

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. November 2017 (30.11.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/202642 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08F 222/04 (2006.01) C10L 1/16 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01) C08F 8/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/061680

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2017 (16.05.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
16171070.2 24. Mai 2016 (24.05.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: TROETSCH-SCHALLER, Irene; Rottweg-
shohl 11, 67281 Bissersheim (DE). GARCIA CASTRO,
Ivette; Hindenburgstrasse 9, 67067 Ludwigshafen (DE).
SCHROERS, Michael; Am Kelleracker 15, 67271 Klein-
karlbach (DE). REBHOLZ, Uwe; Im Dellchen 30, 67678
Mehlingen (DE). FAUL, Dieter; Buchenweg 9, 67150 Nie-
derkirchen (DE). OSWALD, Anke; Landhausstr.6, 67459
Boehl-Iggelheim (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,

SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COPOLYMER AND USE THEREOF FOR REDUCING CRYSTALLIZATION OF PARAFFIN CRYSTALS IN FUELS

(54) Bezeichnung: COPOLYMERISAT UND SEINE VERWENDUNG ZUR VERMINDERUNG DER KRISTALLISATION VON
PARAFFINKRISTALLEN IN KRAFTSTOFFEN

(57) Abstract: The present invention relates to a copolymer obtainable by copolymerizing (A) at least one unsaturated dicarboxylic acid or derivatives thereof, (B) at least one α -olefin having from at least 6 up to and including 20 carbon atoms, (C) optionally at least one C3- to C20-alkyl ester of acrylic acid or methacrylic acid or a mixture of such alkyl esters and (D) optionally one or more further copolymerizable monomers that are different than the monomers (A), (B) and (C), with a molar incorporation ratio of (A):(B):(C):(D) of 1:0.5 to 2.0:0 to less than 0.5:0 to 0.1, followed by the reaction with at least one dialkylamine (E), where the two alkyl radicals of the at least one dialkylamine (E) are independently an alkyl radical having at least 17 up to 30 carbon atoms.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Copolymerisat erhältlich durch Copolymerisation von (A) mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Derivate, (B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 6 bis zu einschließlich 20 Kohlenstoffatomen, (C) optional mindestens eines C3- bis C20-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung solcher Alkylester und (D) optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind, mit einem molaren Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,5 bis 2,0 : 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,1 gefolgt von der Umsetzung mit mindestens einem Dialkylamin (E), wobei es sich bei den beiden Alkylresten des mindestens einen Dialkylamins (E) unabhängig voneinander um mindestens 17 bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste handelt.



WO 2017/202642 A1

Copolymerisat und seine Verwendung zur Verminderung der Kristallisation von Paraffinkristallen in Kraftstoffen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Copolymerisat erhältlich durch Copolymerisation von

(A) mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Derivate,

10

(B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 6 bis zu einschließlich 20 Kohlenstoffatomen,

(C) optional mindestens eines C_3 - bis C_{20} -Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung solcher Alkylester und

15

(D) optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind,

20

mit einem molaren Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,5 bis 2,0 : 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,1

gefolgt von der Umsetzung mit mindestens einem Dialkylamin (E), wobei es sich bei den beiden Alkylresten des mindestens einen Dialkylamins (E) unabhängig voneinander um mindestens 17 bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste handelt.

25

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses Copolymerisates.

30

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieses Copolymerisates zur Modifizierung der Kristallisation von Paraffinkristallen in Kraftstoffen.

35

Mitteldestillat-Kraftstoffe aus fossilem Ursprung, insbesondere Gasöle, Dieselöle oder leichte Heizöle, die aus Erdöl gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Gehalte an Paraffinen. Bei tiefen Temperaturen kommt es am Trübungspunkt oder Cloud Point ("CP") zur Ausscheidung fester Paraffine. Es wird vermutet, daß bei weiterer Abkühlung die plättchenförmigen n-Paraffinkristalle eine Art von "Kartenhausstruktur" bilden und der Mitteldestillat-Kraftstoff stockt, obwohl sein überwiegender Teil noch flüssig ist. Durch die ausgefallenen n-Paraffine im Temperaturbereich zwischen Trübungspunkt (Cloud Point) und Pour Point ("PP") wird die Fließfähigkeit der Mitteldestillat-Kraftstoffe erheblich beeinträchtigt; die Paraffine verstopfen Filter und verursachen eine ungleichmäßige oder völlig unterbrochene Kraftstoffzufuhr zu den Verbrennungsaggregaten. Ähnliche Störungen treten bei leichten Heizölen auf.

40

45

Es ist seit langem bekannt, dass durch geeignete Zusätze das Kristallwachstum der n-Paraffine in Mitteldestillat-Kraftstoffen modifiziert werden kann. Gut wirksame Additive verhindern, dass Mitteldestillat-Kraftstoffe bei Temperaturen wenige Grade Celsius unterhalb der Temperatur, bei

welcher die ersten Paraffinkristalle auskristallisieren, bereits fest werden. Statt dessen werden feine, gut kristallisierende, separate Paraffinkristalle gebildet, welche auch bei weiterer Absenkung der Temperatur die Filter in Kraftfahrzeugen und Heizungsanlagen passieren oder zumindest einen für den flüssigen Teil der Mitteldestillate durchlässigen Filterkuchen bilden, so dass ein störungsfreier Betrieb sichergestellt ist. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird üblicherweise nach der europäischen Norm EN 116 indirekt durch Messung des Cold Filter Plugging Point ("CFPP") ausgedrückt. Als derartige Kaltfließverbesserer oder Middle Distillate Flow Improvers ("MDFI") werden beispielsweise schon seit langem Ethylen-Vinylcarboxylat-Copolymere, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere ("EVA"), eingesetzt.

Die Problematik beim Kaltfließverhalten stellt sich bei Biobrennstoffölen, z.B. sogenanntem "Biodiesel", und Mischungen aus Mitteldestillat-Kraftstoffen und Biobrennstoffölen ähnlich dar. Hier können zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens im Prinzip die gleichen Additive wie bei reinen Mitteldestillat-Kraftstoffen eingesetzt werden.

Ein Nachteil dieser Additive beim Einsatz in Mitteldestillat-Kraftstoffen liegt darin, dass die derart modifizierten Paraffinkristalle aufgrund ihrer gegenüber dem flüssigen Teil höheren Dichte dazu neigen, sich beim Lagern des Mitteldestillat-Kraftstoffes mehr und mehr am Boden des Kraftstoffbehälters, z.B. des Vorratstanks, abzusetzen. Dadurch bildet sich im oberen Behälterteil eine homogene paraffinarme Phase und am Boden eine zweiphasige paraffinreiche Schicht. Da sowohl in den Fahrzeugtanks als auch in Lager- oder Liefertanks der Mineralölhändler der Abzug des Kraftstoffes meist wenig oberhalb des Behälterbodens erfolgt, besteht die Gefahr, dass die hohe Konzentration an festen Paraffinen zu Verstopfungen von Filtern und Dosiereinrichtungen führt. Diese Gefahr wird um so größer, je weiter die Lagertemperatur die Ausscheidungstemperatur der Paraffine unterschreitet, da die ausgeschiedene Paraffinmenge mit sinkender Temperatur zunimmt. Insbesondere verstärken auch Anteile an Biodiesel diese unerwünschte Neigung des Mitteldestillat-Kraftstoffes zur Paraffinsedimentation. Durch den zusätzlichen Einsatz von Paraffindispersanten oder Wax Anti-Settling Additiven ("WASA") können die geschilderten Probleme verringert werden.

Aus WO 95/07944 ist es bekannt, Copolymere aus einer monoethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Dicarbonsäure oder deren Anhydrid, Oligomeren des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung herzustellen und anschließend mit einer Aminkomponente umzusetzen. Die Produkte werden als Detergentien in Kraftstoffen eingesetzt.

