



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 47 795 A1** 2004.04.22

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 47 795.7**

(22) Anmeldetag: **14.10.2002**

(43) Offenlegungstag: **22.04.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C10L 1/18**  
**C10M 145/04**

(71) Anmelder:  
**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(74) Vertreter:  
**Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059  
Ludwigshafen**

(72) Erfinder:  
**Ahlers, Wolfgang, Dr., 67549 Worms, DE; Rebholz,  
Uwe, 67678 Mehlingen, DE; Van Trier, Jan,  
Kalmthout, BE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Hydrocarbylvinyletherhomopolymeren zur Verbesserung der Wirkung von Kaltfließverbesserern**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Hydrocarbylvinyletherhomopolymeren zur Verbesserung der Wirkung von Kaltfließverbesserern für Brennstoffölzusammensetzungen. Weiterhin betrifft die Verbindung die Verwendung eines Additivs, das ein solches Polymer und einen üblichen Kaltfließverbesserer umfasst, zur Verringerung des CFPP-Wertes sowie gegebenenfalls weiterhin zur Verringerung des CFPP2-Wertes und/oder des Aspirationswertes einer Brennstoffölzusammensetzung.

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Hydrocarbylvinyletherhomopolymeren zur Verbesserung der Wirkung von Kaltfließverbesserern für Brennstoffölszusammensetzungen. Weiterhin betrifft die Verbindung die Verwendung eines Additivs, das ein solches Polymer und einen üblichen Kaltfließverbesserer umfasst, zur Verringerung des CFPP-Wertes sowie gegebenenfalls weiterhin zur Verringerung des CFPP2-Wertes und/oder des Aspirationswertes einer Brennstoffölszusammensetzung.

### Stand der Technik

[0002] Paraffinische Wachse enthaltende Mineralöle und Rohöle zeigen bei Temperaturniedrigung eine deutliche Verschlechterung der Fließeigenschaften. Die Ursache hierfür liegt in der ab der Temperatur des Trübungspunktes (Cloud Point) auftretenden Kristallisation längerkettiger Paraffine, die große plättchenförmige Wackskristalle bilden. Diese Wackskristalle besitzen eine schwammartige Struktur und führen zu einem Ein-schluß anderer Kraftstoffbestandteile in den Kristallverbund.

[0003] Das Auftreten dieser Kristalle führt zur Verschlechterung der Fließeigenschaften der Mineralöle und Rohöle, wodurch bei Gewinnung, Transport, Lagerung und/oder Einsatz der Öle Störungen auftreten können. So kann es beim Transport der Öle durch Rohrleitungen vor allem im Winter zu Ablagerungen an den Rohrwänden und sogar zur völligen Verstopfung kommen. Bei den Mineralölen kann es zur Verstopfung und Verklebung von Brennstofffiltern in Kraftfahrzeugmotoren (Kraftstofffilter) und Feuerungsanlagen kommen, wodurch eine sichere Dosierung der Brennstoffe verhindert wird und unter Umständen eine völlige Unterbrechung der Brennstoffzufuhr eintritt. Bei Temperaturen unterhalb des Stockpunkts (Pour Point, PP) findet schließlich kein Kraftstofffluß mehr statt.

[0004] Zur Behebung dieser Probleme setzt man schon seit längerem den Mineralölen und Rohölen Additive in kleinen Konzentrationen zu, die häufig aus einer Kombination von Nucleatoren mit den eigentlichen Kaltfließverbesserern bestehen. Nucleatoren sind Substanzen, die Kristallkeime generieren, die die Bildung von Kleinstkristallen begünstigen. Kaltfließverbesserer besitzen ähnliche Kristallisationseigenschaften wie die in Mineralöl oder Rohöl enthaltenen Paraffine, verhindern jedoch deren Wachstum. Weiterhin werden den Rohölen und Mineralölen Wax Anti Settling Additive (WASA) zugesetzt, die das Absinken der Kleinstkristalle in den Ölen verhindern.

