylvinylesters und/oder C₁-C₃₀-Alkyl-(meth)acrylats. Weiterhin enthalten sie bevorzugt 1-6 mol.-% mindestens eines Olefins mit 3-8 C-Atomen wie Propen, Buten, Iso-Buten, Diisobutylene, Penten, Hexen, 4-Methylpenten, Norbornen oder Octen. Desgleichen können auch Mischungen verschiedener Fließverbesserer mit unterschiedlicher quantitativer (z.B. Comonomergehalt) und/oder qualitativer Zusammensetzung (Art der Co-/Terpolymere, Molekulargewicht, Verzweigungsgrad) eingesetzt werden. Vorzugsweise haben die Polymere C) Schmelzviskositäten bei 140°C von 50 bis 8.000 mPas, speziell 70 bis 3.000 mPas.

[0043] Nach einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymerisaten oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymerisaten ein. Die Terpolymerisate der Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung.

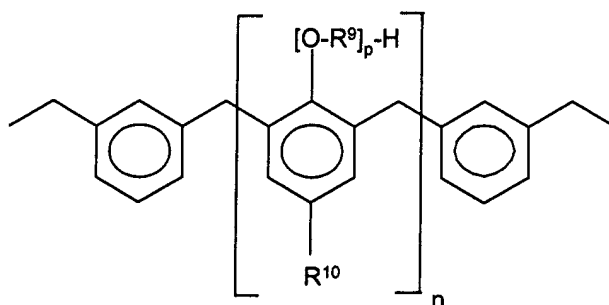
[0044] In weiterer bevorzugter Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Additive mit Terpolymeren eingesetzt, die neben Ethylen 10 - 35 Gew.-% Vinylester und 0,5 bis 20 Gew.-% Olefine wie z.B. Diisobutylene, Hexen, 4-Methylpenten und/oder Norbornen enthalten.

[0045] Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additive mit den vorstehend beschriebenen Ethylen/Ninylacetat-Copolymerisaten bzw. den Terpolymerisaten aus Ethylen, Vinylacetat und den Vinylestern der Neononan- bzw. der Neodecansäure bzw. aus Ethylen, Vinylestern und Olefinen beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10, speziell 5:1 bis 1:5. Die Mischungen der erfindungsgemäßen Additive mit den genannten Copolymerisaten sind insbesondere zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mitteldestillaten geeignet.

[0046] Die erfindungsgemäßen Additive werden Mineralölen oder Mineralöldestillaten in Form von Lösungen oder Dispersionen zugesetzt. Diese Lösungen oder Dispersionen enthalten vorzugsweise 1 bis 90, insbesondere 5 bis 80 Gew.-%, speziell 10 bis 75 %, der Mischungen. Geeignete Lösungs- oder Dispersionsmittel sind aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfractionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder kommerzielle Lösungsmittelgemische wie Solvent Naphtha, ® Shellsol AB, ® Solvesso 150, ® Solvesso 200, ® Exxsol-, ® ISOPAR- und ® Shellsol D-Typen sowie aliphatische oder aromatische Alkohole, Ether und/oder Ester. Die angegebenen Lösemittelgemische enthalten unterschiedliche Mengen an aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Aliphaten können geradkettig (n-Paraffine) oder verzweigt sein (iso-Paraffine). Aromatische Kohlenwasserstoffe können mono-, di- oder polyzyklisch sein und gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen. Durch die erfindungsgemäßen Additive in ihren rheologischen Eigenschaften verbesserte Mineralöle oder Mineralöldestillate enthalten 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% der Additive, bezogen auf das Destillat.

[0047] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Alkylphenol-Aldehydharze und polare Verbindungen, die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren).

[0048] So können die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Alkylphenol-Formaldehydharzen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche der Formel



worin R¹⁰ für C₄-C₅₀-Alkyl oder -Alkenyl, R⁹ für Ethoxy und/oder Propoxy, n für eine Zahl von 5 bis 100 und p für eine Zahl von 0 bis 50 steht. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffinkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert blei-

ben. Als Paraffindispersatoren haben sich öllösliche polare Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen, z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden. Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigten Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können, die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen und Umsetzungsprodukte von Terpolymerisaten auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole. Auch Alkylphenol-Formaldehydharze sind als Paraffindispersatoren geeignet.