Aus EP 1526167 A2 und EP 1857529 A1 ist bekannt, EVA-Copolymere im Gemisch mit Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und α -Olefinen mit 10 bis 20 C-Atomen, umgesetzt mit primären oder sekundären Aminen mit C₈- bis C₁₆-Alkylresten einzusetzen. Der Einbau der Amine erfolgt über Amid- oder Imidbindungen. Die Länge der Reste von α -Olefin und Alkylresten des Amins müssen dabei ein bestimmtes Verhältnis erfüllen, um als Kaltfließverbesserer für Brennstofföle geeignet zu sein. Das Verhältnis von Amin zu Anhydrid beträgt dabei bevorzugt von 1,0 bis 2,0 mol pro mol Anhydrid. Es wird ferner ausdrücklich ausgeführt, daß kürzere und längere Alkylketten als C₈ bis C₁₆ an den Aminen nicht zur Wirksamkeit der Additive beitragen.

Aus der Internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP2015/076317 und dem Anmeldedatum 11. November 2015 sind Copolymerisate aus den Komponenten (A), (B), (C) und optional (D) sowie (E) mit einem molaren Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,5 bis 2,0 : 0,5 bis 2,0 : 0 bis 0,1 bekannt. Diese Copolymere weisen somit einen hohen Gehalt an C₃- bis C₂₀-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure (C) auf.

Es bestand die Aufgabe, weitere Produkte zur Verfügung zu stellen, welche diese unerwünschte Neigung von Mitteldestillat-Kraftstoffen zur Paraffinsedimentation vermindern.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch das eingangs genannte Copolymerisat aus den Komponenten (A), (B), optional (C) und optional (D) sowie (E) gelöst.

Bei dem Monomer (A) handelt es sich um mindestens eine, bevorzugt ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei und ganz besonders bevorzugt genau eine ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Derivate.

Unter Derivaten werden dabei gemäß der vorliegenden Schrift verstanden

- die betreffenden Anhydride in monomerer oder auch polymerer Form,
- Mono- oder Dialkylester, bevorzugt Mono- oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt Mono- oder Dimethylester oder die entsprechenden Mono- oder Diethylester,
- gemischte Ester, bevorzugt gemischte Ester mit unterschiedlichen C₁-C₄-Alkyl-komponenten, besonders bevorzugt gemischte Methylethylester, sowie
- Mono- und Diamide sowie Imide, die durch Umsetzung der ungesättigten Dicarbonsäure mit primären Aminen oder sekundären Aminen, bevorzugt C₁-C₃₀-Alkylaminen oder Di-C₁-C₃₀-Alkylaminen erhältlich sind.

Bevorzugt handelt es sich bei den Derivaten um Anhydride in monomerer Form oder Di-C₁-C₄-alkylester, besonders bevorzugt um Anhydride in monomerer Form.

In einer weiteren bevorzugte Ausführungsform handelt es sich bei den Derivaten um Di- oder Monoamide, bevorzugt Monoamide, welche durch Umsetzung der ungesättigten Dicarbonsäure mit Dialkylaminen (E) erhältlich sind, deren Alkylrest unabhängig voneinander mindestens 17 bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisen.

Unter C₁-C₄-Alkyl wird im Rahmen dieser Schrift Methyl, Ethyl, *iso*-Propyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl, *iso*-Butyl, *sek*-Butyl und *tert*-Butyl verstanden, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl.

Bei der ungesättigten Dicarbonsäure handelt es sich um solche Dicarbonsäuren bzw. deren Derivate, bei denen beide Carboxylgruppen mit der ethylenisch ungesättigten Doppelbindung konjugiert sind.

Beispiele dafür sind Maleinsäure, Fumarsäure, 2-Methylmaleinsäure, 2,3-Dimethylmaleinsäure, 2-Methylfumarsäure, 2,3-Dimethylfumarsäure, Methylenmalonsäure und Tetrahydrophthal-säure, bevorzugt um Maleinsäure und Fumarsäure und besonders bevorzugt um Maleinsäure und deren Derivate.

5

Insbesondere handelt es sich bei dem Monomer (A) um Maleinsäureanhydrid.

Bei dem Monomer (B) handelt es sich um mindestens ein, bevorzugt ein bis vier, besonders be-
vorzugt ein bis drei, ganz besonders bevorzugt ein oder zwei und insbesondere genau ein α -
10 Olefin mit von mindestens 6 bis zu einschließlich 20 Kohlenstoffatomen. Die α -Olefine (B) wei-
sen bevorzugt mindestens 8, besonders bevorzugt mindestens 10 Kohlenstoffatome auf. Bevor-
zugt weisen die α -Olefine (B) bis einschließlich 18, besonders bevorzugt bis einschließlich 16
und ganz besonders bevorzugt bis einschließlich 14 Kohlenstoffatome auf.

15 Handelt es sich bei dem Monomeren (B) um ein Gemisch von verschiedenen Olefinen, so ist
bei der Bestimmung der Anzahl der Kohlenstoffatome auf das statistische Mittel der Anzahlen
der Kohlenstoffatome der im Gemisch enthaltenen Olefine abzustellen. Demzufolge weist ein
Gemisch aus 50 mol% C_{22} -Olefin und 50 mol% C_{16} -Olefin im statistischen Mittel 19 Kohlenstoff-
atome auf.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen jedoch im wesentlichen alle im Gemisch befindli-
chen α -Olefine die oben angegebene Anzahl von Kohlenstoffatomen auf, bevorzugt mindestens
90 mol%, besonders bevorzugt mindestens 95 mol% und ganz besonders bevorzugt mindes-
tens 98 mol% und insbesondere 100 mol%.

25

Bevorzugt kann es sich bei den α -Olefinen um lineare oder verzweigte, bevorzugt lineare 1-Al-
kene handeln.

Beispiele dafür sind 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen,
30 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-No-
nadenen und 1-Eicosen, wovon 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen und 1-Hexadecen bevor-
zugt werden und 1-Dodecen besonders bevorzugt ist.

Bei dem optionalen Monomer (C) handelt es sich um mindestens einen, bevorzugt ein bis vier,
35 besonders bevorzugt ein bis drei, ganz besonders bevorzugt ein oder zwei und insbesondere
genau einen C_3 - bis C_{20} -Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt der Acryl-
säure, oder einer Mischung solcher Alkylester. Dabei kann der Alkylrest jeweils geradkettig oder
verzweigt sein.

40 Als C_3 - bis C_{20} -Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, bevorzugt der Acrylsäure, für die
Komponente (C) eignen sich vorzugsweise die Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit C_3 - bis
 C_{18} -Alkanolen, bevorzugt mit C_4 - bis C_{18} -Alkanolen, besonders bevorzugt mit C_8 - bis C_{16} -Alka-
nolen, ganz besonders bevorzugt C_{10} - bis C_{14} -Alkanolen und insbesondere C_{12} -Alkanolen, bei-
spielsweise mit n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-

Pentanol, tert.-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, Isnonanol, n-Decanol, 2-Propylheptanol, n-Undecanol, iso-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, Isotridecanol, 3,3,5,5,7-Pentamethyloctanol, n-Tetradecanol, n-Pentadecanol, n-Hexadecanol, n-Heptadecanol, iso-Heptadecanol, 3,3,5,5,7,7,9-Heptamethyldecanol, n-Octadecanol und n-Eicosanol. Ferner denkbar sind Gemische von C₁₇-Alkanolen, wie sie beschrieben sind in WO 2009/124979.

In einer Ausführungsform handelt es sich bei den Alkanolen um verzweigte C₁₃- oder C₁₇-Alkanole oder deren Gemische, die einen mittleren Verzweigungsgrad gemäß Iso-Index von 1,2 bis 3,0, insbesondere von 1,7 bis 2,5 aufweisen.