[0005] Derartig additivierte Kraftstoffe passieren Kraftstofffilter bei deutlich niedrigeren Temperaturen als nicht additivierte Kraftstoffe. Als Maß für die Filtrierbarkeit von Kraftstoffen bei niedrigen Temperaturen dient der Cold Filter Plugging Point (CFPP; vgl. EN 116, Deutsche Fassung 1997). Bei bestimmten Brennstoffölen treten jedoch zusätzliche Effekte auf, die die Wirkung von Kaltfließverbesserern verschlechtern. Hierzu zählt das Auftreten eines sogenannten CFPP2-Punkts während der Bestimmung des CFPP Wertes nach obiger EN116. Dieser weitere CFPP-Punkt tritt beim Rückfluß eines filtrierten Brennstofföls aus der Pipette des Analysegeräts auf (vgl. EN 116 Deutsche Fassung 1997, Punkt 4, vorletzter Satz, 2. Halbsatz) und ist erreicht, wenn die Pipette beim Erreichen der nächstniederen Prüftemperatur (um 1 Grad erniedrigt) noch nicht ganz geleert ist. Weiterhin ist bei einzelnen Brennstoffölen ein sogenannter Aspiration-Wert (ein Temperaturwert) bestimmbar, der sich bei der Bestimmung des CFPP-Wertes nach EN 116 in der vorübergehenden Erhöhung der Füllzeit der Pipette äußert, die anschließend vor dem Erreichen des eigentlichen CFPP-Werts progressiv wieder abnimmt (vgl. EN 116, Deutsche Fassung 1997, Punkte 10.1.9 und 10.2.6, Anmerkung). Bei Kraftstoffen äußert sich dies in einer deutlichen Abnahme der Durchflusssgeschwindigkeit des Kraftstoffs durch den Kraftstofffilter in einem bestimmten Temperaturbereich. Sowohl CFPP2 als auch Aspiration-Wert bedingen eine Verringerung der Brennstoffölqualität.

[0006] Aus dem Stand der Technik sind zahlreiche Kaltfließverbesserer bekannt. So beschreibt die EP-A-0 360 419 Additive zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Kraftstoffzusammensetzungen, die Homo- oder Copolymere von Alkylvinylethern und gegebenenfalls weitere übliche Kaltfließverbesserer enthalten.

[0007] Die DE-A-2 047 448 beschreibt ein Additivgemisch aus Polyvinylethern mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren zur Verbesserung der Verpumpbarkeit von Rohölen. Die Verwendung in Brennstoffölen wird nicht beschrieben.

[0008] Nachteilig bei den Additiven des Standes der Technik ist, dass sie den CFPP-Wert von Brennstoffölen zuweilen nicht oder nur wenig reduzieren. Außerdem beschreibt der Stand der Technik keine Additive, welche eine Wirkung auf den CFPP2- und/oder Aspiration-Wert der Brennstofföle besitzen.

### Aufgabenstellung

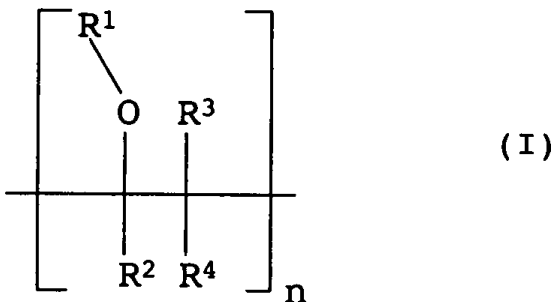
[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Wirkung üblicher Kaltfließverbesserer weiter zu verbessern. Insbesondere sollte das Additiv die Wirkung der Kaltfließverbesserer auf die Verringerung des CFPP-Wertes von Brennstoffölszusammensetzungen verbessern und gegebenenfalls zu einer Verringerung oder

Beseitigung der CFPP2-Werte und/oder zur Vermeidung von Aspirationseffekten führen.

[0010] Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung eines Homopolymers eines Hydrocarbylvinylethers zur Verbesserung der Wirkung von Kaltfließverbesserern für Brennstoffölzusammensetzungen.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versteht man unter Hydrocarbyl einen Kohlenwasserstoffrest, der über ein Kohlenstoffatom an die Etherfunktion des Vinylethers gebunden ist. Bei dem Kohlenwasserstoffrest kann es sich beispielsweise um einen aliphatischen Rest, wie Alkyl und Alkenyl, der gegebenenfalls mit wenigstens einem aromatischen und/oder alicyclischen Rest substituiert ist, einen alicyclischen Rest, wie Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, der gegebenenfalls mit wenigstens einem aromatischen und/oder aliphatischen Rest substituiert ist, oder einen aromatischen Rest, der gegebenenfalls mit wenigstens einem aliphatischen und/oder alicyclischen Rest substituiert ist, handeln. Die aliphatischen und alicyclischen Reste können durch wenigstens eine Gruppierung O, S, NR<sup>5</sup>, oder CO unterbrochen sein. Der Kohlenwasserstoffrest kann des Weiteren durch wenigstens einen Rest, wie OR<sup>5</sup>, SR<sup>5</sup>, NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, COR<sup>5</sup>, COOR<sup>5</sup> oder CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert sein, wobei die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> wie nachstehend definiert sind.

