



(11) **EP 1 746 146 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
24.01.2007 Patentblatt 2007/04

(51) Int Cl.:
C10L 1/18 (2006.01) **C10L 1/14** (2006.01)
C10M 145/16 (2006.01) **C08F 8/14** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05015991.2**

(22) Anmeldetag: **22.07.2005**

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

(72) Erfinder:
• **Ahlers, Wolfgang, Dr.**
67245 Lamsheim (DE)
• **Guzmann, Marcus, Dr.**
69242 Mühlausen (DE)
• **Taboada, Lidcay Herrera, Dr.rer. nat.**
67063 Ludwigshafen (DE)

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

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

(54) **Copolymere auf Basis von Olefinen und Estern von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren zur Erniedrigung des CP-Werts von Brennstoffölen und Schmierstoffen**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren, die neben ethylenisch ungesättigten Estern von Dicarbonsäuren wenigstens ein Olefin sowie gegebenenfalls das Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure einpolymerisiert enthalten, zur Erniedrigung des CP-Werts von Brennstoffölen und Schmierstoffen.

Außerdem betrifft die Erfindung solche Copolymere und mit diesen Copolymeren additivierten Brennstofföle und Schmierstoffe sowie Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.

EP 1 746 146 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von Copolymeren, die neben ethylenisch ungesättigten Estern von Dicarbonsäuren wenigstens ein Olefin sowie gegebenenfalls das Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure einpolymerisiert enthalten, zur Erniedrigung des CP-Werts von Brennstoffölen und Schmierstoffen. Außerdem betrifft die Erfindung solche Copolymere und mit diesen Copolymeren additivierten Brennstofföle und Schmierstoffe sowie Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.

Stand der Technik

[0002] Paraffinische Wachse enthaltende Mineralöle, wie Mitteldestillate, z.B. Diesel und Heizöle, zeigen bei Temperaturniedrigung 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.

[0003] Bei Mitteldestillaten gelten der Cloud Point (CP; ASTM D 2500) und die Wax Appearance Temperature (WAT; ASTM D 3117) als Maß für deren Kältestabilität. Mitteldestillate, wie Diesel und Heizöl, bestehen als Multikomponentensysteme aus Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Kettenlänge und Verzweigung. Der Cloud Point ist umso höher, je mehr langkettige n-Paraffine, die für den Kristallisationsstart verantwortlich gemacht werden, im Mitteldestillat enthalten sind. Um die Qualität und Handhabbarkeit von Heizöl zu sichern, darf gemäß DIN 51 603-1 dessen CP-Wert maximal 3 °C betragen. Zwar existiert eine entsprechende Spezifizierung für Dieselmotorkraftstoff gemäß EN 590 für gemäßigte klimatische Bedingungen nicht, dennoch werden auch hier in Abhängigkeit von Region und Jahreszeit bestimmte Anforderungen an den CP-Wert gestellt (z.B. Deutscher Winterdiesel: CP = -7 °C).

[0004] Andererseits besteht von Seiten vieler Raffinerien ein Interesse daran, langkettige n-Paraffine, die häufig Bestandteil von minderwertigen Produktströmen sind, durch Einmischen in Mitteldestillate höherwertig zu verwerten. Damit der CP-Wert den oben genannten Anforderungen dann noch entspricht, wird es in der Regel erforderlich sein, diesen Blends ein Additiv hinzuzufügen, welches den CP erniedrigt.

[0005] Die derzeit kommerziell erhältlichen Additive zur Erniedrigung des CP-Werts (cloud point depressants; CPD) besitzen jedoch eine nur geringe Wirksamkeit und müssen daher in hohen Konzentrationen eingesetzt werden, damit überhaupt eine Wirkung eintritt (mindestens 500 ppm). Diese hohen Konzentrationen haben über die Kosten hinaus den Nachteil, dass sie insbesondere die Wirksamkeit von Additiven, die den Cold Filter Plugging Point (CFPP) erniedrigen sollen und üblicherweise den Mitteldestillaten zugesetzt werden, negativ beeinflussen.

[0006] Die WO 01/04238 beschreibt die Verwendung von Copolymeren aus C₁₄-C₁₆- α -Olefinen und Maleinsäureimiden oder von Terpolymeren aus Ethylen, Vinylacetat und Isobuten als CPD. Die angegebenen Dosieraten betragen 500 ppm und sind somit sehr hoch.

[0007] Die EP-A-0214786 beschreibt die Verwendung von Copolymeren, die neben α -Olefinen mit einem Alkohol verestertes Maleinsäureanhydrid einpolymerisiert enthalten, als Kaltfließverbesserer für Kraftstoffe, z.B. zur Erniedrigung des CP- und des CFPP-Wertes.

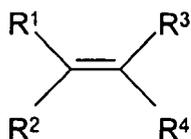
[0008] Es besteht ein Bedarf an Additiven, die den CP-Wert von Brennstoffölen und Schmierstoffen wirksamer erniedrigen, beispielsweise indem sie in niedrigeren Dosieraten den gleichen Effekt erzielen wie die Additive des Standes der Technik. Außerdem sollen die Additive eine verbesserte Formulierbarkeit aufweisen und mit weiteren Additiven, die den Brennstoffölen und Schmierstoffen üblicherweise zugesetzt werden, keine negativen Wechselwirkungen eingehen. Insbesondere sollen sie nicht die Wirkung von CFPP-Additiven negativ beeinflussen.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0009] Es ist dementsprechend Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Additive, die den obigen Anforderungen genügen, bereitzustellen.

[0010] Überraschenderweise konnte diese Aufgabe gelöst werden durch die unerwartete Beobachtung, dass Copolymere, die Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren, wenigstens ein Olefin und gegebenenfalls das Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure einpolymerisiert enthalten, den CP-Wert von Brennstoffölen und Schmierstoffen wirksam senken.

[0011] Ein erster Gegenstand der Erfindung betrifft dementsprechend Verwendung eines Copolymers, das aufgebaut ist aus Monomeren umfassend M1, M2, gegebenenfalls M3 und gegebenenfalls M4, wobei M1 die folgende allgemeine Struktur besitzt:



M1

5
 10 worin

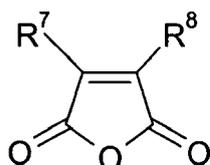
R¹ und R² für H, C₁-C₄-Hydrocarbyl oder -COOR⁵ stehen, wobei einer der Reste R¹ und R² für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl steht und der andere Rest für -COOR⁵ steht;

15 R³ und R⁴ für H, C₁-C₄-Hydrocarbyl oder -COOR⁶ stehen, wobei einer der Reste R³ und R⁴ für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl steht und der andere Rest für -COOR⁶ steht;

R⁵ für H oder C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht; und

20 R⁶ für C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht; und

M2 und M3 für verschiedene ethylenisch ungesättigte C₂-C₅₀-Kohlenwasserstoffe stehen; und M4 die folgende allgemeine Struktur besitzt:



M4

25
 30 worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl stehen, zur Erniedrigung des CP-Wertes von Brennstoffölen und Schmierstoffen.

35 **[0012]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein solches Copolymer. Ferner ist Gegenstand der Erfindung die mit diesen Copolymeren additvierten Brennstofföle und Schmierstoffe. Schließlich betrifft die Erfindung Additivpakete, enthaltend derartige Copolymere.

40 Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0013] Werden keine anderen Angaben gemacht, so gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung folgende allgemeine Definitionen:

45 C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie C₁-C₄₀-Alkyl, C₂-C₄₀-Alkenyl, C₄-C₄₀-Alkadienyl, C₆-C₄₀-Alkatrienyl, C₈-C₄₀-Alkatetraenyl oder Alkinyl. Insbesondere steht C₁-C₄₀-Hydrocarbyl für C₁-C₄₀-Alkyl.

50 C₁-C₄₈-Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 48 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Alkatrienyl, Alkatetraenyl oder Alkinyl. Insbesondere steht C₁-C₄₈-Hydrocarbyl für C₁-C₄₈-Alkyl.

C₈-C₄₀-Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Alkatrienyl, Alkatetraenyl oder Alkinyl. Insbesondere steht C₈-C₄₀-Hydrocarbyl für C₈-C₄₀-Alkyl.

55 C₈-C₄₈-Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 48 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl, Alkatrienyl, Alkatetraenyl oder Alkinyl. Insbesondere steht C₈-C₄₈-Hydrocarbyl für C₈-C₄₈-Alkyl.

EP 1 746 146 A1

C₁-C₁₀-Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₄-C₁₀-Alkadienyl, C₆-C₁₀-Alkatrienyl, C₈-C₁₀-Alkatetraenyl oder Alkinyl. Insbesondere steht C₁-C₁₀-Hydrocarbyl für C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl und deren Konstitutionsisomere.