Derartige Alkanole oder deren Mischungen sind erhältlich durch Oligomerisierung von C₄-Kohlenwasserstoffströmen, insbesondere homogen- oder heterogenkatalysierte Oligomerisierung von technischen C₄-Strömen aus 10 bis 90 Gew.-% Butan, 10 bis 90 Gew.-% linearen Butenen (Buten-1, cis- und trans-Buten-2) sowie 1 bis 5 Gew.-% Isobuten, beispielsweise von Raffinat II. Ein hierfür typischer Heterogenkatalysator enthält Nickel. Die Oligomerisierung wird meist bei Temperaturen von 30 bis 280°C und Drücken von 10 bis 300 bar durchgeführt. Derartige Oligomerisierungsreaktionen sind beispielsweise in der WO 99/25668 beschrieben. Die Oligomerisierungsprodukte werden anschließend hydroformyliert und hydriert und ergeben so die genannten Alkanole bzw. Alkanolgemische.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente (C) um n-Decyl(meth)acrylat, 2-Propylheptyl(meth)acrylat, n-Undecyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, n-Tridecyl(meth)acrylat, Isotridecyl(meth)acrylat oder n-Tetradecyl(meth)acrylat, besonders bevorzugt um n-Dodecyl(meth)acrylat oder n-Tetradecyl(meth)acrylat oder deren Gemische und ganz besonders bevorzugt um die jeweiligen Acrylate.

Die optionalen weiteren Monomere (D), bei denen es sich um andere als die Monomere (A), (B) und (C) handelt, sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus cycloaliphatischen (Meth)acrylaten (D1), (Meth)acrylaten von Polyalkylenglykolmonoalkylethern (D2), Vinylalkanoaten (D3), Allylverbindungen (D4), Vinylethern (D5), N-Vinylactamen (D6), N-Vinylimidazolen (D7), ethylenisch ungesättigten Aromaten (D8), Schwefeldioxid (D9), ethylenisch ungesättigte Nitrile (D10) und Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, die mindestens ein aromatisches Ringsystem tragen (D11).

Dabei können mindestens ein Monomeres (D), bevorzugt ein bis vier, besonders bevorzugt ein bis drei, ganz besonders bevorzugt ein oder zwei und insbesondere genau ein Monomeres (D) optional eingesetzt werden.

Beispiele für cycloaliphatische (Meth)acrylate (D1) sind (Meth)acrylate von Alkoholen, die mindestens ein, bevorzugt ein oder zwei und besonders bevorzugt ein cycloaliphatisches Ringsystem aufweisen und von 5 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugte Monomere sind Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und Norbornyl(meth)acrylat, besonders bevorzugt sind die jeweiligen Acrylate.

(Meth)acrylaten von Polyalkylenglykolmonoalkylethern (D2) sind bevorzugt (Meth)acrylsäure-ester von Mono-C₁-C₄-Alkylethern von Poly-1,2-propylenglykol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 oder Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 898, sowie Ethylenglykol mono-C₁-C₄-Alkylether oder Propylenglykol mono-C₁-C₄-Alkylether. Besonders bevorzugt sind Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, 1,2-Propandiolmonomethylether, 1,2-Propandiolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether und Diethylenglykolmono-n-butylether.

Unter den Vinylalkanoaten (D3) sind bevorzugt Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutanoat, Vinylpentanoat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinylester der Neodecansäure ("Veova"), Vinyldecanoat, Vinyldodecanoat, Vinyltridecanoat, Vinylisotridecanoat, Vinyltetradecanoat, Vinylpentadecanoat, Vinylhexadecanoat und Vinyloctadecanoat, besonders bevorzugt Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, und Vinylester der Neodecansäure ("Veova"), ganz besonders bevorzugt Vinylacetat.

Unter den Allylverbindungen (D4) bevorzugt sind Allylalkohol, Allylalkohol-C₁-C₄-Alkylether und Allylalkanoate solcher Carbonsäuren, wie sie unter (D3) aufgeführt sind.

Unter den Vinylethern (D5) bevorzugt sind Cyclohexylvinylether, Isopropylvinylether, Isobutylvinylether, tert.-Butylvinylether, n-Butylvinylether, Octylvinylether, Decylvinylether, Dodecylvinylether, Tetradecylvinylether, Hexadecylvinylether und Octadecylvinylether

N-Vinyllactamen (D6) sind bevorzugt N-Vinylcaprolactam und N-Vinylpyrrolidon.

Unter den N-Vinylimidazolen (D7) ist N-Vinylimidazol bevorzugt.

Unter den ethylenisch ungesättigten Aromaten (D8) sind Styrol und 1-Methylstyrol bevorzugt, besonders bevorzugt Styrol.

Unter den ethylenisch ungesättigten Nitrilen (D10) sind Acrylnitril und Methacrylnitril bevorzugt, besonders bevorzugt ist Acrylnitril.

Unter den Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure, die mindestens ein aromatisches Ringsystem tragen (D11), ist Phenoxyethylacrylat bevorzugt.

Unter den optional einsetzbaren Monomeren (D) bevorzugt sind (D1), (D3), (D5) und/oder (D8), besonders bevorzugt sind (D1), (D3) und/oder (D5), ganz besonders bevorzugt sind (D1) und/oder (D3).

Die Stöchiometrie der Monomeren (A), (B), optional (C) und optional (D) wird erfindungsgemäß so gewählt, daß die Monomere in einpolymerisierter Form ein molares Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,5 bis 2,0 : 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,1 aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Komponente (C) im erfindungsgemäßen Copolymer anwesend.

In diesem Fall wird die Stöchiometrie der Monomeren (A), (B), (C) und optional (D) so gewählt, daß die Monomere in einpolymerisierter Form ein molares Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,5 bis 2,0 : mehr als 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,1 aufweisen.

5

Bevorzugt beträgt das molare Einbauverhältnis (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,6 bis 1,5 : mehr als 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,05.

10

Besonders bevorzugt beträgt das molare Einbauverhältnis (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,7 bis 1,0 : 0,05 bis 0,45 : 0.

Ganz besonders bevorzugt beträgt das molare Einbauverhältnis (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,7 bis 1,0 : 0,1 bis 0,4 : 0.

15 Das erfindungsgemäße Copolymerisat ist in einem ersten Schritt durch Polymerisation einer Mischung der Monomere (A), (B), optional (C) sowie optional (D) erhältlich.

20

Die Copolymere sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Lösungsmittelpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Fällungspolymerisation oder Massenspolymerisation, bevorzugt Lösungsmittelpolymerisation oder Massenspolymerisation erhältlich, bevorzugt werden sie über die besagten Copolymerisationsverfahren erhalten.

25

Man kann die Monomerkomponenten in einer ersten Herstellungsstufe in Substanz, in Emulsion oder vorzugsweise in Lösung polymerisieren. Man kann hierbei für die Monomerkomponenten jeweils eine einzelne Monomerspezies oder Mischung aus mehreren solcher Monomerspezies einsetzen. Man führt die Polymerisationsreaktion in der Regel bei Normaldruck und unter einem Schutzgas, wie Stickstoff, durch, kann aber auch bei erhöhten Drücken bis zu 25 bar, beispielsweise in einem Autoklaven, arbeiten. Die Polymerisationstemperaturen liegen in der Regel bei 50 bis 250°C, insbesondere bei 90 bis 210°C, vor allem bei 120 bis 180°C, typischerweise bei 30 140 bis 160°C. Als Polymerisationsreaktor eignen sich im Prinzip alle üblichen kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Apparaturen wie beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskade, Rohrreaktor oder Schlaufenreaktor.

30

35

Üblicherweise wird die Polymerisation durch radikalisch zerfallende Initiatoren gestartet, hierzu eignen sich Luft oder Sauerstoff oder organischen Peroxide und/oder Hydroperoxiden sowie organische Azoverbindungen. Als organische Peroxide bzw. Hydroperoxide kommen beispielsweise Diisopropylbenzylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Di-tert.-butylperoxid und tert.-Butylperisononat in Betracht. Als organische Azoverbindung ist beispielsweise Azobisisobutyronitril ("AIBN") geeignet. Weiterhin können geeignete Regler wie Thioalkohole, Aldehyde oder Ketone bei der Polymerisation mitverwendet werden.

40

Falls Lösungs- oder Emulsionsmittel bei der Polymerisation mitverwendet werden, kommen hierfür die üblichen hochsiedenden inerten Flüssigkeiten wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Shellsol® D70, Weißöl, Lampenöl), aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Ethyl-

benzol, Diethylbenzole, Toluol, Xylole oder entsprechende technische Kohlenwasserstoffgemische wie Shellsol®, Solvesso® oder Solvent Naphtha, in Betracht, ferner 1,2-Cyclohexan-dicarbonsäuredialkylester, bevorzugt 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester.