[0012] Das Homopolymer des Hydrocarbylvinylethers besitzt vorzugsweise folgende Strukturformel I:



worin

R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppierungen, die ausgewählt sind unter CO, NR<sup>5</sup>, O und S, unterbrochen, und/oder durch einen oder mehrere Reste, die ausgewählt sind unter NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, OR<sup>5</sup>, SR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> und Aryl, substituiert ist, oder für Aryl steht, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl stehen, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander für H oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen und n für eine Zahl von 2 bis 3000 steht.

[0013] In obiger Definition der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> steht C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl und die höheren Homologen sowie die dazugehörigen Stellungsisomere.

[0014] In der Definition für R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> steht C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl.

[0015] In der Definition von R<sup>1</sup> steht Aryl vorzugsweise für C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und Phenanthryl, wobei der Arylrest gegebenenfalls durch einen oder mehrere Reste, die ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl, OR<sup>5</sup>, SR<sup>5</sup>, NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> und Aryl, substituiert ist.

[0016] R<sup>1</sup> steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt für C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl und insbesondere für C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl. Der Alkylrest ist vorzugsweise wenig verzweigt oder linear, insbesondere linear. Weiterhin ist der Alkylrest durch die oben aufgeführten Gruppierungen weder unterbrochen noch substituiert.

[0017] R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen vorzugsweise für H.

[0018] Bevorzugte Verbindungen der Formel I weisen außerdem ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn im Bereich von etwa 1000 bis 20000, insbesondere 2000 bis 20000, vorzugsweise 3000 bis 15000, auf.

[0019] Die Kaltfließverbesserer sind vorzugsweise ausgewählt unter

- a) Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
- b) Kammpolymeren;
- c) Polyoxyalkylenen;
- d) polaren Stickstoffverbindungen;
- e) Sulfo-carbonsäuren oder Sulfosäuren oder deren Derivaten; und
- f) Poly(meth)acrylsäureestern.

[0020] Bei den Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer a) ist das Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)Acrylsäureestern und Olefinen.

[0021] Geeignete Olefine sind beispielsweise solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vor-

zugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl terminal ( $\alpha$ -Olefin) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch  $\alpha$ -Olefine, besonders bevorzugt  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen.

[0022] Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkanolen, insbesondere mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, Isobutanol, tert-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol.

[0023] 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  $\alpha$ -Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

[0024] Beispiele für geeignete Alkenylcarbonsäureester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenylester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Alkenylcarbonsäureester ist Vinylacetat.

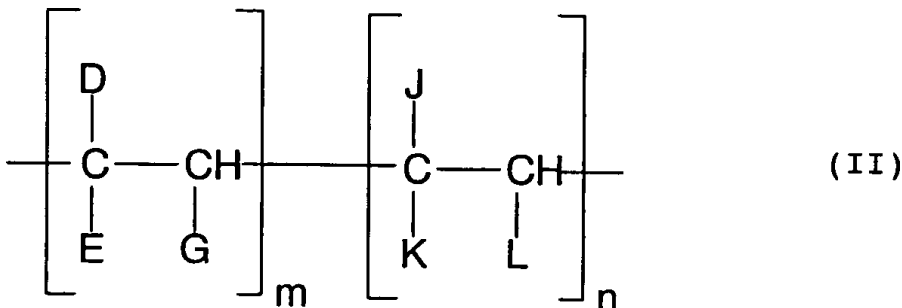
[0025] Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern.

[0026] 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.

[0027] Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist im Copolymer in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 30 Mol.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 25 Mol.-% und insbesondere von 5 bis 20 Mol.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert.

[0028] Das Copolymer a) weist vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 500 bis 20000, besonders bevorzugt von 1000 bis 15000, auf.

[0029] Kammpolymere b) sind beispielsweise solche, die in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate 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  $R^7$ ,  $\text{COOR}^7$ ,  $\text{OCOR}^7$ ,  $R^8$ ,  $\text{COOR}^7$  oder  $\text{OR}^7$  steht,

E für H,  $\text{CH}_3$ , D oder  $R^8$  steht,

G für H oder D steht,

J für H,  $R^8$ ,  $R^8\text{COOR}^7$ , Aryl oder Heterocyclyl steht,

K für H,  $\text{COOR}^8$ ,  $\text{OCOR}^8$ ,  $\text{OR}^8$  oder  $\text{COOH}$  steht,

L für H,  $R^8\text{COOR}^8$ ,  $\text{OCOR}^8$ ,  $\text{COOH}$  oder Aryl steht,

$R^7$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

$R^8$  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.