[0049] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der Additive mit Paraffindispersatoren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0050] Die erfindungsgemäßen Additive eignen sich dazu, die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Destillatölen oder Brennstoffölen sowie Schmierölen zu verbessern. Die Öle können mineralischen, tierischen wie auch pflanzlichen Ursprungs sein.

[0051] Als Brennstofföle sind neben Roh- und Rückstandsölen Mitteldestillate besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 500°C siedend, wie beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Sie können Anteile an alkoholischen Treibstoffen, wie z.B. Ethanol und Methanol, oder auch Biobrennstoffe, wie z.B. Rapsöl oder Rapsölsäuremethylester, enthalten. Insbesondere sind sie in Ölen wirksam, deren mittels GC bestimmter Gehalt an n-Paraffinen, die Kettenlängen von 22 Kohlenstoffatomen oder mehr aufweisen, bei mindestens 1,0 Flächen-%, insbesondere bei mehr als 1,5 Flächen-%, speziell bei 2,0 und mehr Flächen-% liegt. Der 90 %-Destillationspunkt der erfindungsgemäßen Öle liegt vorzugsweise oberhalb 345°C, insbesondere oberhalb 350°C, speziell oberhalb 355°C. Diese Öle haben Cloud Points oberhalb 5°C, insbesondere oberhalb 8°C.

[0052] Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Zusatzstoffen verwendet werden, beispielsweise mit Entwachsungshilfsmitteln, Leiffähigkeitsverbessern, Entschäumern, Dispergierhilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Lubricity-Additiven, Dehazern oder Schlamminhibitoren. Die Additivkomponenten können den zu additivierenden Ölen gemeinsam als Konzentratmischung in geeigneten Lösemitteln oder auch getrennt zugesetzt werden.

Beispiele

Charakterisierung der eingesetzten Additive

Additive A

[0053]

A1) Copolymer aus Ethylen und 35 Gew.-% Neodecansäurevinylester mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 200 mPas.

A2) Copolymer aus Ethylen und 31 Gew.-% Neononansäurevinylester mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 350 mPas.

Additive B

[0054]

B1) Copolymer aus Stearylmalainimid und Octadecen gemäß EP-A-0 320 766.

B2) Alternierendes Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und Octadecen, verestert mit einer Mischung gleicher Teile Tetradecanol und Hexadecanol.

B3) Alternierendes Copolymer aus Maleinsäureanhydrid und einer Mischung aus 9 Teilen Octadecen und 1 Teil Poly(isobutyl), verestert mit einer Mischung aus 90 % Tetradecanol und 10 % Behenylalkohol.

Additive C

[0055]

C1) Copolymer aus Ethylen und 28 Gew.-% Vinylacetat mit einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 300 mPas.

EP 1 146 108 A2

C2) Terpolymer aus Ethylen, 24 Gew.-% Vinylacetat und 4 mol-% 4-Methylpenten und einer bei 140°C gemessenen Schmelzviskosität von 250 mPas.

C3) Mischung aus 3 Teilen EVA-Copolymer mit 36 Gew.-% Vinylacetat ($V_{140} = 200$ mPas) und 1 Teil EVA-Copolymer mit 16 Gew.-% Vinylacetat ($V_{140} = 350$ mPas).

Alle Additive werden zur leichteren Handhabung und Einmischung in die zu additivierenden Öle als 50 %ige Lösungen in Kerosin bzw. Shellsol AB eingesetzt.

Tabelle 1: Charakterisierung der Testöle:

[0056] Die Bestimmung der Siedekenndaten erfolgt gemäß ASTM D-86, die Bestimmung des CFPP-Werts gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015.

[0057] Die Verteilung der n-Paraffine wird gaschromatographisch mit einem HP 5890 Series II durchgeführt. Die Trennung erfolgt auf einer Kieselgelsäule mit 5 % vernetztem Phenylmethylsilikon ($\varnothing$ 0,32 mm, Länge 50 m, Filmdicke 0,17 μ m). Die Detektion erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor.