5 In einer zweiten Reaktionsstufe wird das so erhältliche, bevorzugt das so erhaltene Copolymer mit dem Dialkylamin (E) umgesetzt. Für die Umsetzung ist in der Regel kein Katalysator erforderlich, sondern die Umsetzung kann bei Temperaturen von 50 bis 160 °C, bevorzugt 60 bis 140 und besonders bevorzugt 70 bis 120 °C erfolgen. Die Reaktion kann bevorzugt in einem inerten Lösungsmittel erfolgen, bevorzugt sind die oben für die Polymerisation aufgeführten Lösungsmittel.

Bei dem Dialkylamin (E) handelt es sich um mindestens ein, bevorzugt ein oder zwei und besonders bevorzugt genau ein Dialkylamin (E), bei dessen Alkylresten es sich unabhängig voneinander um mindestens 17 bis zu 30, bevorzugt 17 bis 26, besonders bevorzugt 17 bis 24 und ganz besonders bevorzugt 17 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste handelt.

Die beiden Alkylreste können gleich oder verschieden, bevorzugt gleich sein.

Die 17 bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylreste können linear oder verzweigt, bevorzugt linear sein, wobei es sich besonders bevorzugt um n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl, n-Heneicosyl, n-Docosyl, Lignoceryl, Ceryl und Myricyl, und besonders besonders bevorzugt um n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl handelt.

Bevorzugte Dialkylamine (E) sind Di-n-octadecylamin, Di-n-nonadecylamin und Di-n-eicosylamin.

Für die Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, gemäß der kein Monomer (C) und bevorzugt kein Monomer (D) anwesend ist, ist die Summe aus dem statistischen Mittel der Anzahl der Kohlenstoffatome im Monomer (B) und dem statistischen Mittel der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylreste im Dialkylamin (E) mindestens 30, bevorzugt mindestens 30,5 und besonders bevorzugt mindestens 31.

Ganz besonders bevorzugt sind in dieser Ausführungsform die Kombinationen von 1-Dodecen als Monomer (B) mit Di-n-octadecylamin als Dialkylamin (E), 1-Undecen mit Di-n-nonadecylamin, 1-Decen mit Di-n-eicosylamin, 1-Undecen mit Di-n-octadecylamin, 1-Dodecen mit Di-n-octadecylamin, 1-Tridecen mit Di-n-octadecylamin und 1-Tetradecen mit Di-n-octadecylamin. Insbesondere bevorzugt sind die Kombinationen von 1-Dodecen mit Di-n-octadecylamin, 1-Dodecen mit Di-n-octadecylamin und 1-Tetradecen mit Di-n-octadecylamin, speziell die Kombination von 1-Dodecen mit Di-n-octadecylamin.

Das molare Verhältnis von Dialkylamin (E) bezogen auf eingebaute Einheiten der Dicarbonsäure (A) im Copolymer beträgt bevorzugt mindestens 1,1 : 1, besonders bevorzugt 1,2 bis 2,0 : 1, ganz besonders bevorzugt 1,3 bis 1,8 : 1 und insbesondere 1,3 bis 1,7 : 1.

Für die Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, gemäß der kein Monomer (C) und bevorzugt kein Monomer (D) anwesend ist, beträgt das molare Verhältnis von Dialkylamin (E) bezogen auf eingebaute Einheiten der Dicarbonsäure (A) im Copolymer bevorzugt von 1,1 : 1 bis 1,9 : 1, besonders bevorzugt von 1,2 : 1 bis 1,8 : 1 und ganz besonders bevorzugt von 1,3 : 1 bis 1,7 : 1.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Dialkylamin so eingesetzt, daß idealisiert ein Äquivalent Dialkylamin (E) mit den eingebauten Einheiten der Dicarbonsäure (A) im Copolymer unter Bildung von Amidgruppen reagiert und ein weiteres Äquivalent Dialkylamin (E) die dabei gebildeten freien Carboxylgruppen neutralisiert.

In einer weiteren Ausführungsform kann auf die zweite Reaktionsstufe verzichtet werden, wenn das Monomer (A) bereits als Di- oder Monoamid, bevorzugt als Monoamid der ungesättigten Dicarbonsäure mit Dialkylaminen (E) eingesetzt wird.

In diesem Fall ist eine Amidierung des Copolymers aus (A), (B) und optional (C), sowie optional (D) nicht mehr erforderlich, da das Monomer (A) bereits als entsprechendes Amid in die Polymerisation eingesetzt wurde. In diesem Fall können die im so erhaltenen Copolymer enthaltenen freien Carboxylgruppen noch zu 10 bis 100 mol%, bevorzugt zu 20 bis 100 mol% mit dem Dialkylamin (E) neutralisiert werden.

Das erfindungsgemäße Copolymerisat nach Umsetzung mit der Komponente (E) weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_w) im Bereich von 2000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 2200 bis 10000 und ganz besonders bevorzugt von 2500 bis 8000 und insbesondere 2500 bis 6000g/mol auf (jeweils bestimmt durch Gelpermeationschromatographie gegen Polystyrol als Standard). Die Polydispersität beträgt bevorzugt bis zu 5, besonders bevorzugt 2 bis 5, ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 und insbesondere 2 bis 3.

Das erfindungsgemäße Copolymerisat kann bevorzugt in Kraftstoffen in der Funktion als Paraffindispersgator ("WASA") verwendet werden. Das erfindungsgemäße Copolymerisat entfaltet seine Wirkung als Paraffindispersgator oft besonders gut erst zusammen mit den üblichen Fließverbesserern.

Unter Fließverbesserern sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Additive verstanden werden, die die Kälteeigenschaften von Mitteldestillat-Kraftstoffen verbessern. Neben den eigentlichen Kaltfließverbesserern ("MDFI") sind dies auch Nukleatoren (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A16, S. 719 ff.).

Die erfindungsgemäßen Mitteldestillat-Kraftstoffe enthalten neben dem erfindungsgemäßen Copolymerisat beim Vorliegen von Kaltfließverbesserern diese in einer Menge von üblicherweise 1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise von 5 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere von 10 bis 750 Gew.-ppm und vor allem von 50 bis 500 Gew.-ppm, z.B. von 150 bis 400 Gew.-ppm. Derartige Kaltfließverbesserer sind beispielsweise beschrieben in WO 2007/147753, dort besonders Seite 13, Zeile 1 bis Seite 16, Zeile 32, was hiermit durch Bezugnahme Bestandteil der vorliegenden Offenbarung sei.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Brennstofföle, enthaltend 10 bis 5000 Gew.-ppm mindestens eines erfindungsgemäßen Copolymerisats und zusätzlich optional weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltfließverbesserern, Paraffindis-

5 pergatoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Korrosionsschutzadditiven, Lubricity-Additiven, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummitteln, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserern, Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, Farbstoffen und Duftstoffen.

Bevorzugte Fließverbesserer sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, wie sie in der WO 99/29748 beschrieben sind, oder Kammpolymeren, wie sie in der WO 2004/035715 beschrieben sind, und bilden zusammen mit dem erfindungsgemäßen Copolymerisat in dessen Funktion als Paraffindispergator ein effizientes und vielseitig einsetzbares Kältestabilisierungssystem für Mittel-

10 destillat-Kraftstoffe, insbesondere für solche mit einem Anteil an Biodiesel.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Fließverbesserern um Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, vorzugsweise ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)Acrylsäureestern, Maleinsäuredialkylestern, Fumarsäuredialkylestern und Olefinen.

15

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Fließverbesserern um Ter- oder Quaterpolymere von Ethylen und mindestens einem Alkenylcarbonsäureester sowie mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, vorzugsweise ausgewählt unter (Meth)Acrylsäureestern, Maleinsäuredialkylestern, Fumarsäuredialkylestern und Olefinen.