[0030] Bevorzugte Kammpolymere sind beispielsweise durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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.

[0031] 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

$R^9$  und  $R^{10}$  jeweils unabhängig voneinander für  $R^{11}$ ,  $R^{11}$ -CO-,

$R^{11}$ -O-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- oder  $R^{11}$ -O-CO(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-CO- stehen,

$R^{11}$  für lineares C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-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.

[0032] Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen der Formel III, in denen sowohl  $R^9$  als auch  $R^{10}$  für  $R^{11}$  stehen, sind Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Bevorzugte Polyoxyalkylene der Formel III, in denen einer der Reste  $R^9$  für  $R^{11}$  und der andere für  $R^{11}$ -CO- steht, sind Polyoxyalkylenester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Stearinsäure oder Behensäure. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen, in denen sowohl  $R^9$  als auch  $R^{10}$  für einen Rest  $R^{11}$ -CO- stehen, sind Diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von Stearin- oder Behensäure.

[0033] 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<sup>12</sup>, worin R<sup>12</sup> für einen C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-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<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-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.

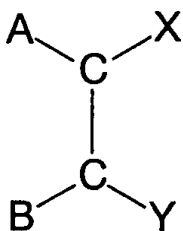
[0034] Ein weiteres Beispiel für polare Stickstoffverbindungen sind Ringsysteme, die wenigstens zwei Substituenten der Formel -A-NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup> tragen, worin A für eine lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR und CO, unterbrochen ist, und R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> für einen C<sub>9</sub>-C<sub>40</sub>-Kohlenwasserstoffrest stehen, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR<sup>5</sup> und CO, unterbrochen und/oder durch einen oder mehrere Substituenten, die ausgewählt sind unter OH, SH und NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> substituiert ist, wobei R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> wie vorstehend definiert sind. Vorzugsweise ist A eine Methylene- oder Polymethyleneinheit mit 2 bis 20 Methyleneinheiten. Beispiele für geeignete Reste R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> 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  $\alpha$ -Pinen, Camphen, Bornylen, Norbonan, Norbonen, Bicyclooctan und Bicycloocten.

[0035] Ein weiteres Beispiel für geeignete polare Stickstoffverbindungen sind Kondensate von langkettigen primären oder sekundären Aminen mit Carboxylgruppen-haltigen Polymeren.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate e) sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel IV



worin

Y für  $\text{SO}_3^-(\text{NR}^{15}_3\text{R}^{16})^+$ ,  $\text{SO}_3^-(\text{NHR}^{15}_2\text{R}^{16})^+$ ,  $\text{SO}_3^-(\text{NH}_2\text{R}^{15}\text{R}_{16})$ ,  $\text{SO}_3^-(\text{NH}_3\text{R}^{16})$  oder  $\text{SO}_2\text{NR}_{15}\text{R}^{16}$  steht,  
 X für Y,  $\text{CONR}^{15}\text{R}^{17}$ ,  $\text{CO}_2-(\text{NR}^{15}_3\text{R}^{17})^+$ ,  $\text{CO}_2-(\text{NHR}^{15}_2\text{R}^{17})^+$ ,  $\text{R}^{18}\text{-COOR}^{17}$ ,  $\text{NR}^{15}\text{COR}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}\text{OR}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}\text{OCOR}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}\text{R}^{17}$ ,  $\text{N}(\text{COR}^{15})\text{R}^{17}$  oder  $\text{Z}-(\text{NR}^{15}_3\text{R}^{17})^+$  steht,

worin

$\text{R}^{15}$  für einen Kohlenwasserstoffrest steht,

$\text{R}^{16}$  und  $\text{R}^{17}$  für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette stehen,

$\text{R}^{18}$  für  $\text{C}_0\text{-C}_5$ -Alkylen steht,

Z- für ein Anionenäquivalent steht und

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

[0039] Derartige Sulfocarbonsäuren bzw. Sulfonsäuren und ihre Derivate sind in der EP-A-0 261 957 beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

[0040] 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  $\text{C}_{14}$ - und  $\text{C}_{15}$ -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.

[0041] Bevorzugt verwendet man als Kaltfließverbesserer Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer a). Bezüglich bevorzugter Copolymere wird auf die vorstehend gemachten Ausführungen verwiesen.