C₁-C₄₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl, deren Konstitutionsisomere, höheren Homologen mit 31 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere. C₁-C₄-Hydrocarbyl steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt handelt es sich um einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Alkyl, Alkenyl, Alkadienyl oder Alkinyl. Insbesondere steht C₁-C₄-Hydrocarbyl für C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl.

C₁-C₄₈-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 48 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁-C₄₀-Alkylresten die höheren Homologen mit 41 bis 48 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₈-C₃₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl und Squalyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₈-C₄₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen, wie Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl, deren Konstitutionsisomere, höheren Homologen mit 31 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₆-C₄₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₈-C₄₀-Alkylresten Hexyl und Heptyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₈-C₄₈-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 48 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₈-C₄₀-Alkylresten die höheren Homologen mit 41 bis 48 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₁₀-C₂₆-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl und Hexacosyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere. C₁₀-C₃₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den für C₁₀-C₂₆-Alkyl genannten Beispielen Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl und Squalyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere. C₁₀-C₄₈-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 48 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den für C₁₀-C₃₀-Alkyl genannten Beispielen die höheren Homologen mit 31 bis 48 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₁₀-C₃₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₀-C₂₆-Alkylresten Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl und Squalyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

C₁₄-C₃₈-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 14 bis 38 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl, deren Konstitutionsisomere, höheren Homologen mit 31 bis 38 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

EP 1 746 146 A1

C₁₈-C₂₆-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 18 bis 26 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl und Hexacosyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

5 C₁₈-C₂₈-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 18 bis 28 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten Beispielen für C₁₈-C₂₆-Alkylreste Heptacosyl und Octacosyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

10 C₁₆-C₂₈-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 16 bis 28 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten Beispielen für C₁₈-C₂₈-Alkylreste Hexadecenyl und Heptadecenyl sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

15 C₂-C₄₀-Alkenyl ist ein einfach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Tetradecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl, Octadecenyl, Nonadecenyl, Eicosenyl, Hencosenyl, Docosenyl, Tricosenyl, Tetracosenyl, Pentacosenyl, Hexacosenyl, Heptacosenyl, Octacosenyl, Nonacosenyl, Squalenyl, deren Konstitutionsisomere, höheren Homologe mit 31 bis 40 C-Atomen sowie Konstitutionsisomere davon.

20 C₄-C₄₀-Alkadienyl ist ein zweifach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die olefinischen Doppelbindungen können konjugiert oder isoliert vorliegen. Beispiele hierfür sind Butadienyl, Pentadienyl, Hexadienyl, Heptadienyl, Octadienyl, Nonadienyl, Decadienyl, Undecadienyl, Dodecadienyl, Tridecadienyl, Tetradecadienyl, Pentadecadienyl, Hexadecadienyl, Heptadecadienyl, Octadecadienyl, Nonadecadienyl, Eicosadienyl, Hencosadienyl, Docosadienyl, Tricosadienyl, Tetracosadienyl, Pentacosadienyl, Hexacosadienyl, Heptacosadienyl, Octacosadienyl, Nonacosadienyl, Squaladienyl, deren Konstitutionsisomere, höheren Homologe mit 31 bis 40 C-Atomen sowie Konstitutionsisomere davon.

30 C₆-C₄₀-Alkatrienyl ist ein dreifach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die olefinischen Doppelbindungen können konjugiert oder isoliert vorliegen. Beispiele hierfür sind Hexatrienyl, Heptatrienyl, Octatrienyl, Nonatrienyl, Decatrienyl, Undecatrienyl, Dodecatrienyl, Tridecatrienyl, Tetradecatrienyl, Pentadecatrienyl, Hexadecatrienyl, Heptadecatrienyl, Octadecatrienyl, Nonadecatrienyl, Eicosatrienyl, Hencosatrienyl, Docosatrienyl, Tricosatrienyl, Tetracosatrienyl, Pentacosatrienyl, Hexacosatrienyl, Heptacosatrienyl, Octacosatrienyl, Nonacosatrienyl, Squalatrienyl, deren Konstitutionsisomere, höhere Homologe sowie Konstitutionsisomere davon.

35 C₈-C₄₀-Alkatetraenyl ist ein vierfach ungesättigter linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die olefinischen Doppelbindungen können konjugiert oder isoliert vorliegen. Beispiele hierfür sind Octatetraenyl, Nonatetraenyl, Decatetraenyl, Undecatetraenyl, Dodecatetraenyl, Tridecatetraenyl, Tetradecatetraenyl, Pentadecatetraenyl, Hexadecatetraenyl, Heptadecatetraenyl, Octadecatetraenyl, Nonadecatetraenyl, Eicosatetraenyl, Hencosatetraenyl, Docosatetraenyl, Tricosatetraenyl, Tetracosatetraenyl, Pentacosatetraenyl, Hexacosatetraenyl, Heptacosatetraenyl, Octacosatetraenyl, Nonacosatetraenyl, Squalatetraenyl, deren Konstitutionsisomere, höhere Homologe sowie Konstitutionsisomere davon.

45 Bei den ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen handelt es sich vorzugsweise um aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren C-C-Doppelbindungen, wie Alkene, Alkadiene oder Alkatriene. Insbesondere handelt es sich um C₂-C₅₀-Alkene, d.h. um aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einer C-C-Doppelbindung und mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen. Die C-C-Doppelbindung in den Alkenen kann dabei sowohl intern als auch terminal angeordnet sein.

50 C₂-C₅₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 2 bis 50 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Ethen, Propen, 1- und 2-Buten, Isobuten, 1- und 2-Penten, 1-, 2- und 3-Hexen, 1-, 2- und 3-Hepten, 1-, 2-, 3- und 4-Octen, 1-, 2-, 3- und 4-Nonen, 1-, 2-, 3-, 4- und 5-Decen, Undecen, Dodecen, Tridecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Heptadecen, Octadecen, Nonadecen, Eicosen, Hencosen, Docosen, Tricosen, Tetracosen, Pentacosen, Hexacosen, Heptacosen, Octacosen, Nonacosen, Squalen, Konstitutionsisomere davon, die höheren Homologen mit 31 bis 50 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere. Beispiele für Konstitutionsisomere der genannten Alkene sind Oligomere und Polymere von α -, β -, γ -, δ -, etc. C₃-C₈-Olefinen, wie Propen, 1- oder 2-Buten, Isobuten, 1- oder 2-Penten, 2-Methylbuten, 1-, 2- oder 3-Hexen, 1-, 2- oder 3-Hepten oder 1-, 2-, 3- oder 4-Octen.

EP 1 746 146 A1

C₁₈-C₂₈-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 18 bis 28 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Octadecen, Nonadecen, Eicosen, Hencosen, Docosen, Tricosen, Tetracosen, Pentacosen, Hexacosen, Heptacosen, Octacosen und Konstitutionsisomere davon.

5 C₁₈-C₃₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 18 bis 30 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben zuvor genannten C₁₈-C₂₈-Alkenen Nonacosen, Squalen und Konstitutionsisomere davon.

10 C₈-C₃₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben zuvor genannten C₁₈-C₃₀-Alkenen Octen, Nonen, Decen, Undecen, Dodecen, Tridecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Heptadecen und Konstitutionsisomere davon.

15 C₁₆-C₂₆-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 16 bis 26 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Hexadecen, Heptadecen, Octadecen, Nonadecen, Eicosen, Hencosen, Docosen, Tricosen, Tetracosen, Pentacosen, Hexacosen und Konstitutionsisomere davon.

20 C₂₀-C₂₄-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Eicosen, Hencosen, Docosen, Tricosen, Tetracosen und Konstitutionsisomere davon.

C₁₀-C₁₄-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Decen, Undecen, Dodecen, Tridecen, Tetradecen und Konstitutionsisomere davon.

25 C₁₂-C₄₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 12 bis 40 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Dodecen, Tridecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Heptadecen, Octadecen, Nonadecen, Eicosen, Hencosen, Docosen, Tricosen, Tetracosen, Pentacosen, Hexacosen, Heptacosen, Octacosen, Nonacosen, Squalen, Konstitutionsisomere davon, die höheren Homologen mit 31 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

30 C₁₂-C₅₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 12 bis 50 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₂-C₄₀-Alkenen die höheren Homologen mit 41 bis 50 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

35 C₁₀-C₅₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₂-C₅₀-Alkenen 1-, 2-, 3-, 4- und 5-Decen und Undecen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

40 C₆-C₅₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 6 bis 50 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₀-C₅₀-Alkenen 1-, 2- und 3-Hexen, 1-, 2- und 3-Hepten, 1-, 2-, 3- und 4-Octen, 1-, 2-, 3- und 4-Nonen sowie die dazugehörigen Konstitutionsisomere.