20

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, beispielsweise Propen, 1-Buten, 1-Penten und 1-

25 Hexen.

30

Geeignete (Meth)Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth)Acrylsäure mit C₁- bis C₁₀-Alkanolen, insbesondere mit Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol und Decanol.

35

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.

40

- Beispiele für geeignete Alkenylcarbonsäureester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und die entsprechenden Propenylester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Alkenylcarbonsäureester ist Vinylacetat; typische hieraus resultierende Copolymere sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere ("EVA"), welche in großem Umfang in Dieselkraftstoffen eingesetzt werden.
- 5 Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern.
- 10 Beispiele für Maleinsäuredialkylester und Fumarsäuredialkylester sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek-Butyl-, iso-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl- und 2-Propylheptylester der Maleinsäure bzw. Fumarsäure, wobei es sich um gemischte oder bevorzugt um gleiche Ester handelt, d.h. bei Alkylreste sind gleich.
- 15 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.
- 20 Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist im Copolymer in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Mol.-%, insbesondere von 10 bis 50 Mol.-% und vor allem von 5 bis 20 Mol.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert.
- 25 Die Copolymere weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10.000 und insbesondere von 1000 bis 6000 auf.
- Ebenso können durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate eine Reihe weitere Kraftstoffeigenschaften verbessert werden. Exemplarisch sollen hier nur die zusätzliche
- 30 Wirkung als Cloud Point Depressant (CPD) oder als Booster zusammen mit einem Fließverbesserer zur weiteren Verbesserung des CFPP genannt werden.
- Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können sowohl Mitteldestillat-Kraftstoffen, die vollständig fossilen Ursprungs sind, also aus Erdöl gewonnen wurden, als auch Kraftstoffen, die neben dem auf Erdöl basierenden Anteil einen Anteil an Biodiesel enthalten, zur Verbesserung deren
- 35 Eigenschaften zugesetzt werden. In beiden Fällen wird eine deutliche Verbesserung des Kaltfließverhaltens des Mitteldestillat-Kraftstoffes, d.h. eine Absenkung der CP-Werte und/oder CFPP-Werte, unabhängig von der Herkunft oder der Zusammensetzung des Kraftstoffes beobachtet. Die ausgeschiedenen Paraffinkristalle werden wirksam in der Schwebelage gehalten, so
- 40 dass es nicht zu Verstopfungen von Filtern und Leitungen durch sedimentiertes Paraffin kommt. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate weisen eine gute Breitenwirkung auf und bewirkt so, dass die ausgeschiedenen Paraffinkristalle in den unterschiedlichsten Mitteldestillat-Kraftstoffen sehr gut dispergiert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Kraftstoffe, insbesondere solche mit einem Biodiesel-Anteil, die die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten.

5 In der Regel enthalten die Kraftstoffe oder Kraftstoffadditiv-Konzentrate noch als weitere Zusätze in hierfür üblichen Mengen Fließverbesserer (wie oben beschrieben), weitere Paraffindispergatoren, Leitfähigkeitsverbesserer, Korrosionsschutzadditive, Lubricity-Additive, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummittel, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserer, Lösungs- oder Verdünnungsmittel, Farbstoffe oder Duftstoffe oder Gemische davon. Die vorstehend genannten weiteren Zusätze sind dem Fachmann geläufig und brauchen deshalb
10 hier nicht weiter erläutert zu werden.

Unter Brennstoffölen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung Mitteldestillat-Kraftstoffe aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, Biobrennstofföle ("Biodiesel") und Mischungen aus solchen Mitteldestillat-Kraftstoffen und Biobrennstoffölen verstanden werden.

15 Mit Mitteldestillat-Kraftstoffen (nachfolgend auch kurz "Mitteldestillate" genannt) werden insbesondere Kraft- und Brennstoffe bezeichnet, die durch Destillation von Rohöl als erstem Verfahrensschritt gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C sieden. Solche Mitteldestillat-Kraftstoffe werden insbesondere als Dieselmotorkraftstoff, Heizöl oder Kerosin verwendet, wobei Dieselmotorkraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind. Vorzugsweise werden schwefelarme Mitteldestillate verwendet, d.h. solche, die weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel, vor allem weniger als 50 ppm Schwefel enthalten. In speziellen Fällen enthalten sie weniger als 10 ppm Schwefel, diese Mitteldestillate werden auch als "schwefelfrei" bezeichnet. Es handelt sich dabei im allgemeinen um Rohöldestillate, die einer hydrierenden
20 Raffination unterworfen wurden, und daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um solche Mitteldestillate, die 90%-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere unter 360°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen.

30 Schwefelarme und schwefelfreie Mitteldestillate können auch aus schwereren Erdölfraktionen gewonnen werden, die nicht mehr unter Atmosphärendruck destilliert werden können. Als typische Konversionsverfahren zur Herstellung von Mitteldestillaten aus schweren Erdölfraktionen seien genannt: Hydrocracken, thermisches Cracken, katalytisches Cracken, Cokerprozesse und/oder Visbreaking. Je nach Verfahrensdurchführung fallen diese Mitteldestillate schwefelarm oder schwefelfrei an oder werden einer hydrierenden Raffination unterworfen.
35

Vorzugsweise haben die Mitteldestillate Aromatengehalte von unter 28 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-%. Der Gehalt an Normalparaffinen beträgt zwischen 5% und 50 Gew.-%, vorzugsweise liegt er zwischen 10 und 35 Gew.-%.

40 Im Sinne der vorliegenden Erfindung sollen hier unter Mitteldestillat-Kraftstoffen auch solche Kraft- oder Brennstoffe verstanden werden, welche sich entweder indirekt von fossilen Quellen wie Erdöl oder Erdgas ableiten lassen oder aber aus Biomasse über Vergasung und anschließende Hydrierung hergestellt werden. Ein typisches Beispiel für einen sich indirekt von fossilen
45 Quellen ableitenden Mitteldestillat-Kraftstoff ist der mittels Fischer-Tropsch-Synthese erzeugte

GTL("gas-to-liquid")-Dieselkraftstoff. Aus Biomasse wird beispielweise über den BTL("biomass-to-liquid")-Prozess ein Mitteldestillat hergestellt, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Mitteldestillaten als Kraft- oder Brennstoff verwendet werden kann. Zu den Mitteldestillaten gehören auch Kohlenwasserstoffe, die durch Hydrierung von Fetten und Fettölen gewonnen werden. Sie enthalten überwiegend n-Paraffine.

Die Qualitäten der Heizöle und Dieselkraftstoffe sind beispielsweise in DIN 51603 und EN 590 näher festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A12, S. 617 ff.).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Copolymerisates zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen und zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Kaltfließverbesserer-Additiven enthaltenden Brennstoffölen.

Das erfindungsgemäße Copolymerisat kann neben seiner Verwendung in den genannten Mitteldestillat-Kraftstoffen aus fossilem, pflanzlichem oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen, auch in Biobrennstoffölen und in Mischungen aus den genannten Mitteldestillaten mit Biobrennstoffölen zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens eingesetzt werden. Derartige Mischungen sind handelsüblich und enthalten meist die Biobrennstofföle in untergeordneten Mengen, typischerweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% insbesondere von 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mitteldestillat fossilen, pflanzlichem oder tierischen Ursprungs und Biobrennstofföl.

Biobrennstofföle basieren in der Regel auf Fettsäureestern, vorzugsweise im wesentlichen auf Alkylester von Fettsäuren, die sich von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten ableiten. Unter Alkylestern werden bevorzugt Niedrigalkylester, insbesondere C₁- bis C₄-Alkylester, verstanden, die durch Umesterung der in pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten vorkommenden Glyceride, insbesondere Triglyceride, mittels Niedrigalkoholen, beispielsweise Ethanol oder vor allem Methanol ("FAME"), erhältlich sind. Typische Niedrigalkylester auf Basis von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, die als Biobrennstofföl oder Komponenten hierfür Verwendung finden, sind beispielsweise HVO (hydrogenated vegetable oil), Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

Das erfindungsgemäße Copolymerisat bewirkt eine Verminderung der Kristallisation von Parafinkristallen in Kraftstoffen, insbesondere solchen, die Biobrennstofföle enthalten.