[0042] Geeignet sind auch Gemische von Copolymeren a) mit wenigstens einem der Kaltfließverbesserer b) bis f).

[0043] Unter Brennstoffölzusammensetzungen versteht man bevorzugt Kraftstoffe. Geeignete Kraftstoffe sind Ottokraftstoffe und Mitteldestillate, wie Dieselkraftstoffe, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoff und Heizöl bevorzugt sind.

[0044] Bei den Heizölen handelt es sich beispielsweise um schwefelarme oder schwefelreiche Erdölraffinate oder um Stein- oder Braunkohledestillate, die üblicherweise einen Siedebereich von 150 bis 400 °C aufweisen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Heizölen um schwefelarme Heizöle, beispielsweise um solche mit einem Schwefelgehalt von höchstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 0,005 Gew.-%, und insbesondere von höchstens 0,001 Gew.-%.

[0045] Bei den Dieselkraftstoffen handelt es sich beispielsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400 °C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360 °C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra low sulfur diesel" oder "City diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345 °C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285 °C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieselkraftstoffen sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ("gas to liquid" (GTL) Kraftstoffe) erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0046] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Additivgemisch zur Additivierung von Dieselkraft-

stoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel oder zur Additivierung von Heizöl mit einem niedrigen Schwefelgehalt, beispielsweise mit einem Schwefelgehalt von höchstens 0,1 Gew.-%, bevorzugt von höchstens 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 0,005 Gew.-%, und insbesondere von höchstens 0,001 Gew.-%, verwendet.  
 [0047] Das Hydrocarbylvinylother-Homopolymer (Wirkungsverbesserer) wird vorzugsweise in einem Mengenanteil, bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölszusammensetzung, eingesetzt, der für sich gesehen im wesentlichen keinen Einfluß auf die Kaltfließeigenschaften der Brennstoffölszusammensetzungen besitzt. Besonders bevorzugt wird der Wirkungsverbesserer in einer Menge von 0,0001 bis 0,005 Gew.-%, insbesondere von 0,0001 bis 0,001 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölszusammensetzung, eingesetzt.

[0048] Das Gewichtsverhältnis von Wirkungsverbesserer zur Kaltfließverbesserer beträgt vorzugsweise 1:1 bis 1:500, besonders bevorzugt 1:4 bis 1:500, noch stärker bevorzugt 1:9 bis 1:500, insbesondere 1:19 bis 1:500 und speziell 1:24 bis 1:200.

[0049] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Additivgemischs, umfassend

- i) als Komponente A wenigstens ein Homopolymer eines Hydrocarbylvinylothers und
- ii) als Komponente B wenigstens einen üblichen Kaltfließverbesserer

zur Verringerung des CFPP-Werts einer Brennstoffölszusammensetzung und gegebenenfalls außerdem zur Verringerung des CFPP2-Werts und / oder zur Vermeidung von Aspirationseffekten.

[0050] Die vorstehend gemachten Ausführungen zu den geeigneten und bevorzugten Hydrocarbylvinylother-Homopolymeren, Kaltfließverbesserern und Brennstoffölszusammensetzungen gelten hier entsprechend.

[0051] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Additivgemischs, umfassend

- i) als Komponente A wenigstens ein Homopolymer eines Hydrocarbylvinylothers und
- ii) als Komponente B wenigstens einen üblichen Kaltfließverbesserer

mit einem Gewichtsverhältnis von Komponente A zu Komponente B von 1:1 bis 1:500 zur Additivierung von Brennstoffölszusammensetzungen.

[0052] Auch hier wird auf die vorstehend gemachten Ausführungen zu Hydrocarbylvinylother-Homopolymeren, Kaltfließverbesserern und Brennstoffölszusammensetzungen verwiesen.

[0053] Vorzugsweise dienen die erfindungsgemäß verwendeten Additivgemische zur Verbesserung der Kaltfließeigenschaften von Brennstoffölszusammensetzungen, wie beispielsweise die Erniedrigung des Cloud Points, des Pour Points, der Viskosität und insbesondere des CFPP-Wertes.

[0054] Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Additivgemisch, umfassend

- a) wenigstens eine Komponente A gemäß obiger Definition und
- b) wenigstens eine Komponente B gemäß obiger Definition,

wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente A zu Komponente B 1:5 bis 1:500 beträgt.

[0055] Auch hier gelten die vorstehend gemachten Ausführungen zu den geeigneten und bevorzugten Hydrocarbylvinylotherhomopolymeren und Kaltfließverbesserern.