[0058] Für die Analyse werden 3 μ l des Mitteldestillates in den auf 230°C aufgeheizten Einlassraum eingespritzt. Die Säule wird von 40°C mit 5 K/min auf 310°C aufgeheizt und diese Temperatur für 5 Minuten gehalten.

[0059] Zur Bestimmung der Flächenprozent der n-Paraffine wird im ersten Schritt die detektierte Gesamtfläche der eingespritzten Probe bestimmt. Im zweiten Schritt erfolgt durch eine "valley-to-valley"-Integration die Bestimmung der Flächen für die einzelnen n-Paraffine. Diese Fläche dividiert durch die vorher bestimmte Gesamtfläche ergibt die Flächenprozent des jeweiligen n-Paraffins. Somit wird der Anteil der Fläche eines Peaks, der auf ein n-Paraffin zurückzuführen ist, von dem für die Matrix (Isomere der n-Paraffine, Naphthene und Aromaten) separiert.

	Testöl 1	Testöl 2	Testöl 3
Siedebeginn [°C]	144	139	152
20 % [°C]	234	222	231
90 % [°C]	363	355	363
Cloud Point [°C]	+10	+8	+16
CFPP [°C]	+6	+3	+9
n-Paraffine $\geq C_{22}$	2,4 %	2,0 %	2,2 %

Tabelle 2:

CFPP-Wirksamkeit in Testöl 1				
Beispiel	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm
A1 + B1 (3:1)	+2	-4	-5	-10
A1 + B3 (2:1)	0	-5	-6	-11
A2 + B2 (2:1)	0	-4	-5	-10
A1 + C2 + B3 (1:1:1)	-1	-5	-8	-14
A1 + C1 + B2 (1:1:1)	0	-4	-6	-12
C2 + B1 (2:1) (Vgl.)	+4	0	-2	-9
C3 + B2 (2:1) (Vgl.)	+5	+1	-3	-8

Tabelle 3:

CFPP-Wirksamkeit in Testöl 2				
Beispiel	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm
A1 + B1 (3:1)		0	-3	-8
A1 + B3 (2:1)	0	-2	-6	-12

EP 1 146 108 A2

Tabelle 3: (fortgesetzt)

CFPP-Wirksamkeit in Testöl 2				
Beispiel	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm
A2 + B2	+1	-1	-2	-9
A1 + C2 + B3 (1:1:1)	+1	-6	-3	-12
A1 + C1 + B2 (1:1:1)	+1	-2	-7	10
C2 + B3 (2:1) (Vgl.)	+1	+2	+1	-1
C3 + B2 (2:1) (Vgl.)	+2	+2	-2	-2

Tabelle 4:

CFPP-Wirksamkeit in Testöl 3				
Beispiel	150 ppm	200 ppm	300 ppm	400 ppm
A1 + B1 (3:1)	+5	+4	+1	-1
A1 + B3 (2:1)	+5	+2	-2	-3
A1 + C2 + B3 (1:1:1)	+3	+3	-3	-4
A1 + C1 + B2 (1:1:1)	+4	+3	-1	-2
C2 + B3 (2:1) (Vgl.)	+8	+7	+3	0
C3 + B2 (2:1) (Vgl.)	+7	+6	+3	+3
A1 (Vgl.)		+7	+7	+6
B3 (Vgl.)			+8	+3

[0060] Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen, Neocarbonsäurevinylester enthaltenden Ethylen-Copolymere enthaltenden Mischungen ist den entsprechenden Copolymeren bzw. Polymermischungen des Standes der Technik überlegen.

Patentansprüche

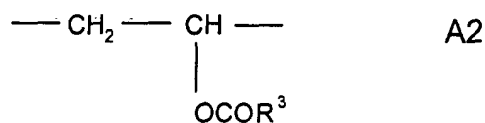
1. Additive zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mitteldestillaten, enthaltend 10 bis 95 Gew.-% Copolymere A), 5 bis 90 Gew.-% Copolymere B) und 5 gegebenenfalls 0 bis 70 Gew.-% Copolymere C), die folgenden Formeln entsprechen

A) Copolymere aus niederen Olefinen und Vinylestern, enthaltend

A1) 85 bis 97 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten, und A2) mindestens 3 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel

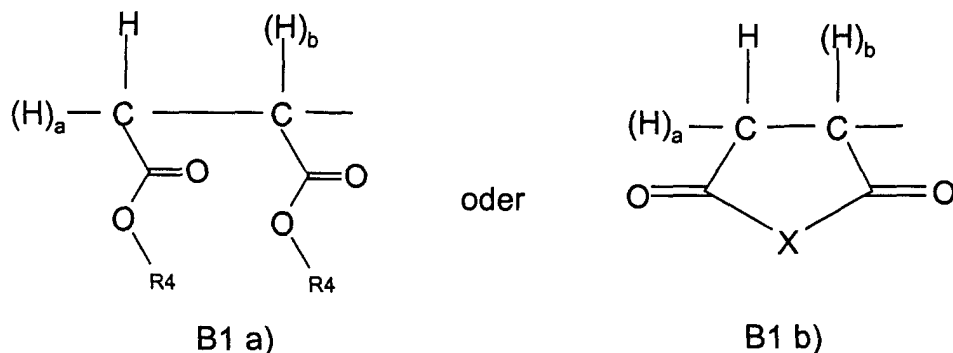


worin R^3 gesättigtes, verzweigtes $\text{C}_6\text{--C}_{16}$ -Alkyl bedeutet, das ein tertiäres Kohlenstoffatom aufweist, da-

durch gekennzeichnet, dass R^3 mit seinem tertiären Kohlenstoffatom an die Carboxylfunktion gebunden ist,

B) Copolymere, umfassend

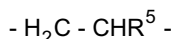
B1) 40 bis 60 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



mit $X = O$ oder $N - R^4$,

worin $a, b = 0$ oder 1 und $a + b = 1$ sind, und

B2) 60 bis 40 mol-% bivalente Struktureinheiten der Formel



B2

und gegebenenfalls

B3) 0 bis 20 mol-%, bivalente Struktureinheiten, die sich von Polyolefinen ableiten, wobei die Polyolefine aus Monoolefinen mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ableitbar sind, und worin

- a) R^4 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyalkylrest mit 1 bis 100 Alkoxyeinheiten und 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, und
- b) R^5 einen Alkylrest mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen bedeutet, und
- c) die Zahl der Kohlenstoffatome der den Struktureinheiten B3) zugrunde liegenden Polyolefinmoleküle zwischen 35 und 350 beträgt, und gegebenenfalls

C) ein weiteres von A) und B) verschiedenes Copolymer aus Ethylen und einem oder mehreren Vinyl- oder Acrylester, das allein Wirksamkeit als Kaltfließverbesserer für Mitteldestillate aufweist.

2. Additiv nach Anspruch 1, worin die Schmelzviskosität der Copolymere A) 20 bis 10.000 mPas beträgt.
3. Additiv nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Copolymere A) zusätzlich 4 Gew.-% Vinylacetat oder 5 mol-% weiterer Comonomere ausgewählt aus Vinylestern außer Vinylacetat, Vinylethern, (Meth)acrylsäureestern von C_1 - C_4 -Alkoholen und Olefinen mit mindestens 5 C-Atomen umfassen.
4. Additiv nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin R^4 in Formel B1 C_{10} - C_{24} -Alkyl bedeutet.
5. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die α -Olefine der Formel B2 Kettenlängen von 14 bis 22 C-Atomen aufweisen.
6. Additive nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin es sich bei dem Ethylen-Copolymer C) um ein Copolymer handelt, das neben Ethylen 8 bis 13 mol-% wenigstens eines Vinylesters einer C_2 - C_{12} -Carbonsäure

EP 1 146 108 A2

oder eines C₁-C₃₀-Alkylmethacrylats, sowie gegebenenfalls 1 bis 6 mol-% wenigstens eines Olefins mit 3 bis 8 C-Atomen umfasst.

- 5 7. Brennstofföl, umfassend ein Mitteldestillat und 0,001 bis 2 Gew.-% eines Additivs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6.
8. Verwendung von Additiven gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Verbesserung der Kaltfließ-
eigenschaften von Mitteldestillaten.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55