Die übrigen vorstehend genannten weiteren Zusätze sind im übrigen dem Fachmann geläufig und brauchen deshalb hier nicht weiter erläutert zu werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiele

Herstellungsbeispiel 1 (MSA/Dodecen:Distearylamin 1:1:1,4)

5 Schritt 1:

10 In einem gerührten Behälter wurden 133 g Solvesso® 150 und 400 g 1-Dodecen vorgelegt. Die Vorlage wurde mit N₂ begast und auf 150°C aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperatur wurden 233,48 g Maleinsäureanhydrid (MSA, äquimolar zu 1-Dodecen) geschmolzen bei 70 bis 90 °C durch einen beheizbaren Zulauf innerhalb von 6 Stunden in die Reaktionsmischung kontinuierlich hinzugefügt.

15 Parallel dazu wurden innerhalb von 6 Stunden 6,46 g Di tert. Butylperoxid als Initiator der Reaktion hinzudosiert. Die Reaktionsmischung ließ man nach dem Zulaufsende von Maleinsäureanhydrid und Initiator eine Stunde bei 150°C weiter rühren, verdünnte mit weiteren 493,6 g Solvesso 150 und kühlte auf 95 °C ab.

Schritt 2:

20 Der Reaktionsmischung aus Schritt 1 wurden 870 g Distearylamin innerhalb von 15 min und weitere 870 g Solvesso 150 hinzugefügt. Die Mischung wurde über 4 Stunden bei 160°C gerührt. Anschließend wurde erneut 870 g Distearylamin hinzugefügt, die Reaktionsmischung auf 95 °C abgekühlt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

25 Das Reaktionsprodukt war fest und leicht gelblich, der Feststoffgehalt betrug 61 %.

Herstellungsbeispiel 2 (MSA/Dodecen:Distearylamin 1:1:1,4)

30 Es wurde verfahren wie in Herstellungsbeispiel 1, mit dem Unterschied, daß der Reaktionsmischung aus Schritt 1 innerhalb von 15 min 1243 g Distearylamin und weitere 1243 g Solvesso 150 hinzugefügt wurden. Die Mischung wurde über 4 Stunden bei 160°C gerührt. Anschließend wurde erneut 497 g Distearylamin hinzugefügt, die Reaktionsmischung auf 95 °C abgekühlt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Herstellungsbeispiel 3 (MSA/Dodecen:Distearylamin 1:1:2)

35 Es wurde verfahren wie in Herstellungsbeispiel 1, mit dem Unterschied, daß der Reaktionsmischung aus Schritt 1 innerhalb von 15 min 1243 g Distearylamin und weitere 1243 g Solvesso 150 hinzugefügt wurden. Die Mischung wurde über 4 Stunden bei 160°C gerührt. Anschließend wurde erneut 1243 g Distearylamin hinzugefügt, die Reaktionsmischung auf 95 °C abgekühlt und 1 Stunde gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

40

Herstellungsbeispiel 4 (MSA/Dodecen/Laurylacrylat:Distearylamin 1:1:0,0106:1,4)

5 Es wurde verfahren wie in Herstellungsbeispiel 1, mit dem Unterschied, daß 1 Gew% Laurylacrylat bezogen auf die gesamte Copolymermenge der Vorstufe zusammen mit 1-Dodecen und Solvesso 150 vorgelegt wurde.

Herstellungsbeispiel 5 (Vergleich) (MSA/Decen/Laurylacrylat:Distearylamin 1:1:1:2)

10 Es wurde verfahren wie in Herstellungsbeispiel 3, mit folgenden Unterschieden:
10 Statt 1-Dodecen wurde nunmehr die äquimolare Menge (bezogen auf MSA) 1-Decen und zusätzlich die äquimolare Menge (bezogen auf MSA) Laurylacrylat eingesetzt.

15 Das Laurylacrylat wurde wie MSA innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Ausserdem wurde in der Vorlage statt 133 g nunmehr 400 g Solvesso 150 hinzugegeben. Am Ende des Schrittes 1 wurde nur mit 226,6 g Solvesso 150 verdünnt.

Herstellungsbeispiel 6 (Vergleich) (MSA/Dodecen:Distearylamin:Didodecylamin 1:1:0,7:0,7)

20 Es wurde verfahren wie in Herstellungsbeispiel 1, mit dem Unterschied, daß in Schritt 2 nach der ersten Zugabe von 870 g Distearylamin äquimolare Mengen (bezogen auf Distearylamin) Didodecylamin hinzugefügt wurden.

Herstellungsbeispiel 7 (Vergleich) (MSA/Dodecen/Laurylacrylat:Distearylamin 1:1:1:2)

25 Es wurde verfahren wie in Herstellungsbeispiel 5, mit dem Unterschied, daß statt 1-Decen äquimolare Mengen von 1-Dodecen eingesetzt werden.

Anwendungstechnische Beispiele

30 In die anwendungstechnischen Beispiele wurden Dieselkraftstoffe (DK) mit den in Tabelle A angegebenen Herkunftsangaben und Kennzahlen eingesetzt.

	DK 1	DK 2	DK 3
Herkunft	Zentraleuropa	Zentraleuropa	Zentraleuropa
Cloud Point CP [°C]	-7	-7	-5
CFPP [°C]	-9	-8	-7
Dichte @15°C [kg/m ³]	839	840	833
90 Vol% - 20 Vol% [°C]	121	116	131
IBP [°C]	172	166	170
FBP [°C]	354	355	361
n-Paraffine [%]	20,27	19,52	19,84

Wirkung als Paraffindispersatoren (WASA)

- 5 In den nachfolgenden Beispielen (Tabellen 1-3) wurden die Copolymere der vorliegenden Erfindung in Gegenwart eines üblichen Fließverbessers (MDFI) auf ihre Wirkung als Paraffindispersatoren (WASA) getestet und mit nicht erfindungsgemäßen Copolymeren verglichen.

- 10 Von den additvierten Kraftstoffproben wurden der Cloud Point (CP) nach ISO 3015 und der CFPP nach EN 116 bestimmt. Dazu wurden die additvierten Kraftstoffproben in 500 ml-Glaszylindern zur Bestimmung des Delta CP-Werts in einem Kältebad auf -16°C abgekühlt und 16 Stunden bei dieser Temperatur gelagert. Von der bei -16°C abgetrennten 20 Vol.-%-Bodenphase wurde von jeder Probe wiederum der CP nach ISO 3015 ermittelt. Je geringer die Abweichung des CP der 20 Vol.-%-Bodenphase vom ursprünglichen CP (Delta CP) der jeweiligen Kraftstoffprobe, desto besser sind die Paraffine dispergiert.

Je geringer Delta CP und je tiefer der CFPP, desto besser ist das Kaltfließverhalten eines Dieselmotorkraftstoffs

- 20 Durch die erfindungsgemäßen Copolymere wird das Kaltfließverhalten hinsichtlich Delta CP oder CFPP oder beider Parameter verbessert.

Die Durchführung des Kurzsediment-Testes erfolgte analog der Aral-Methode QSAA FKL 027 mit folgender Modifikation:

25

Dieselmotorkraftstoffe 1 und 2: Abkühlen auf -16°C und 16 Std. bei dieser Temperatur halten
Dieselmotorkraftstoff 3: Abkühlen auf -13°C und 16 Std. bei dieser Temperatur halten

WASA-Formulierungen enthalten 30 Gew.% des jeweiligen Copolymers

Bei dem eingesetzten MDFI handelt es sich um eine kommerziell erhältliche Fließverbesserer-Formulierung eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymers.