[0056] Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Komponente A zu Komponente B 1:9 bis 1:500, besonders bevorzugt 1:15 bis 1:500, noch stärker bevorzugt 1:20 bis 1:500 und speziell 1:24 bis 1:200.

[0057] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Brennstoffölszusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Brennstoffs und eine wirksame Menge eines wie vorstehend definierten Additivgemischs und gegebenenfalls mindestens einen weiteren üblichen Zusatzstoff.

[0058] Auf die vorstehend gemachten Ausführungen zu Brennstoffölszusammensetzungen und Additivgemischen wird hiermit verwiesen.

[0059] Schließlich ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ein Additivkonzentrat, enthaltend ein wie vorstehend definiertes Additivgemisch und wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

[0060] Geeignete Verdünnungsmittel sind beispielsweise bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin, Naphtha oder Brightstock. Geeignet sind darüberhinaus 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<sup>®</sup> oder Shellsol<sup>®</sup> sowie Gemische dieser Lösungs- und Verdünnungsmittel.

[0061] Das erfindungsgemäße Additivgemisch liegt in den Konzentraten vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 bis 70 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 60 Gew.-%, be-

zogen auf das Gesamtgewicht des Konzentrats, vor.

[0062] Geeignete Zusatzstoffe, die im erfindungsgemäßen Kraftstoff bzw. Konzentrat neben den erfindungsgemäßen Additivgemischen enthalten sein können, insbesondere für Dieselmotoren und Heizöle, umfassen Detergentien, Korrosionsinhibitoren, Dehazer, Demulgatoren, Schaumverhinderer ("Antifoam"), Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, multifunktionelle Stabilisatoren, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Farbstoffe, Marker, Lösungsvermittler, Antistatika, Schmierfähigkeitsverbesserer, von den vorstehend genannten verschiedene die Kälteeigenschaften verbessernde Additive, wie Fließverbesserer ("MDFI"), Paraffindispergatoren ("WASA") und die Kombination der beiden zuletzt genannten Additive ("WAFI").

[0063] Die Verwendung von Hydrocarbylvinylother-Homopolymeren führt zu einer verbesserten Wirkung üblicher Kaltfließverbesserer auf die Kaltfließigenschaften von Brennstoffölzusammensetzungen, insbesondere zu einer wirksameren Herabsetzung des CFPP-Wertes. Infolgedessen können die Kaltfließverbesserer in deutlich geringeren Mengen eingesetzt werden als bislang erforderlich.

[0064] Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken.

### Ausführungsbeispiel

#### Beispiele

[0065] Zur Untersuchung des Kaltfließverhaltens von Brennstoffölzusammensetzungen wurden sechs verschiedene Mitteldestillate mit unterschiedlichen Kaltfließverbesserern allein oder im Gemisch mit Hydrocarbylvinylother-Homopolymeren versetzt und der CFPP-Wert nach EN 116 bestimmt.

[0066] Folgende Mitteldestillate wurden verwendet

Mitteldestillat A (Q8): CP = 2,4 °C; CFPP = -1 °C; d = 855g/cm<sup>3</sup>; n-Paraffingehalt = 21%; Siedebeginn = 166 °C, 20%-Punkt = 219 °C; 90%-Punkt = 349 °C; Siedeende = 380 °C

Mitteldestillat B (Nerefco): CP = -4,2 °C; CFPP = -5 °C; 88% HOB; 12% LCO

Mitteldestillat C (Nerefco): CP = 2,0 °C; CFPP = 1,0 °C; 80% HOB; 10% HGO; 10% LCO

Mitteldestillat D (Total Fina Elf France): CP = 2 °C; CFPP = -6 °C; d = 855g/cm<sup>3</sup>; Siedebeginn = 155 °C, 20%-Punkt = 202 °C; 90%-Punkt = 350 °C; Siedeende = 375 °C

Mitteldestillat E (Nerefco): CFPP = 2 °C; 8% HGO; 8% LCO

Mitteldestillat F (Total Fina Elf France): CFPP = 0 °C

LCO = Light cycle oil

HGO = Heavy gas oil

HOB = Hearing oil blend

[0067] Als Kaltfließverbesserer (MDFI) wurden folgende Polymere verwendet:

MDFI 1: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux 3283)

MDFI 2: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6103)

MDFI 3: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6305)

MDFI 4: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6309)

MDFI 5: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6100)

MDFI 6: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6204)

MDFI 7: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6203)