45 C₃₀-C₅₀-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 30 bis 50 Kohlenstoffatomen. C₃₅-C₄₅-Alken steht für einen einfach ungesättigten aliphatischen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoff mit 35 bis 45 Kohlenstoffatomen.

[0014] Die Hydrocarbylreste, z.B. die Alkyl, Alkenyl-, Alkadienyl-, Alkatrienyl- und Alkatetraenylreste, oder die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, z.B. die Alkene, können unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise OH, C₁-C₄-Alkoxy, NR¹⁵R¹⁶ (R¹⁵ und R¹⁶ stehen unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl) oder Carbonyl (COR¹⁵). Vorzugsweise sind sie jedoch unsubstituiert.

[0015] C₁-C₄-Alkoxy ist ein über ein Sauerstoffatom gebundener C₁-C₄-Alkylrest. Beispiele hierfür sind Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Butoxy, Isobutoxy und tert-Butoxy.

[0016] C₁₈-C₂₆-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 18 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Octadecenol, Nonadecenol, Eicosenol, Octadecadienol, Nonadecadienol, Eicosadienol, Octadecatrienol, Nonadecatrienol, Eicosatrienol, Stellungs- und Konstitutionsisomere davon, die höheren Homologen mit 21 bis 26 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0017] C₁₆-C₂₆-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 16 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₈-C₂₆-Alkoholen Hexadecanol, Heptadecanol, Hexadecenol, Heptadecenol, Hexadecadienol, Heptadecadienol sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0018] C₁₆-C₂₈-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 16 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₈-C₂₆-Alkoholen die höheren Homologen mit 27 oder 28 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0019] C₁₀-C₂₆-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₈-C₂₆-Alkoholen Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Isotridecanol, Tetradececanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Decenol, Undecenol, Dodecenol, Tridecenol, Isotridecenol, Tetradececenol, Pentadecenol, Hexadecenol, Heptadecenol, Decadienol, Undecadienol, Dodecadienol, Tridecadienol, Isotridecadienol, Tetradeceadienol, Pentadecadienol, Hexadecadienol, Heptadecadienol sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0020] C₁₀-C₃₀-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₀-C₂₆-Alkoholen die höheren Homologen mit 27 bis 30 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0021] C₈-C₃₀-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₁₀-C₃₀-Alkoholen Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Neonylalkohol, Octenol, 2-Ethylhexenol, Nonenol sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0022] C₆-C₃₀-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₈-C₃₀-Alkoholen Hexanol und Heptanol sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0023] C₆-C₄₀-Alkohol steht für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoff mit 6 bis 40 Kohlenstoffatomen, der durch eine oder mehrere, vorzugsweise eine Hydroxygruppe substituiert ist. Beispiele hierfür sind neben den zuvor genannten C₆-C₃₀-Alkoholen die höheren Homologen mit 31 bis 40 Kohlenstoffatomen sowie die dazugehörigen Stellungs- und Konstitutionsisomere.

[0024] Wenn das erfindungsgemäß eingesetzte Copolymer auch das Monomer M3 einpolymerisiert enthält, unterscheiden sich M2 und M3 vorzugsweise durch die Anzahl der Kohlenstoffatome, wobei die Differenz bevorzugt wenigstens 6 Kohlenstoffatome beträgt. Besonders bevorzugt enthält M3 eine größere Anzahl an Kohlenstoffatomen als M2. Insbesondere enthält M3 wenigstens 6 Kohlenstoffatome mehr als M2.

[0025] Vorzugsweise enthält das Copolymer die Monomere M1, M2, gegebenenfalls M3 und gegebenenfalls M4 statistisch einpolymerisiert.

[0026] In den erfindungsgemäß eingesetzten Copolymeren sind die Monomeren M1, M2, M3 und M4 vorzugsweise in folgenden molaren Anteilen ($M_x/(M1+M2+M3+M4)$) im Copolymer enthalten:

M1+M4: 0,1 bis 0,7;
M2: 0,05 bis 0,7;
M3: 0 bis 0,7;

wobei das Molverhältnis von M1 zu M4 vorzugsweise 1:0 bis 1:1 beträgt; und wobei die Summe der molaren Anteile von M2 und M3 0,3 bis 0,9 beträgt; besonders bevorzugt

M1+M4: 0,2 bis 0,6;
M2: 0,1 bis 0,6;
M3: 0 bis 0,5;

wobei das Molverhältnis von M1 zu M4 vorzugsweise 1:0 bis 1:1 beträgt; und wobei die Summe der molaren Anteile von M2 und M3 0,4 bis 0,8 beträgt; und insbesondere

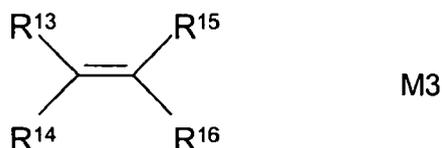
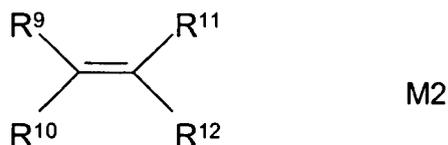
M1+M4: 0,4 bis 0,6;
M2: 0,2 bis 0,6;

M3: 0 bis 0,3;

wobei das Molverhältnis von M1 zu M4 vorzugsweise 1:0 bis 1:1 beträgt; und
wobei die Summe der molaren Anteile von M2 und M3 0,4 bis 0,6 beträgt.

- 5 **[0027]** Vorzugsweise ist der molare Anteil des Monomers M3 geringer als derjenige des Monomers M2.
- [0028]** Beim Monomer M1 handelt es sich um einen gegebenenfalls an der C-C-Doppelbindung substituierten Mono- oder Diester von Fumarsäure oder Maleinsäure.
- [0029]** Das erfindungsgemäß eingesetzte Copolymer kann als Monomer M1 gleichzeitig Monoester und Diester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren einpolymerisiert enthalten.
- 10 **[0030]** Außerdem kann das eingesetzte Copolymer als Monomer M1 Mono- und/oder Diester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren einpolymerisiert enthalten, die sich von verschiedenen Alkoholen ableiten.
- [0031]** R⁵ steht vorzugsweise für H oder C₁-C₄₀-Alkyl, besonders bevorzugt für H oder C₆-C₄₀-Alkyl, stärker bevorzugt für H oder C₈-C₃₀-Alkyl und insbesondere für H oder C₁₀-C₃₀-Alkyl, z.B. für H oder C₁₀-C₂₆-Alkyl oder C₁₈-C₂₆-Alkyl.
- [0032]** R⁶ steht vorzugsweise für C₁-C₄₀-Alkyl, besonders bevorzugt für C₆-C₄₀-Alkyl, stärker bevorzugt für C₈-C₃₀-Alkyl und insbesondere für C₁₀-C₃₀-Alkyl, z.B. für C₁₀-C₂₆-Alkyl oder C₁₈-C₂₆-Alkyl.
- 15 **[0033]** Die Alkoholkomponente des Ester-Monomers M1 (R⁶ und gegebenenfalls R⁵) leitet sich dementsprechende besonders bevorzugt von längerkettigen Alkoholen ab, z.B. von C₆-C₄₀-Alkoholen, bevorzugt von C₈-C₃₀-Alkoholen und insbesondere von C₁₀-C₃₀-Alkoholen, z.B. von C₁₀-C₂₆-Alkoholen oder von C₁₈-C₂₆-Alkoholen. Sie kann sich auch von Gemischen solcher Alkohole ableiten, beispielsweise von Gemischen wie sie aus technischen Prozessen erhalten werden, wie Fettsäure oder Alkohole aus Hydroformylierungsprozessen.
- 20 **[0034]** Wenn R⁵ für H steht, so enthält das Copolymer in einer bevorzugten Ausführungsform neben M1, M2 und gegebenenfalls M3 auch Monomer M4 einpolymerisiert.
- [0035]** Wenn das Copolymer auch Monomer M4 einpolymerisiert enthält, so beträgt das Molverhältnis von einpolymerisiertem M1 zu einpolymerisiertem M4 vorzugsweise 20:1 bis 1,5:1, besonders bevorzugt 10:1 bis 2:1, stärker bevorzugt 8:1 bis 2:1, insbesondere 5:1 bis 2:1 und speziell 4:1 bis 2:1.
- 25 **[0036]** Vorzugsweise steht im Monomer M1 einer der Reste R¹ oder R² für H, während der andere für -COOR⁵ steht. Vorzugsweise steht einer der Reste R³ oder R⁴ für H, während der andere für -COOR⁶ steht. Dementsprechend steht M1 vorzugsweise für einen nicht substituierten Mono- oder Diester von Fumarsäure oder Maleinsäure.
- [0037]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen im Monomer M1 R¹ und R³ für H, während R² für -COOR⁵ steht und R⁴ für -COOR⁶ steht, d.h. M1 steht besonders bevorzugt für einen Maleinsäuremono- oder -diester.
- 30 **[0038]** Besonders bevorzugte Monomere M1 sind Maleinsäuremonoester (R⁵ = H). Das Copolymer kann jedoch auch teilweise Maleinsäurediester einpolymerisiert enthalten.
- [0039]** In diesem Fall (d.h. R⁵ = H) gilt die obige Maßgabe, d.h. das erfindungsgemäß eingesetzte Copolymer enthält vorzugsweise auch Monomer M4 einpolymerisiert.
- 35 **[0040]** Wenn R⁵ nicht für H steht, so kann M1 sowohl für einen symmetrischen als auch für einen gemischten Ester stehen (d.h. R⁵ und R⁶ können gleich oder verschieden sein).
- [0041]** In einer alternativ besonders bevorzugten Ausführungsform steht R⁵ nicht für H. Das Copolymer kann natürlich auch Monomer M4 einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise enthält es in diesem Fall jedoch kein einpolymerisiertes M4. M1 steht hier vorzugsweise für einen Maleinsäure- oder insbesondere Fumarsäurediester.
- 40 **[0042]** Beispiele für Ester-Monomere M1 sind die Monoester oder die symmetrischen oder gemischten Diester von Fumarsäure oder Maleinsäure mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Nonadecanol, Eicosanol, Hencosanol, Docosanol, Tricosanol, Tetracosanol, Pentacosanol, Hexacosanol, Heptacosanol, Octacosanol, Nonacosanol, Squalanol, Stellungs- und Konstitutionsisomeren davon sowie höhere Homologe und dazugehörige Stellungs- und Konstitutionsisomere. Bevorzugte Estermonomere M1 sind jedoch, wie bereits gesagt, die Monoester oder die symmetrischen oder gemischten Diester von Fumarsäure oder Maleinsäure mit längerkettigen Alkoholen, z.B. mit C₆-C₄₀-Alkoholen, besonders bevorzugt mit C₈-C₃₀-Alkoholen und insbesondere mit C₁₀-C₃₀-Alkoholen, z.B. mit C₁₀-C₂₆-Alkoholen oder mit C₁₈-C₂₆-Alkoholen.
- 45 **[0043]** Die Monomere M2 und M3 weisen vorzugsweise folgende Struktur auf:
- 50