5 Tabelle 1

DK 1; CFPP: -9°C; CP: -7°C

Dosierung MDFI [ppm]	WASA-Formulierung enthaltend 30 Gew% Copolymer aus Beispiel	Dosierung WASA [ppm]	CFPP [°C]	Delta CP [K]
200	Beispiel 2	150	-29	1
200	Beispiel 1	150	-31	0,5
200	Beispiel 4	150	-29	1,1
200	Beispiel 3	150	-27	0,9
200	Vergleichsbeispiel 5	150	-29	2,4
200	Vergleichsbeispiel 6	150	-26	7,6

Tabelle 2

10 DK 2; CFPP: -8°C; CP: -7°C

Dosierung MDFI [ppm]	WASA-Formulierung enthaltend 30 Gew% Copolymer aus Beispiel	Dosierung WASA [ppm]	CFPP [°C]	Delta CP [K]
200	Beispiel 1	150	-27	1,3
200	Vergleichsbeispiel 7	150	-25	2,2

Tabelle 3

15 DK 3; CFPP: -7°C; CP: -5°C

Dosierung MDFI [ppm]	WASA-Formulierung enthaltend 30 Gew% Copolymer aus Beispiel	Dosierung WASA [ppm]	CFPP [°C]	Delta CP [K]
100	Beispiel 1	150	-27	1,3
100	Vergleichsbeispiel 7	150	-20	2

Patentansprüche

- 5
1. Copolymerisat erhältlich durch Copolymerisation von
- (A) mindestens einer ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Derivate,
(B) mindestens einem α -Olefin mit von mindestens 6 bis zu einschließlich 20 Kohlenstoffatomen,
(C) optional mindestens eines C3- bis C20-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung solcher Alkylester und
10 (D) optional eines oder mehrerer weiterer copolymerisierbarer Monomere, die verschieden von den Monomeren (A), (B) und (C) sind,
- mit einem molaren Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,5 bis 2,0 : 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,1
- 15
- gefolgt von der Umsetzung mit mindestens einem Dialkylamin (E), wobei es sich bei den beiden Alkylresten des mindestens einen Dialkylamins (E) unabhängig voneinander um mindestens 17 bis zu 30 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste handelt.
- 20
2. Copolymerisat gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Monomer (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Maleinsäure, Fumarsäure, 2-Methylmaleinsäure, 2,3-Dimethylmaleinsäure, 2-Methylfumarsäure, 2,3-Dimethylfumarsäure, Methylenmalonsäure und Tetrahydrophthalsäure und deren Derivaten.
- 25
3. Copolymerisat gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Monomer (B) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen und 1-Eicosen
- 30
4. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Monomer (C) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Estern der Acryl- und Methacrylsäure mit n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, tert.-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, Isononanol, n-Decanol, 2-Propylheptanol, n-Undecanol, iso-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, Isotridecanol, 3,3,5,5,7-Pentamethyloctanol, n-Tetradecanol, n-Pentadecanol, n-Hexadecanol, n-Heptadecanol, iso-Heptadecanol, 3,3,5,5,7,7,9-Heptamethyldecanol, n-Octadecanol und n-Eicosanol.
- 35
5. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das optional Monomer (D) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus cycloaliphatischen (Meth)acrylaten (D1), (Meth)acrylaten von Polyalkylenglykolmonoalkylethern (D2), Vinylalkanoaten (D3), Allylverbindungen (D4), Vinylethern (D5), N-Vinyllactamen (D6), N-Vinylimidazolen (D7), ethylenisch ungesättigten Aromaten (D8), Schwefeldioxid (D9), ethylenisch ungesättigten Nitrilen (D10) und Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure,
- 40
- 45

die mindestens ein aromatisches Ringsystem tragen (D11).

- 5 6. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere in einpolymerisierter Form ein molares Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,6 bis 1,5 : mehr als 0 bis weniger als 0,5 : 0 bis 0,05 aufweisen.
- 10 7. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Dialkylamin (E) um Di-n-octadecylamin, Di-n-nonadecylamin oder Di-n-eicosylamin handelt.
- 15 8. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Dialkylamin (E) bezogen auf eingebaute Einheiten der Dicarbonsäure (A) im Copolymer mindestens 1,2 : 1 und bis zu 2,0 : 1 beträgt.
- 20 9. Copolymerisat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere in einpolymerisierter Form ein molares Einbauverhältnis von (A) : (B) : (C) : (D) von 1 : 0,6 bis 1,5 : 0 : 0 bis 0,05 aufweisen, mit der Maßgabe, daß die Summe aus dem statistischen Mittel der Anzahl der Kohlenstoffatome im Monomer (B) und dem statistischen Mittel der Anzahl der Kohlenstoffatome der Alkylreste im Dialkylamin (E) mindestens 30 beträgt.
- 25 10. Copolymerisat gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Dialkylamin (E) bezogen auf eingebaute Einheiten der Dicarbonsäure (A) im Copolymer bevorzugt von 1,1 : 1 bis 1,9 : 1 beträgt.
- 30 11. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von 2000 bis 20.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie).
- 35 12. Copolymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche erhältlich durch Lösungsmittelpolymerisation, Emulsionspolymerisation, Fällungspolymerisation oder Massenpolymerisation bei Polymerisationstemperaturen von 50 bis 250°C in kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Apparaturen.
- 40 13. Verwendung des Copolymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Verminderung der Kristallisation von Paraffinkristallen in Kraftstoffen.
14. Verwendung des Copolymerisates gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölen und zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Kaltfließverbesserer-Additiven enthaltenden Brennstoffölen.
15. Brennstofföl, enthaltend 10 bis 5000 Gew.-ppm mindestens eines Copolymerisats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 und zusätzlich optional weitere Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltfließverbesserern, Paraffindispersatoren, Leitfähigkeitsver-

besserern, Korrosionsschutzadditiven, Lubricity-Additiven, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummitteln, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserern, Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, Farbstoffen und Duftstoffen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F222/04 C10L1/14 C10L1/16 C08F8/32
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/10267 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]; DAVIES BRIAN WILLIAM [GB]; LEWTAS KEN) 11 May 1994 (1994-05-11) page 11, line 27 - page 12, line 12 claims -----	1-15
X	WO 2005/097953 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; CRAVEY RODNEY LEE [US]; MEAD STEPHEN L [US]) 20 October 2005 (2005-10-20) page 6, line 7 - page 7, line 9 claims -----	1-15
X	EP 0 606 055 A2 (HOECHST AG [DE]) 13 July 1994 (1994-07-13) claims; examples -----	1-15
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 July 2017	Date of mailing of the international search report 26/07/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kaumann, Edgar

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/061680

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/20056 A1 (BASF AG [DE]; BIRKHOFFER HERMANN [DE]; KNEIP MICHAEL [DE]; DANISCH PETE) 27 July 1995 (1995-07-27)	4,5
A	claims	1-3,6-15

A	EP 1 857 528 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 21 November 2007 (2007-11-21)	1-15
	claims	

A	WO 2015/113681 A1 (BASF SE [DE]) 6 August 2015 (2015-08-06)	1-15
	claims; examples	

A	WO 96/06902 A1 (BASF AG [DE]; DRALLE VOSS GABRIELE [DE]; OPPENLAENDER KNUT [DE]; WENDE) 7 March 1996 (1996-03-07)	1-15
	page 4, line 18 - line 32 claims	

A	US 4 511 369 A (DENIS JACQUES [FR] ET AL) 16 April 1985 (1985-04-16)	1-15
	claims	

A	US 4 992 080 A (LE HANH T [US]) 12 February 1991 (1991-02-12)	1-15
	claims; examples	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/061680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9410267	A1	11-05-1994	AT 140474 T 15-08-1996
			AU 674179 B2 12-12-1996
			BR 9307307 A 01-06-1999
			CA 2146542 A1 11-05-1994
			DE 69303722 D1 22-08-1996
			DE 69303722 T2 28-11-1996
			EP 0665873 A1 09-08-1995
			FI 951965 A 25-04-1995
			JP 3662924 B2 22-06-2005
			JP H08502539 A 19-03-1996
			NO 951552 A 24-04-1995
			RU 2129587 C1 27-04-1999
			US 5743923 A 28-04-1998
			WO 9410267 A1 11-05-1994
ZA 9307916 B 01-06-1994			
WO 2005097953	A1	20-10-2005	AU 2005231958 A1 20-10-2005
			CA 2562255 A1 20-10-2005
			CN 1965064 A 16-05-2007
			GB 2429210 A 21-02-2007
			RU 2377278 C2 27-12-2009
			US 2007161519 A1 12-07-2007
			US 2007173419 A1 26-07-2007
			US 2013219775 A1 29-08-2013
WO 2005097953 A1 20-10-2005			
EP 0606055	A2	13-07-1994	AT 158314 T 15-10-1997
			CA 2112855 A1 07-07-1994
			DE 59404053 D1 23-10-1997
			DK 0606055 T3 14-04-1998
			EP 0606055 A2 13-07-1994
			ES 2110124 T3 01-02-1998
			FI 940033 A 07-07-1994
			JP 3605130 B2 22-12-2004
			JP H06279551 A 04-10-1994
			NO 940040 A 07-07-1994
			SG 83642 A1 16-10-2001
			US 5391632 A 21-02-1995
WO 9520056	A1	27-07-1995	AT 173511 T 15-12-1998
			AU 684336 B2 11-12-1997
			BR 9506578 A 18-11-1997
			CA 2181740 A1 27-07-1995
			CN 1141653 A 29-01-1997
			DE 4402029 A1 27-07-1995
			DE 59504263 D1 24-12-1998
			EP 0741800 A1 13-11-1996
			ES 2123954 T3 16-01-1999
			JP H09507691 A 05-08-1997
			US 5914442 A 22-06-1999
			WO 9520056 A1 27-07-1995
			EP 1857528
DE 102006022720 A1 22-11-2007			
EP 1857528 A1 21-11-2007			
JP 2007308701 A 29-11-2007			
KR 20070111365 A 21-11-2007			
US 2007270318 A1 22-11-2007			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/061680

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 2015113681	A1	06-08-2015	CN 106133007 A
			EP 3099720 A1
			KR 20160114686 A
			US 2017130153 A1
			WO 2015113681 A1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
WO 9606902	A1	07-03-1996	AT 199164 T
			DE 4430294 A1
			DK 0777712 T3
			EP 0777712 A1
			ES 2154345 T3
			US 5766273 A
			WO 9606902 A1
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 4511369	A	16-04-1985	CA 1217597 A
			DE 3372868 D1
			EP 0112195 A1
			FR 2535723 A1
			JP H0643454 B2
			JP S59100103 A
			US 4511369 A
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 4992080	A	12-02-1991	NONE
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F222/04 C10L1/14 C10L1/16 C08F8/32 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/10267 A1 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]; DAVIES BRIAN WILLIAM [GB]; LEWTAS KEN) 11. Mai 1994 (1994-05-11) Seite 11, Zeile 27 - Seite 12, Zeile 12 Ansprüche -----	1-15
X	WO 2005/097953 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; CRAVEY RODNEY LEE [US]; MEAD STEPHEN L [US]) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) Seite 6, Zeile 7 - Seite 7, Zeile 9 Ansprüche -----	1-15
X	EP 0 606 055 A2 (HOECHST AG [DE]) 13. Juli 1994 (1994-07-13) Ansprüche; Beispiele ----- -/--	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
19. Juli 2017	26/07/2017	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kaumann, Edgar	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95/20056 A1 (BASF AG [DE]; BIRKHOFFER HERMANN [DE]; KNEIP MICHAEL [DE]; DANISCH PETE) 27. Juli 1995 (1995-07-27)	4,5
A	Ansprüche	1-3,6-15
A	EP 1 857 528 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 21. November 2007 (2007-11-21)	1-15
A	WO 2015/113681 A1 (BASF SE [DE]) 6. August 2015 (2015-08-06)	1-15
A	Ansprüche; Beispiele	
A	WO 96/06902 A1 (BASF AG [DE]; DRALLE VOSS GABRIELE [DE]; OPPENLAENDER KNUT [DE]; WENDE) 7. März 1996 (1996-03-07)	1-15
A	Seite 4, Zeile 18 - Zeile 32 Ansprüche	
A	US 4 511 369 A (DENIS JACQUES [FR] ET AL) 16. April 1985 (1985-04-16)	1-15
A	Ansprüche	
A	US 4 992 080 A (LE HANH T [US]) 12. Februar 1991 (1991-02-12)	1-15
	Ansprüche; Beispiele	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/061680

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
WO 9410267	A1	11-05-1994	AT 140474 T 15-08-1996			
			AU 674179 B2 12-12-1996			
			BR 9307307 A 01-06-1999			
			CA 2146542 A1 11-05-1994			
			DE 69303722 D1 22-08-1996			
			DE 69303722 T2 28-11-1996			
			EP 0665873 A1 09-08-1995			
			FI 951965 A 25-04-1995			
			JP 3662924 B2 22-06-2005			
			JP H08502539 A 19-03-1996			
			NO 951552 A 24-04-1995			
			RU 2129587 C1 27-04-1999			
			US 5743923 A 28-04-1998			
			WO 9410267 A1 11-05-1994			
			ZA 9307916 B 01-06-1994			
WO 2005097953	A1	20-10-2005	AU 2005231958 A1 20-10-2005			
			CA 2562255 A1 20-10-2005			
			CN 1965064 A 16-05-2007			
			GB 2429210 A 21-02-2007			
			RU 2377278 C2 27-12-2009			
			US 2007161519 A1 12-07-2007			
			US 2007173419 A1 26-07-2007			
			US 2013219775 A1 29-08-2013			
WO 2005097953 A1 20-10-2005						
EP 0606055	A2	13-07-1994	AT 158314 T 15-10-1997			
			CA 2112855 A1 07-07-1994			
			DE 59404053 D1 23-10-1997			
			DK 0606055 T3 14-04-1998			
			EP 0606055 A2 13-07-1994			
			ES 2110124 T3 01-02-1998			
			FI 940033 A 07-07-1994			
			JP 3605130 B2 22-12-2004			
			JP H06279551 A 04-10-1994			
			NO 940040 A 07-07-1994			
			SG 83642 A1 16-10-2001			
			US 5391632 A 21-02-1995			
WO 9520056	A1	27-07-1995	AT 173511 T 15-12-1998			
			AU 684336 B2 11-12-1997			
			BR 9506578 A 18-11-1997			
			CA 2181740 A1 27-07-1995			
			CN 1141653 A 29-01-1997			
			DE 4402029 A1 27-07-1995			
			DE 59504263 D1 24-12-1998			
			EP 0741800 A1 13-11-1996			
			ES 2123954 T3 16-01-1999			
			JP H09507691 A 05-08-1997			
			US 5914442 A 22-06-1999			
			WO 9520056 A1 27-07-1995			
			EP 1857528	A1	21-11-2007	CA 2588553 A1 16-11-2007
						DE 102006022720 A1 22-11-2007
EP 1857528 A1 21-11-2007						
JP 2007308701 A 29-11-2007						
KR 20070111365 A 21-11-2007						
US 2007270318 A1 22-11-2007						

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/061680

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
<hr/>			
WO 2015113681	A1	06-08-2015	CN 106133007 A
			EP 3099720 A1
			KR 20160114686 A
			US 2017130153 A1
			WO 2015113681 A1
			16-11-2016
			07-12-2016
			05-10-2016
			11-05-2017
			06-08-2015
<hr/>			
WO 9606902	A1	07-03-1996	AT 199164 T
			DE 4430294 A1
			DK 0777712 T3
			EP 0777712 A1
			ES 2154345 T3
			US 5766273 A
			WO 9606902 A1
			15-02-2001
			29-02-1996
			19-03-2001
			11-06-1997
			01-04-2001
			16-06-1998
			07-03-1996
<hr/>			
US 4511369	A	16-04-1985	CA 1217597 A
			DE 3372868 D1
			EP 0112195 A1
			FR 2535723 A1
			JP H0643454 B2
			JP S59100103 A
			US 4511369 A
			03-02-1987
			10-09-1987
			27-06-1984
			11-05-1984
			08-06-1994
			09-06-1984
			16-04-1985
<hr/>			
US 4992080	A	12-02-1991	KEINE
<hr/>			