MDFI 8: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6205)

MDFI 9: Ethylen-Vinylacetat-basierte Polymermischung (Keroflux ES 6310)

[0068] Als Wirkungsverbesserer wurden folgenden Polyvinylether (PVE) eingesetzt:

PVE 1: 40 Gew.-%ige Lösung von Polyoctadecylvinylether (M<sub>n</sub> = 3525; M<sub>w</sub> = 12208) in Solvesso 150

PVE 2: 10 Gew.-%ige Lösung von Polyoctadecylvinylether/Polystearylvinylether-Gemisch (85/15) in Solvesso 150

PVE 3: 10 Gew.-%ige Lösung von Polyoctadecylvinylether (M<sub>n</sub> = 3525; M<sub>w</sub> = 12208) in Solvesso 150

PVE 4: 10 Gew.-%ige Lösung von Polyoctadecylvinylether (M<sub>n</sub> = 10785; M<sub>w</sub> = 43125) in Solvesso 150

[0069] Die Wirkungsverbesserer PVE 1 bis 4 wurden in einer Menge von 1 bis 4 Gew.-% Reinsubstanz, bezogen auf die Menge an Kaltfließverbesserer, eingesetzt.

[0070] In nachfolgender Tabelle sind die CFPP-Werte von Mitteldestillaten aufgeführt, die einerseits nur mit Kaltfließverbesserern und andererseits mit dem erfindungsgemäßen Gemisch aus Kaltfließverbesserern und Polyvinylethern additiviert waren.



Ver- such Nr.	Mitteldestillat	Kaltfließverbesserer (MDFI)/ Wirkungsverbesserer (PVE)	Menge [ppm]	CFPP [°C]
1	A	MDFI 3	150	-
2			200	-9
3			300	-9
4			400	-11

5			500	-14
6		MDFI 3 + 10% PVE 1	150	-8
7			200	-13
8			300	-15
9			400	-
10			500	-
11	B	MDFI 3	100	-2
12			150	-
13			250	-9
14			300	-11
15			350	-18
16		MDFI 3 + 10% PVE 1	100	-8
17			150	-12
18			250	-19
19			300	-
20			350	-
21	C	90 % MDFI 2 + 10% MDFI 7	250	1
22		90 % MDFI 2 + 10% MDFI 7 + 10% PVE 1	250	-14
23		MDFI 3	150	1
24			250	-6
25			300	-12
26		MDFI 3 + 10% PVE 3	150	-2
27			250	-15
28			300	-
29		MDFI 3 + 10% PVE 2	150	-
30			250	-8
31			300	-
32	D	MDFI 2	150	-
33			200	0
34			300	0
35		MDFI 2 + 5% PVE 1	150	-3
36			200	-10
37			300	-
38	E	MDFI 3	200	-1*
39			300	-10
40		MDFI 3 + 10% PVE 4	200	-9
41			300	-13
42	F	MDFI 2	200	-
43			300	0
44			400	-3
45			500	-12
46		MDFI 2 + 5% PVE 3	200	-9
47			300	-12
48			400	-
49			500	-
50		MDFI 2 + 5% PVE 4	200	-
51			300	-13
52			400	-
53			500	-

[0071] \* CFPP2-Wert

[0072] "-": nicht bestimmt

[0073] Die Bestimmung der CFPP-Werte erfolgte nach EN 116. Hierzu wurde ein handelsübliches automati-

sches CFPP Analysengerät, wie z.B. erhältlich von WalterHerzog GmbH, Lauda-Königshofen, Deutschland, Typ MP842, verwendet. Vergleiche hierzu auch die Bedienungsanleitung zur Bestimmung des CFPP 2-Wertes.

[0074] Wie die obigen Versuchsergebnisse zeigen, führt der Zusatz von Hydrocarbylvinylotherhomopolymeren zu üblichen Kaltfließverbesserern zu einer Erniedrigung des CFPP-Wertes bei wesentlich geringeren Dosierungsmengen der Kaltfließverbesserer. Außerdem wird, wie der Vergleich der Versuche 38 und 39 zeigt, kein CFPP2-Wert mehr beobachtet.

### Patentansprüche

1. Verwendung eines Homopolymers eines Hydrocarbylvinylothers zur Verbesserung der Wirkung eines Kaltfließverbesserers für Brennstoffölszusammensetzungen.