55



worin

20 R^9 und R^{13} gleich oder verschieden sind und für H oder C_1 - C_{50} -Hydrocarbyl stehen; und
 R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} , R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und für H oder C_1 - C_{10} -Hydrocarbyl stehen,

unter der Maßgabe, dass M2 und M3 nicht gleich sind.

25 **[0044]** Wenn das Copolymer sowohl Monomer M2 als auch M3 einpolymerisiert enthält, so ist es in diesem Fall bevorzugt, dass sich M2 und M3 um wenigstens 6 Kohlenstoffatome unterscheiden, wobei es besonders bevorzugt ist, dass M3 das längerkettige Monomer darstellt. Dementsprechend enthält M3 in einem solchen Terpolymer besonders bevorzugt wenigstens 6 Kohlenstoffatome mehr als M2.

30 **[0045]** Vorzugsweise stehen R^9 und R^{13} für C_8 - C_{48} -Alkyl, besonders bevorzugt für C_{10} - C_{48} -Alkyl, insbesondere für C_{14} - C_{38} -Alkyl, z.B. für C_{16} - C_{28} -Alkyl. Vorzugsweise unterscheiden sich R^9 und R^{13} um wenigstens 6 Kohlenstoffatome, wobei es bevorzugt ist, dass es sich bei R^{13} um den längerkettigen Rest handelt, d.h. dass R^{13} wenigstens 6 Kohlenstoffatome mehr enthält als R^9 .

35 **[0046]** R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{14} , R^{15} und R^{16} können gleich oder verschieden sein und stehen vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkyl und besonders bevorzugt für H oder Methyl. Dabei ist es bevorzugt, dass wenigstens einer und insbesondere wenigstens zwei der Reste R^{10} , R^{11} oder R^{12} in Monomer M2 bzw. wenigstens einer und insbesondere wenigstens zwei der Reste R^{14} , R^{15} oder R^{16} in Monomer M3 für H stehen. Speziell stehen alle drei Reste R^{10} , R^{11} und R^{12} in Monomer M2 bzw. alle drei Reste R^{14} , R^{15} und R^{16} in Monomer M3 für H.

40 **[0047]** Dementsprechend handelt es sich bei den Monomeren M2 und M3 vorzugsweise um längerkettige lineare oder verzweigte Alkene, z.B. um C_6 - C_{50} -Alkene, vorzugsweise um C_{10} - C_{50} -Alkene und insbesondere um C_{12} - C_{50} -Alkene, z.B. C_{12} - C_{40} -Alkene oder C_{18} - C_{30} -Alkene. Die Doppelbindung kann sowohl terminal (α -Olefin) als auch intern (β -, γ -, δ -Olefin etc.) angeordnet sein. Bei den Alkenen kann es sich auch um Oligomere oder Polymere von Alkenen handeln, z.B. von C_2 - C_8 -Alkenen, wie Ethylen, Propylen, 1- oder 2-Buten, Isobuten, Penten, Hexen oder Hepten, oder insbesondere von C_3 - C_8 -Alkenen.

45 **[0048]** Vorzugsweise handelt es sich bei den Monomeren M2 und M3 um Alkene mit der C-C-Doppelbindung in der α - oder β -Stellung (bezogen auf die Hauptkette des Moleküls) und insbesondere in der α -Stellung (terminale Alkene; α -Alkene).

[0049] Bei den Monomeren M2 und M3 kann es sich auch um Alkengemische handeln, beispielsweise um Gemische wie sie aus technischen Prozessen erhalten werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn als Alkene Olefinoligomere oder-polymere, wie Polypropylen, Polybuten oder Polyisobuten, eingesetzt werden.

50 **[0050]** Besonders bevorzugt handelt es sich beim erfindungsgemäßen Copolymer um ein Copolymer aus

(a) einem Maleinsäuremonoester mit einem C_8 - C_{30} -Alkohol, vorzugsweise mit einem C_{10} - C_{26} -Alkohol oder mit einem Gemisch solcher Alkohole, z.B. mit einem Gemisch aus C_{16} - C_{28} -Alkoholen oder bevorzugt C_{18} - C_{26} -Alkoholen (Monomer M1),

55 (b) Maleinsäureanhydrid und

(c) einem C_8 - C_{30} -Alken oder einem oder einem Gemisch solcher Alkene, z.B. einem Gemisch aus C_{16} - C_{26} -Alkenen oder bevorzugt aus C_{20} - C_{24} -Alkenen (Monomer M2).

[0051] Alternativ handelt es sich beim erfindungsgemäßen Copolymer besonders bevorzugt um ein Copolymer aus

- (a) einem Maleinsäuremonoester mit einem C₈-C₃₀-Alkohol, vorzugsweise mit einem C₁₀-C₂₆-Alkohol oder mit einem Gemisch solcher Alkohole, z.B. mit einem Gemisch aus C₁₆-C₂₈-Alkoholen oder bevorzugt C₁₈-C₂₆-Alkoholen (Monomer M1),
 (b) Maleinsäureanhydrid,
 (c) einem C₈-C₃₀-Alken (Monomer M2) und
 (d) einem davon verschiedenen Alken (Monomer M3).

oder

- (c) einem C₈-C₃₀-Alken (Monomer M2) und
 (d) einem Alkengemisch, das dieses Alken nicht enthält und sich um wenigstens 6 Kohlenstoffatome davon unterscheidet (Monomer M3),

z.B. (c) einem C₁₀-C₁₄-Alken und (d) einem C₁₈-C₂₈-Alkengemisch oder einem C₃₀-C₅₀-Alkengemisch, z.B. einem C₃₅-C₄₅-Alkengemisch. Beispiele für solche Alkengemische sind Gemische wie sie aus Oligomerisierungs- oder Polymerisierungsprozessen von Alkenen, wie Ethylen, Propen, n-Buten oder Isobuten, entstehen, z.B. Polypropen, Polybuten oder insbesondere Polyisobuten mit einem M_n von z.B. 500, 550 oder 600.

[0052] Alternativ handelt es sich beim erfindungsgemäßen Copolymer besonders bevorzugt um ein Copolymer aus

- (a) einem Maleinsäurediester oder vorzugsweise Fumarsäurediester mit einem C₈-C₃₀-Alkohol, vorzugsweise mit einem C₁₀-C₂₆-Alkohol oder mit einem Gemisch solcher Alkohole, z.B. mit einem Gemisch aus C₁₆-C₂₈-Alkoholen oder bevorzugt C₁₈-C₂₆-Alkoholen (Monomer M1) und
 (b) einem C₈-C₃₀-Alken oder einem oder einem Gemisch solcher Alkene, z.B. einem Gemisch aus C₁₆-C₂₆-Alkenen oder bevorzugt aus C₂₀-C₂₄-Alkenen (Monomer M2).

[0053] Alternativ handelt es sich beim erfindungsgemäßen Copolymer besonders bevorzugt um ein Copolymer aus

- (a) einem Maleinsäurediester oder vorzugsweise Fumarsäurediester mit einem C₈-C₃₀-Alkohol, vorzugsweise mit einem C₁₀-C₂₆-Alkohol oder mit einem Gemisch solcher Alkohole, z.B. mit einem Gemisch aus C₁₆-C₂₈-Alkoholen oder bevorzugt C₁₈-C₂₆-Alkoholen (Monomer M1),
 (b) einem C₈-C₃₀-Alken (Monomer M2) und
 (c) einem davon verschiedenen Alken (Monomer M3).

oder

- (b) einem C₈-C₃₀-Alken (Monomer M2) und
 (c) einem Alkengemisch, das dieses Alken nicht enthält und sich um wenigstens 6 Kohlenstoffatome davon unterscheidet (Monomer M3),

z.B. (c) einem C₁₀-C₁₄-Alken und (d) einem C₁₈-C₂₈-Alkengemisch oder einem C₃₀-C₅₀-Alkengemisch, z.B. einem C₃₅-C₄₅-Alkengemisch. Beispiele für solche Alkengemische sind Gemische wie sie aus Oligomerisierungs- oder Polymerisierungsprozessen von Alkenen, wie Ethylen, Propen, n-Buten oder Isobuten, entstehen, z.B. Polypropen, Polybuten oder insbesondere Polyisobuten mit einem M_n von z.B. 500, 550 oder 600.

[0054] Bevorzugt sind die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere erhältlich durch, vorzugsweise radikalische, Polymerisation, insbesondere Lösungspolymerisation, der Monomeren M1, M2, gegebenenfalls M3 und gegebenenfalls M4.

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

- Didecanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert-Butylperoxydiethylacetat, tert-Butylperoxydiethylisobutytrat, 1,4-Di(tert-butylperoxy)carbo-cyclohexan als Isomergemisch, tert-Butylperisononanoat, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-cyclohexan, Methyl-isobutylketonperoxid, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,2-Di-tert-butylperoxy)butan oder tert-Butylperoxyacetat;

- 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

5 **[0056]** Als Peroxide sind Di-tert-butylperoxid, tert-Butylperoxypivalat, tert-Butylperoxyisononanoat, tert-Amylperoxypivalat oder Dibenzoylperoxid oder Gemische derselben besonders geeignet. Als Azoverbindung sei Azobisisobutyronitril ("AIBN") beispielhaft genannt. Die Radikalstarter werden in für Polymerisationen üblichen Mengen dosiert.

10 **[0057]** Bei der Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Copolymers ist es auch möglich, eine Vorstufe des Monomers M1 in das Polymerisationsverfahren einzusetzen und erst nach erfolgter Polymerisation eine Funktionalisierungsreaktion zum gewünschten Mono- oder Diester durchzuführen. So ist es z.B. für den Fall, dass M1 für einen Maleinsäuremonoester steht, bevorzugt, in die Polymerisationsreaktion Maleinsäureanhydrid einzusetzen und erst nach erfolgter Polymerisation dieses einpolymerisierte Monomer in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit dem gewünschten Alkohol in den entsprechenden Mono- oder Diester zu überführen. Solche Veresterungsreaktionen von einpolymerisiertem Maleinsäureanhydrid sind bekannt und beispielsweise in EP-A-0214786 beschrieben, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. In diesem Fall wird die Veresterung des Maleinsäureanhydrids so durchgeführt, dass ein Teil des eingesetzten und einpolymerisierten Anhydrids unverändert bleibt. Es ist auch möglich, in die Polymerisationsreaktion anstelle der eigentlich gewünschten Monomere M1 die entsprechenden Ester mit kürzerkettigen Alkoholen einzusetzen, z.B. die Methyl- oder Ethylester von Maleinsäure oder Fumarsäure, und diese nach erfolgter Polymerisation durch Umsetzung mit längerkettigen Alkoholen in die gewünschten Ester zu überführen.

15 **[0058]** Die durch das Polymerisationsverfahren erhältlichen erfindungsgemäßen Copolymere sind vorzugsweise im wesentlichen aus den oben definierten Monomeren M1, M2, gegebenenfalls M3 und gegebenenfalls M4 aufgebaut. Herstellungsbedingt können z.B. bei Verwendung von Maleinsäureanhydrid als Vorstufe für M1 oder als Monomer M4 gegebenenfalls geringe Anteile von Maleinsäure enthalten sein, die hydrolytisch aus dem Anhydrid z.B. durch Wasser-
25 spuren entstehen kann. Das gleiche gilt bei der Verwendung anderer Monomere M4. Geringe Anteile bedeutet, dass das Copolymer höchstens 2 Mol-%, bevorzugt höchstens 1 Mol-%, stärker bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, insbesondere höchstens 0,1 % der Säure, bezogen auf die übrigen Monomere, einpolymerisiert enthält. Herstellungsbedingt kann das Copolymer auch geringe Anteile anderer Verbindungen, z.B. Regler, enthalten.

[0059] Vorzugsweise werden die Copolymere zur Erniedrigung des CP-Wertes von Brennstoffölen verwendet.

30 **[0060]** Die erfindungsgemäßen Copolymere werden alleine oder in Kombination mit anderen Co-Additiven in solchen Mengen eingesetzt, dass sie eine Wirkung als CP-Depressants im additivierten Brennstofföl oder Schmierstoff zeigen.

[0061] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die zuvor beschriebenen Copolymere. Bezüglich bevorzugter Ausgestaltungen dieser Copolymere wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

35 Brennstofföl- und Schmierstoffzusammensetzungen

[0062] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Brennstoffölzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines im Bereich von etwa 120-500 °C siedenden Mitteldestillatbrennstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines erfindungsgemäßen Copolymers.

40 **[0063]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines herkömmlichen Schmierstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines erfindungsgemäßen Copolymers.

[0064] Unter Brennstofföle versteht man erfindungsgemäß vorzugsweise Kraftstoffe. Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wobei Mitteldestillate bevorzugt sind. Geeignete Mitteldestillate sind beispielsweise
45 Dieselkraftstoffe, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind.

[0065] 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. Bei den Heizölen kann es sich um Standard-Heizöl gemäß DIN 51603-1 handeln, das einen Schwefelgehalt von 0,005 bis 0,2 Gew.-% besitzt, oder es handelt sich um schwefelarme Heizöle mit einem Schwefelgehalt von 0 bis 0,005 Gew. Als Beispiele
50 für Heizöl sei insbesondere Heizöl für häusliche Ölfuerungsanlagen oder Heizöl EL genannt. Die Qualitätsanforderungen für solche Heizöle sind beispielsweise in DIN 51603-1 festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A12, S. 617 ff., worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird).

[0066] 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%-
55 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) oder Biomasse-Verflüssigung ("biomass to liquid" (BTL) Kraftstoffe) erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieselmotorkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel.

[0067] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additiv zur Additivierung von Dieselmotorkraftstoffen 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 0,2 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 0,005 Gew.-%, eingesetzt.

[0068] Derartige Brennstoffölzusammensetzungen können weiterhin als Brennstoffkomponente Biodiesel (aus tierischer und/oder pflanzlicher Produktion) in Anteilen von 0-30 Gew.-% umfassen.

[0069] Bevorzugte Brennstofföle sind ausgewählt unter Dieselmotorkraftstoffen, Kerosin und Heizöl, wobei der Dieselmotorkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung, Gasverflüssigung oder Biomasse-Verflüssigung erhältlich sein kann, ein Gemisch solcher Produkte darstellen und gegebenenfalls mit regenerativen Kraftstoffen vermischt sein kann. Solche Brennstoffölzusammensetzungen sind bevorzugt, bei denen der Schwefelgehalt der Mischung höchstens 500 ppm beträgt.

[0070] Das erfindungsgemäße Copolymer wird vorzugsweise in einem Mengenanteil, bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölzusammensetzung, eingesetzt, der für sich gesehen einen im wesentlichen ausreichenden Einfluss auf den CP-Wert der Brennstoffölzusammensetzungen besitzt. Bevorzugt wird das Additiv in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,005 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere von 0,01 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölzusammensetzung, eingesetzt.

[0071] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können die erfindungsgemäßen Copolymere in Kombination mit weiteren herkömmlichen Kaltfließverbesserern und /oder weiteren Schmier- und Brennstofföladditiven verwendet werden.

Co-Additive

[0072] Die erfindungsgemäßen Copolymere können einzeln oder als Gemisch solcher Copolymere und gegebenenfalls in Kombination mit weiteren an sich bekannten Zusatzstoffen den Brennstoffölzusammensetzungen zugegeben werden.

[0073] Geeignete Zusatzstoffe, die in erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen neben den erfindungsgemäßen Copolymer enthalten sein können, insbesondere für Dieselmotorkraftstoffe 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, 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).

[0074] Als weitere konventionelle Kaltfließverbesserer sind insbesondere zu nennen:

- a) Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
- b) Kammpolymere, die von den erfindungsgemäßen Copolymeren verschieden sind;
- c) Polyoxyalkylene;
- d) polare Stickstoffverbindungen;
- e) Sulfo-carbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivate; und
- f) Poly(meth)acrylsäureester.

[0075] Bei den Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer a) ist das Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)Acrylsäureestern und Olefinen.

[0076] Geeignete Olefine sind beispielsweise solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal (α -Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α -Olefine, besonders bevorzugt α -Olefine mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen.

[0077] 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.

[0078] Geeignete Alkenylcarbonsäureester sind beispielsweise die Vinyl- und Propenylester von Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der α -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das α -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure

jedoch linear.

[0079] Beispiele für geeignete Alkenylcarbonsäureester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentensäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononensäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenylester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Alkenylcarbonsäureester ist Vinylacetat.

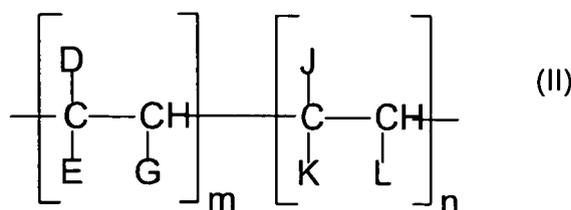
[0080] Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern.

[0081] Geeignet sind auch Copolymere, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Alkenylcarbonsäureester einpolymerisiert enthalten, wobei diese sich in der Alkenylfunktion und/oder in der Carbonsäuregruppe unterscheiden. Ebenfalls geeignet sind Copolymere, die neben dem/den Alkenylcarbonsäureester(n) wenigstens ein Olefin und/oder wenigstens ein (Meth)Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten.

[0082] 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.

[0083] 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.

[0084] Kammpolymere b) sind beispielsweise solche, die in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974) beschrieben sind. Von den dort beschriebenen sind beispielsweise Kammpolymere der Formel II geeignet



worin

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

E für H, CH_3 , D oder R^{18} steht,

G für H oder D steht,

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

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

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

wobei

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

R^{18} für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einem Kohlenstoffatom, vorzugsweise mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

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

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

[0085] 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 Kammpolymere.

[0086] Geeignete Polyoxyalkylene c) sind beispielsweise Polyoxyalkylenester, -ether, -ester/ether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten die Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, besonders bevorzugt wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem Molekulargewicht von bis zu 5000. Die Alkylgruppe des Polyoxyalkylenrestes enthält dabei vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A-0 061 895 sowie in der US 4,491,455 beschrieben, worauf

hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird. Bevorzugte Polyoxyalkylenester, -ether und ester/ether besitzen die allgemeine Formel III



worin

R^{19} und R^{20} jeweils unabhängig voneinander für R^{21} , $R^{21}-CO-$, $R^{21}-O-CO(CH_2)_z-$ oder $R^{21}-O-CO(CH_2)_z-CO-$ stehen, wobei R^{21} für lineares C_1-C_{30} -Alkyl steht,

y für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

x für eine Zahl von 2 bis 200 steht, und

z für eine Zahl von 1 bis 4 steht.

[0087] Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen der Formel III, in denen sowohl R^{19} als auch R^{20} für R^{21} stehen, sind Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Bevorzugte Polyoxyalkylene der Formel III, in denen einer der Reste R^{19} für R^{21} und der andere für $R^{21}-CO-$ steht, sind Polyoxyalkylenester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Stearinsäure oder Behensäure. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen, in denen sowohl R^{19} als auch R^{20} für einen Rest $R^{21}-CO-$ stehen, sind Diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von Stearin- oder Behensäure.

[0088] Die polaren Stickstoffverbindungen d), die geeigneterweise öllöslich sind, können sowohl ionisch als auch nicht ionisch sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, besonders bevorzugt wenigstens 2 Substituenten der Formel $>NR^{22}$, worin R^{22} für einen C_8-C_{40} -Kohlenwasserstoffrest steht. Die Stickstoffsubstituenten können auch quaternisiert, das heißt in kationischer Form, vorliegen. Ein Beispiel für solche Stickstoffverbindungen sind Ammoniumsalze und/oder Amide, die durch die Umsetzung wenigstens eines mit wenigstens einem Kohlenwasserstoffrest substituierten Amins mit einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carboxylgruppen bzw. mit einem geeignetem Derivat davon erhältlich sind. Vorzugsweise enthalten die Amine wenigstens einen linearen C_8-C_{40} -Alkylrest. Geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin und die höheren linearen Homologen. Geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin und Methylbehenylamin. Geeignet sind auch Amingemische, insbesondere großtechnisch zugänglicher Amingemische, wie Fettamine oder hydrierte Tallamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2000 electronic release, Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden. Für die Umsetzung geeignete Säuren sind beispielsweise Cyclohexan-1,2-Dicarbonsäure, Cyclohexen-1,2-Dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-Dicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Bernsteinsäuren.

[0089] 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.

[0090] Vorzugsweise ist A eine Methylen- oder Polymethylen-Gruppe mit 2 bis 20 Methylen-Einheiten. Beispiele für geeignete Reste R^{23} und R^{24} sind 2-Hydroxy-ethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Ketopropyl, Ethoxyethyl und Propoxypropyl. Bei dem cyclischen System kann es sich sowohl um homocyclische, heterocyclische, kondensierte polycyclische oder nicht kondensierte polycyclische Systeme handeln. Vorzugsweise ist das Ringsystem carbo- oder heteroaromatisch, insbesondere carboaromatisch. Beispiele für derartige polycyclische Ringsysteme sind kondensierte benzoide Strukturen, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Pyren, kondensierte nichtbenzoide Strukturen, wie Azulen, Inden, Hydrinden und Fluoren, nicht kondensierte Polycyclen, wie Diphenyl, Heterocyclen, wie Chinolin, Indol, Dihydroindol, Benzofuran, Cumarin, Isocumarin, Benzthiophen, Carbazol, Diphenylenoxid und Diphenylsulfid, nicht aromatische oder teilweise gesättigte Ringsysteme, wie Decalin, und dreidimensionale Strukturen, wie α -Pinen, Camphen, Bornylen, Norbonan, Norbonen, Bicyclooctan und Bicycloocten.

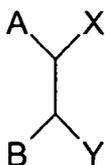
[0091] Ein weiteres Beispiel für geeignete polare Stickstoffverbindungen sind Kondensate von langkettigen primären oder sekundären Aminen mit Carboxylgruppen-haltigen Polymeren.

[0092] Die hier genannten polaren Stickstoffverbindungen sind in der WO 00/44857 sowie in den darin genannten Literaturstellen beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0093] 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.

[0094] Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate e) sind beispielsweise solche der allgemeinen

Formel IV



(IV)

worin

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

R^{25} für einen Kohlenwasserstoffrest steht,

R^{26} und R^{27} für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette stehen,

R^{28} für $\text{C}_2\text{-C}_5\text{-Alkyl}$ en 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.

[0095] Derartige Sulfo-carbonsäuren bzw. Sulfonsäuren und ihre Derivate sind in der EP-A-0 261 957 beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0096] 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 Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten C_{14} - und C_{15} -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.

[0097] Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Brennstoffölzusammensetzung neben den erfindungsgemäßen Copolymeren wenigstens eins der vorstehend genannten herkömmlichen Kaltfließverbesserer und insbesondere wenigstens eins der Kaltfließverbesserer der Gruppe a). Diese Kaltfließverbesserer dienen insbesondere zur Erniedrigung des CFPP-Werts von damit additvierten Brennstoffölzusammensetzungen.

Additivpakete

[0098] Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ein Additivpaket, enthaltend wenigstens ein erfindungsgemäßes Copolymer und mindestens einen weiteren Zusatzstoff, vorzugsweise ausgewählt unter obigen Co-Additiven sowie gegebenenfalls wenigstens ein Verdünnungsmittel.

[0099] Vorzugsweise enthält das Additivpaket wenigstens eins der vorstehend genannten herkömmlichen Kaltfließverbesserer und insbesondere wenigstens eins der Kaltfließverbesserer der Gruppe a).

[0100] 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 Dieselkraftstoffen und Heizölen bevorzugt verwendete Verdünnungsmittel sind Naphtha, Kerosin, Dieselkraftstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Solvent Naphtha schwer, Solvesso® oder Shellsol® sowie Gemische dieser Lösungs- und Verdünnungsmittel.

[0101] Das erfindungsgemäße Copolymer liegt in den Additivpaketen vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Additivpakets, vor.

[0102] Die erfindungsgemäßen Copolymere zeigen eine verbesserte Performance im Vergleich zu herkömmlichen Kaltfließverbesserern. Insbesondere senken sie den CP-Wert von damit additvierten Brennstoffölen effektiver als vergleichbare Additive des Standes der Technik. Von Vorteil ist außerdem, dass sie keinen negativen Einfluss auf weitere in Brennstoffölen enthaltenen Additive, vor allem auf Kaltfließverbesserer und insbesondere auf solche, die den CFPP-Wert erniedrigen sollen, haben.

[0103] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden nichtlimitierenden Beispiele näher erläutert.

1. Herstellungsbeispiele

5 [0104] Es wurden insgesamt vier verschiedene erfindungsgemäße Copolymere durch Lösungspolymerisation hergestellt.

Copolymer 1

10 [0105] In einem 2l Rührkessel wurde ein α -C₂₀-C₂₄-Olefin (392 g) gegeben und unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erwärmt. Dieses wurde dann mit Maleinsäureanhydrid (130 g) zusammen mit Di-tert-butylperoxid (5 g) innerhalb von 5 h versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden o-Xylol (1040 g), p-Toluolsulfonsäure (0,2 g) und Decanol (231 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 150 °C umgesetzt.
Feststoffgehalt: 46,8 %; K-Wert: 13,1

15

Copolymer 2

20 [0106] In einem 2l Rührkessel wurde ein α -C₂₀-C₂₄-Olefin (235 g) gegeben und unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erwärmt. Dieses wurde dann mit Maleinsäureanhydrid (78 g) zusammen mit Di-tert-butylperoxid (3,1 g) innerhalb von 5 h versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden o-Xylol (1250 g), p-Toluolsulfonsäure (0,1 g) und bei 70 °C geschmolzener Stearylalkohol (237 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 150 °C umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde o-Xylol unter verringertem Druck entfernt.
Feststoffgehalt: 98,9 %; K-Wert: 9,9

25

Copolymer 3

30 [0107] In einem 2l Rührkessel wurden ein α -C₂₀-C₂₄-Olefin (178 g) und ein α -C₁₂-Olefin (152 g) gegeben und unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erwärmt. Diese wurden dann mit Maleinsäureanhydrid (148 g) zusammen mit Di-tert-butylperoxid (24 g) innerhalb von 6 h versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden o-Xylol (980 g), p-Toluolsulfonsäure (0,12 g) und bei 70 °C geschmolzenes Nafol 20+ (ein Fettalkoholgemisch mit Kettenlängen von mehr als 20 C-Atomen) (317 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 150 °C umgesetzt.
Feststoffgehalt: 54,1 %; K-Wert: 11,3

35

Copolymer 4

40 [0108] In einem 2l Rührkessel wurden ein α -C₁₂-Olefin (170 g) und PIB 550 (Polyisobuten mit Molekulargewicht 550) gegeben und unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 150 °C erwärmt. Diese wurden dann mit Maleinsäureanhydrid (125 g) zusammen mit Di-tert-butylperoxid (4,2 g) innerhalb von 6 h versetzt. Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden o-Xylol (850 g), p-Toluolsulfonsäure (0,1 g) und bei 70 °C geschmolzenes Nafol 20+ (ein Fettalkoholgemisch mit Kettenlängen von mehr als 20 C-Atomen) (512 g) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 150 °C umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde o-Xylol unter verringertem Druck entfernt.
Feststoffgehalt: 98,9 %; K-Wert: 10,5

[0109] Der Gehalt an den einzelnen Comonomeren wurde IR-spektroskopisch bestimmt. Zur Bestimmung der Molmassen wurde der K-Wert bestimmt.

45 Bestimmung des K-Wertes (relative Viskosität)

[0110] Die Durchführung erfolgte in einem Ubbelohde-Viskosimeter der Firma Schott, Typ 501 10 / I (dreischenklig). Als Lösungsmittel wurde Solvesso 150 verwendet. Es wurde eine 1%ige Polymerlösung eingesetzt.

50 [0111] In einem 100 ml Messkolben wurde eine 1 %ige Polymerlösung hergestellt und mindestens 1 h gerührt. Die Lösung wurde über einen Papierfilter in einen Ubbelohde-Viskosimeter Typ I eingefüllt und bei 25 °C im Wasserbad 3 x vermessen. Dabei wurde die Durchlaufzeit [s] zwischen der oberen und der unteren Marke bestimmt. Zuvor war die kinematische Viskosität des Lösungsmittels bestimmt worden.

Tabelle 1: Analytische Daten der erhaltenen Polymerisate

55

Polymer Bsp. Nr.	M1+M4 [Mol-%]	M2 [Mol-%]	M3 [Mol-%]	K-Wert
1	50	50	-	13,1
2	50	50	-	9,9

EP 1 746 146 A1

(fortgesetzt)

Polymer Bsp. Nr.	M1+M4 [Mol-%]	M2 [Mol-%]	M3 [Mol-%]	K-Wert
3	50	30	20	11,3
4	50	40	10	10,5

2. Anwendungsbeispiele

[0112] Mit den oben hergestellten Copolymeren 1 bis 4 wurden die nachfolgenden Versuche durchgeführt. Hierzu wurden Polymerlösungen in Xylol hergestellt (Polymerlösung 1: 47 Gew.-% Polymer 1; Polymerlösung 2: 99 Gew.-% Polymer 2; Polymerlösung 3: 54 Gew.-% Polymer 3; Polymerlösung 4: 99 Gew.-% Polymer 4).

[0113] Es wurden herkömmliche Mitteldestillat-Brennstoffe mit obigen erfindungsgemäßen Copolymeren in unterschiedlichen Dosieraten additiviert und der CP-Wert wurde bestimmt.

[0114] Der Cloud Point (CP) wurde nach ASTM D 2500 und der Cold Filter Plugging Point (CFPP) nach DIN EN116 bestimmt.

[0115] Eingesetzte Mitteldestillate:

a) Heizöl 1 (HÖ1): CP = 2,9 °C, CFPP = 2 °C, $d_{15} = 856 \text{ kg/m}^3$, IBP (initial boiling point) = 186 °C, FBP (final boiling point) = 376 °C, 90-20 (Temperaturdifferenz des 90 Vol.-%- und 20 Vol.-%- Wertes der Siedekurve) = 115 °C, 20,9 % n-Paraffine

b) Heizöl 2 (HÖ2): CP = 0,1 °C, CFPP = -5 °C, $d_{15} = 833 \text{ kg/m}^3$, IBP = 176 °C, FBP = 368 °C, 90-20 = 119 °C, 29,6 % n-Paraffine

c) Heizöl 3 (HÖ3): CP = 3,0 °C, CFPP = 1 °C, $d_{15} = 854 \text{ kg/m}^3$, IBP = 186 °C, FBP = 374 °C, 90-20 = 119 °C, 22,2 % n-Paraffine

d) Dieselkraftstoff 1 (DK1): CP = -7 °C, CFPP = -8 °C, $d_{15} = 832 \text{ kg/m}^3$, IBP = 170 °C, FBP = 357 °C, 90-20 = 118 °C, 22,1 % n-Paraffine

e) Dieselkraftstoff 2 (DK2): CP = -7,2 °C, CFPP = -8 °C, $d_{15} = 831 \text{ kg/m}^3$, IBP = 185 °C, FBP = 352 °C, 90-20 = 103 °C, 25,5 % n-Paraffine

[0116] Die ermittelten CP-Werte (in °C) der additivierten Mitteldestillatbrennstoffe sind in Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Tabelle 2: CP von additivierten Heizölen

Copolymer	Dosierate [ppm]	CP [°C] (HÖ1)	Dosierate [ppm]	CP [°C] (HÖ2)	Dosierate [ppm]	CP [°C] (HÖ3)
-	-	2,9	-	0,1	-	3
1	100	2,6	100	-0,1		
	500	2,4	500	-0,8		
2	100	2,6	100	-0,7	100	2,1
	500	1,8	500	-0,7	500	1,4
3	100	2,2	100	-0,8	100	1,9
	500	1,7	500	-1,3	500	1,3
4	100	2,4	100	-0,6		
	500	2,0	500	-0,9	500	1,8

Tabelle 3: CP von additivierten Dieselkraftstoffen

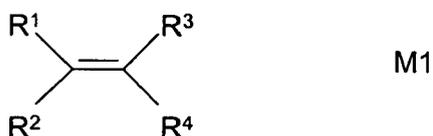
Copolymer	Dosierate [ppm]	CP [°C] (DK1)	Dosierate [ppm]	CP [°C] (DK2)
-	-	-7	-	-7,2

(fortgesetzt)

Copolymer	Dosierate [ppm]	CP [°C] (DK1)	Dosierate [ppm]	CP [°C] (DK2)
1	100	-9	100	-8,3
	500	-9,2	500	-8,9
2	100	-7,7	100	-7,6
	500	-7,6	500	-7,6
3	100	-8,5	100	-8,2
	500	-8,6	500	-8,3
4	100	-8,3	100	-8,2
	500	-8,8	500	-8,4

Patentansprüche

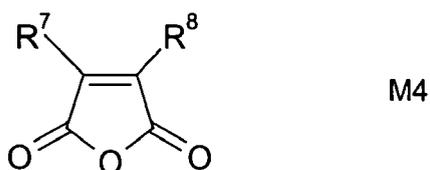
1. Verwendung eines Copolymers, das aufgebaut ist aus Monomeren umfassend M1, M2, gegebenenfalls M3 und gegebenenfalls M4, wobei M1 die folgende allgemeine Struktur besitzt:



worin

R¹ und R² für H, C₁-C₄-Hydrocarbyl oder —COOR⁵ stehen, wobei einer der Reste R¹ oder R² für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl steht und der andere Rest für —COOR⁵ steht;
 R³ und R⁴ für H, C₁-C₄-Hydrocarbyl oder —COOR⁶ stehen, wobei einer der Reste R³ oder R⁴ für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl steht und der andere Rest für —COOR⁶ steht;
 R⁵ für H oder C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht; und
 R⁶ für C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht; und

M2 und M3 für verschiedene ethylenisch ungesättigte C₂-C₅₀-Kohlenwasserstoffe stehen; und
 M4 die folgende allgemeine Struktur besitzt:



worin

R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl stehen, zur Erniedrigung des CP-Wertes von Brennstoffölen und Schmierstoffen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Copolymer die Monomeren M1, M2, gegebenenfalls M3 und gegebenenfalls M4 statistisch einpolymerisiert enthält.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomeren M1, M2, M3 und M4 in folgenden molaren Anteilen im Copolymer enthalten sind:

M1+M4: 0,1 bis 0,7

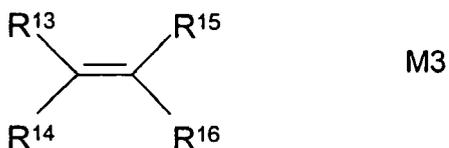
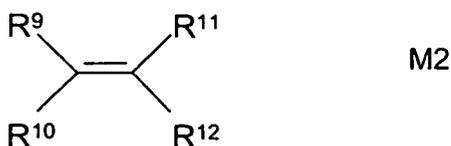
EP 1 746 146 A1

M2: 0,05 bis 0,7

M3: 0 bis 0,7,

wobei M1 und M4 in einem Molverhältnis von 1:0 bis 1:1 enthalten sind; und
wobei die Summe der molaren Anteile von M2 und M3 0,3 bis 0,9 beträgt.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Monomer M1 R¹ und R³ für H stehen, R² für -COOR⁵ steht und R⁴ für -COOR⁶ steht.
5. Verwendung nach Anspruch 4, wobei R⁵ für H steht und R⁶ für C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei das Monomer M1 für einen Maleinsäuremonoester steht, der sich von C₆-C₄₀-Alkoholen ableitet.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 5 oder 6, wobei das Copolymer aufgebaut ist aus Monomeren umfassend M1, M2, M4 und gegebenenfalls M3.
8. Verwendung nach Anspruch 7, wobei das Copolymer die Monomere M1 und M4 in einem Molverhältnis von 20:1 bis 1:1 einpolymerisiert enthält.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei im Monomer M1 R¹ für -COOR⁵ steht und R⁴ für -COOR⁶ steht.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei R⁵ für C₁-C₄₀-Hydrocarbyl steht.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei im Monomer M4 R⁷ und R⁸ für H stehen.
12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomere M2 und M3 die folgenden allgemeinen Strukturen besitzen:



worin

R⁹ und R¹³ gleich oder verschieden sind und für H oder C₁-C₄₈-Hydrocarbyl stehen; und
R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für H oder C₁-C₄-Hydrocarbyl stehen,
unter der Maßgabe, dass M2 und M3 nicht gleich sind.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei
R⁹ und R¹³ für C₈-C₄₈-Hydrocarbyl stehen; und
R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹⁴, R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für H oder Methyl stehen.
14. Copolymer gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.

EP 1 746 146 A1

15. Brennstoffölszusammensetzung, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines im Bereich von 120-500 °C siedenden Mitteldestillatbrennstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Copolymers gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 14.

5 16. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 15, wobei der Mitteldestillatbrennstoff ausgewählt ist unter Dieselkraftstoffen, Kerosin und Heizöl.

10 17. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 16, wobei der Dieselkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung, Gasverflüssigung oder Biomasse-Verflüssigung erhältlich ist, ein Gemisch solcher Produkte darstellt und gegebenenfalls mit regenerativen Kraftstoffen vermischt ist.

18. Brennstoffölszusammensetzung nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei der Schwefelgehalt der Mischung höchstens 500 ppm beträgt.

15 19. Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend einen größeren Gewichtsanteil eines herkömmlichen Schmierstoffs und einen kleineren Gewichtsanteil wenigstens eines Copolymers gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 14.

20 20. Verwendung oder Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder 15 bis 19, wobei das Copolymer in Kombination mit wenigstens einem weiteren herkömmlichen Schmierstoff- oder Brennstofföladditiv verwendet wird.

25 21. Additivpaket, umfassend wenigstens ein Copolymer gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 14 in Kombination mit wenigstens einem weiteren herkömmlichen Schmierstoff- oder Brennstofföladditiv.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 6 458 174 B1 (KRULL MATTHIAS ET AL) 1. Oktober 2002 (2002-10-01) * Anspruch 1; Tabellen 1,3 *	1-21	C10L1/18 C10L1/14 C10M145/16 C08F8/14
D,X	EP 0 214 786 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18. März 1987 (1987-03-18) * Tabellen 1-6 *	1-18,20,21	
X	EP 1 541 664 A (CLARIANT GMBH) 15. Juni 2005 (2005-06-15) * Tabellen 3,5 *	1-18,20,21	
A	EP 0 306 290 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 8. März 1989 (1989-03-08) * Ansprüche 15,20 *	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L C10M C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 4. November 2005	Prüfer Bertrand, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 05 01 5991

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

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

04-11-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6458174	B1	01-10-2002	AT 273332 T	15-08-2004
			BR 0000122 A	15-08-2000
			CA 2296229 A1	19-07-2000
			DE 19901803 A1	20-07-2000
			EP 1022293 A2	26-07-2000
			ES 2226614 T3	01-04-2005
			JP 2000212230 A	02-08-2000
			KR 2000053509 A	25-08-2000
			NO 996306 A	20-07-2000
			PT 1022293 T	30-11-2004

EP 0214786	A	18-03-1987	CA 1331511 C	23-08-1994
			CN 86106777 A	27-05-1987
			DE 3686687 D1	15-10-1992
			DE 3686687 T2	25-03-1993
			JP 1980692 C	17-10-1995
			JP 7010983 B	08-02-1995
JP 62096591 A	06-05-1987			

EP 1541664	A	15-06-2005	CA 2489752 A1	11-06-2005
			DE 10357877 A1	28-07-2005
			JP 2005171260 A	30-06-2005
			US 2005126071 A1	16-06-2005

EP 0306290	A	08-03-1989	AU 614766 B2	12-09-1991
			AU 2172488 A	02-03-1989
			BR 8804496 A	04-04-1989
			CA 1310956 C	01-12-1992
			CN 1031712 A	15-03-1989
			DD 282238 A5	05-09-1990
			DD 297441 A5	09-01-1992
			DE 3886857 D1	17-02-1994
			DE 3886857 T2	28-04-1994
			DK 489888 A	03-03-1989
			ES 2047554 T3	01-03-1994
			FI 884027 A	03-03-1989
			IN 174234 A1	15-10-1994
			JP 1095192 A	13-04-1989
			JP 2114686 C	06-12-1996
			JP 8032895 B	29-03-1996
			KR 9614927 B1	21-10-1996
			NO 883892 A	03-03-1989
			PL 274489 A1	02-05-1989
US 5011505 A	30-04-1991			

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0104238 A [0006]
- EP 0214786 A [0007] [0057]
- EP 0813550 A [0055]
- EP 0061895 A [0086]
- US 4491455 A [0086]
- WO 0044857 A [0092] [0096]
- DE 19848621 A [0093]
- DE 19622052 A [0093]
- EP 398101 B [0093]
- EP 0261957 A [0095]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **N. A. PLATÉ ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.*, 1974, vol. 8, 117-253 [0084]