2. Verwendung eines Additivgemischs, umfassend

i) als Komponente A wenigstens ein Homopolymer eines Hydrocarbylvinylothers und

ii) als Komponente B wenigstens einen üblichen Kaltfließverbesserer

zur Verringerung des CFPP-Werts einer Brennstoffölszusammensetzung und gegebenenfalls außerdem zur Verringerung des CFPP2-Werts und / oder zur Vermeidung eines Aspiration-Wertes.

3. Verwendung eines Additivgemischs, umfassend

i) als Komponente A wenigstens ein Homopolymer eines Hydrocarbylvinylothers und

ii) als Komponente B wenigstens einen üblichen Kaltfließverbesserer

mit einem Gewichtsverhältnis von Komponente A zu Komponente B von 1:1 bis 1:500 zur Additivierung von Brennstoffölszusammensetzungen.

4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Wirkungsverbesserer in einem Mengenanteil bezogen auf die Gesamtmenge der Brennstoffölszusammensetzung eingesetzt wird, der für sich im wesentlichen keinen Einfluß auf den CFPP-Wert der mit dem Kaltfließverbesserer additivierten Brennstoffölszusammensetzung besitzt.

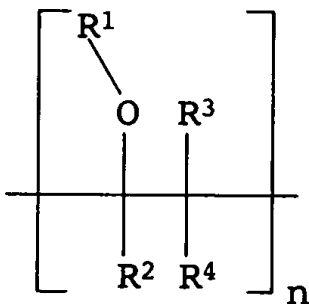
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Brennstoffölszusammensetzung ausgewählt ist unter Heizölen und Dieselmotorkraftstoffen.

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Brennstoffölszusammensetzung Erdölmitteldestillat umfasst.

7. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Brennstoffölszusammensetzung einen Schwefelgehalt von weniger als 500 ppm (0,05 Gew.-%) aufweist.

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Brennstoffölszusammensetzung einen Anteil an regenerativem Kraftstoff aufweist.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Homopolymer des Hydrocarbylvinylothers folgende Strukturformel aufweist:



worin

R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppierungen, die ausgewählt sind unter CO, NR<sup>5</sup>, O und S, unterbrochen, und/oder durch einen oder mehrere Reste, die ausgewählt sind unter NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>, OR<sup>5</sup>, SR<sup>5</sup>, COR<sup>5</sup>, COOR<sup>5</sup>, CONR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> und Aryl, substituiert ist, oder für Aryl steht, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl stehen,

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander für H oder für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl stehen und n für eine Zahl von 2 bis 3000 steht.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> für H und R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl steht.

11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kaltfließverbesserer ausgewählt ist unter

- a) Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
- b) von Hydrocarbylvinylether verschiedenen Kammpolymeren;
- c) Polyoxyalkylenen;
- d) polaren Stickstoffverbindungen;
- e) Sulfo-carbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten;
- f) Poly(meth)acrylsäureestern.

12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei der Kaltfließverbesserer ausgewählt ist unter Copolymeren von Ethylen und wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren, das ausgewählt ist unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)acrylsäureestern und Olefinen.

13. Verwendung nach Anspruch 12, wobei das ungesättigte Monomer ein Alkenylcarbonsäureester ist.

14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei der Alkenylcarbonsäureester in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der einpolymerisierten Monomere, einpolymerisiert ist.

15. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei der Alkenylcarbonsäureester Vinylacetat ist.

16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften der Brennstoffölszusammensetzungen.

17. Additivgemisch, umfassend

- a) wenigstens eine Komponente A gemäß obiger Definition und
  - b) wenigstens eine Komponente B gemäß obiger Definition,
- wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente A zu Komponente B etwa 1:5 bis 1:500 beträgt.

18. Brennstoffölszusammensetzung, enthaltend eine Hauptmenge eines Kohlenwasserstoff-Brennstoffs und eine wirksame Menge eines Additivgemischs gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 15 oder 17 und gegebenenfalls mindestens einen weiteren üblichen Zusatzstoff.

19. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 18, wobei es sich bei dem Brennstoff um Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin handelt.

20. Brennstoffölszusammensetzung nach Anspruch 19, wobei der Dieselkraftstoff durch Raffination, Kohlevergasung oder Gasverflüssigung erhältlich ist, oder ein Gemisch solcher Kraftstoffe ist und gegebenenfalls mit regenerativen Kraftstoffen vermischt ist.

21. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 19 oder 20, wobei der Dieselkraftstoff einen Schwefelgehalt von höchstens 500 ppm aufweist.

22. Additivkonzentrat, enthaltend ein Additivgemisch gemäß der Definition in Anspruch 17 und wenigstens ein Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen