



(10) **DE 103 57 878 C5** 2013.07.25

(12)

## Geänderte Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 57 878.1**

(22) Anmeldetag: **11.12.2003**

(43) Offenlegungstag: **28.07.2005**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **29.05.2008**

(45) Veröffentlichungstag  
der geänderten Patentschrift: **25.07.2013**

(51) Int Cl.: **C10L 1/192** (2006.01)  
**C10M 145/02** (2006.01)

Patent nach Einspruchsverfahren beschränkt aufrechterhalten

(73) Patentinhaber:

**Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929,  
Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:

**Krull, Matthias, Dr., 55296, Harxheim, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

EP	0 308 176	A1
EP	0 356 256	A2
EP	1 134 273	A2
EP	1 134 274	A2
WO	93/ 14 178	A1
WO	94/ 00 515	A1
WO	94/ 10 267	A1

(54) Bezeichnung: **Brennstofföle aus Mitteldestillaten und Ölen pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit verbesserten Kälteeigenschaften**

(57) Hauptanspruch: Brennstoffölszusammensetzung F),  
enthaltend

F1) ein Brennstofföl mineralischen Ursprungs und

F2) mehr als 2 bis 35 Vol.-% eines Brennstofföls pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, welches einen oder mehrere Ester aus Monocarbonsäure mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthält, wobei mehr als 7 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthalten sind, und

als Kälteadditiv im Gewichtsverhältnis A):B) = 10:1 bis 1:10 die Bestandteile

A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8–21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und

B) mindestens ein Kammpolymer enthaltend Struktureinheiten mit C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylresten, wobei die Struktureinheiten ausgewählt sind aus C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylvinylestern, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylvinylethern, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl

(meth)acrylamiden, C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylallylethern und C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Diketenen,  
wobei die Summe R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten der Monomere B) 11,0 bis 14,0 beträgt, worin

m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, ... m<sub>g</sub> die Molenbrüche der oben genannten Monomere B) im Polymer sind, wobei die Summe der Molenbrüche m<sub>1</sub> bis m<sub>g</sub> = 1 ist,

w<sub>1i</sub>, w<sub>1j</sub>, ... w<sub>2i</sub>, w<sub>2j</sub>, ... w<sub>gp</sub> die Gewichtsanteile der einzelnen Kettenlängen i, j, ... p der Alkylreste der verschiedenen Monomeren B) 1 bis g sind, und

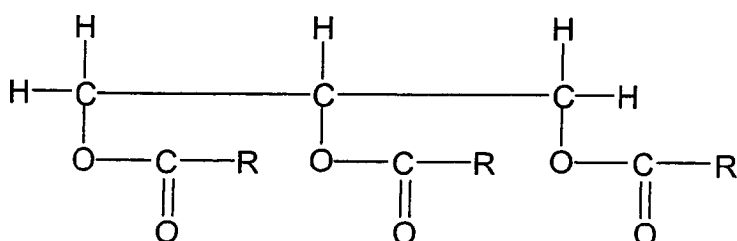
n<sub>1i</sub>, n<sub>1j</sub>, ... n<sub>2i</sub>, n<sub>2j</sub>, ... n<sub>gp</sub> die Kettenlängen der Alkylreste i, j, ... p der Monomere B) 1 bis g sind.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft mineralische Brennstofföle, enthaltend Bestandteile pflanzlichen oder tierischen Ursprungs mit verbesserten Kälteeigenschaften sowie die Verwendung eines Additivs als Kaltfließverbesserer für derartige Brennstofföle.

**[0002]** Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die Umwelt beeinträchtigenden Konsequenzen des Verbrauchs fossiler und mineralischer Brennstoffe steigt das Interesse an alternativen, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Energiequellen (Biokraftstoffe). Dazu gehören insbesondere native Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Dies sind in der Regel Triglyceride von Fettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen, die einen den herkömmlichen Brennstoffen vergleichbaren Heizwert haben, aber gleichzeitig als weniger schädlich für die Umwelt angesehen werden. Biokraftstoffe, d. h. von tierischem oder pflanzlichem Material abgeleitete Kraftstoffe werden aus erneuerbaren Quellen erhalten und erzeugen bei der Verbrennung somit nur soviel  $\text{CO}_2$ , wie vorher in Biomasse umgewandelt wurde. Es ist berichtet worden, dass bei der Verbrennung weniger Kohlendioxid als durch äquivalente Mengen an Erdöldestillatbrennstoff, z. B. Dieselkraftstoff, gebildet wird und dass sehr wenig Schwefeldioxid gebildet wird. Zudem sind sie biologisch abbaubar.

**[0003]** Aus tierischem oder pflanzlichem Material erhaltene Öle sind hauptsächlich Stoffwechselprodukte, die Triglyceride von Monocarbonsäuren umfassen, z. B. von Säuren mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, und der Formel



entsprechen, in der R ein aliphatischer Rest mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, der gesättigt oder ungesättigt sein kann.

**[0004]** Im allgemeinen enthalten solche Öle Glyceride von einer Reihe von Säuren, deren Anzahl und Sorte mit der Quelle des Öls variiert, und sie können zusätzlich Phosphoglyceride enthalten. Solche Öle können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren erhalten werden.

**[0005]** Auf Grund der teilweise unbefriedigenden physikalischen Eigenschaften der Triglyceride ist die Technik dazu übergegangen, die natürlich vorkommenden Triglyceride in Fettsäureester niederer Alkohole wie Methanol oder Ethanol zu überführen.

**[0006]** Als Hindernis bei der Verwendung von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole als Dieselkraftstoffersatz alleine haben sich deren Verhalten gegenüber Motorteilen wie insbesondere verschiedenen Dichtungsmaterialien erwiesen, die immer wieder zu Ausfällen der mit diesen aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellten Kraftstoffe betriebenen Motoren führen. Zur Umgehung dieser Probleme wird ein Einsatz dieser auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Öle als Beimischung zu konventionellen Mitteldestillaten bevorzugt.

**[0007]** Des weiteren hat sich bei der Verwendung von Triglyceriden wie auch von Fettsäureestern niederer einwertiger Alkohole als Dieselkraftstoffersatz alleine oder im Gemisch mit Dieselkraftstoff das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen als Hindernis erwiesen. Ursache dafür sind insbesondere ihr Gehalt an Estern gesättigter Fettsäuren sowie die hohe Einheitlichkeit (weniger als 10 Hauptkomponenten) dieser Öle im Vergleich zu Mineralölmitteldestillaten. So weist z. B. Rapsölsäuremethylester (RME) einen Cold Filter Plugging Point (CFPP) von  $-14^{\circ}\text{C}$ , Sojaölsäuremethylester einen CFPP von  $-5^{\circ}\text{C}$  und Tierfett einen CFPP von  $+9^{\circ}\text{C}$  auf. Mit den Additiven des Standes der Technik ist es bisher oftmals nicht möglich, auf Basis dieser Ester bzw. diese Ester enthaltendem Mineraldiesel einen für die Verwendung als Winterdiesel in Mitteleuropa geforderten CFPP-Wert von  $-20^{\circ}\text{C}$  sowie für spezielle Anwendungen von  $-22^{\circ}\text{C}$  und darunter sicher einzustellen. Verschärft wird dieses Problem beim Einsatz von Ölen, die größere Mengen der ebenfalls gut zugänglichen Öle von Sonnenblumen und Soja enthalten.

**[0008]** EP-B-0 665 873 offenbart eine Brennstoffölzusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a) ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein Kammpoly-

mer oder (c) eine polare Stickstoffverbindung oder (d) eine Verbindung, in der mindestens eine im wesentlichen lineare Alkylgruppe mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen mit einem nicht polymeren organischen Rest verbunden ist, um mindestens eine lineare Kette von Atomen zu liefern, die die Kohlenstoffatome der Alkylgruppen und ein oder mehrere nicht endständige Sauerstoffatome einschließt, oder (e) eine oder mehrere der Komponenten (a), (b), (c) und (d) umfasst.

**[0009]** EP-B-0 629 231 offenbart eine Zusammensetzung, die einen größeren Anteil Öl, das im wesentlichen aus Alkylestern von Fettsäuren besteht, die sich von pflanzlichen oder tierischen Ölen oder beiden ableiten, gemischt mit einem geringen Anteil Mineralölkaltfließverbesserer umfasst, der ein oder mehrere der folgenden:

- (I) Kammpolymer, das Copolymer von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure und einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, wobei das Copolymer verestert sein kann, oder Polymer oder Copolymer von  $\alpha$ -Olefin, oder Fumarat- oder Itaconatpolymer oder -copolymer ist,
- (II) Polyoxyalkylen-ester, -ester/ether oder eine Mischung derselben,
- (III) Ethylen/ungesättigter Ester-Copolymer,
- (IV) polarer, organischer, stickstoffhaltiger Paraffinkristallwachstumshemmstoff,
- (V) Kohlenwasserstoffpolymer,
- (VI) Schwefelcarboxyverbindungen und
- (VII) mit Kohlenwasserstoffresten versehenes aromatisches Stockpunktsenkungsmittel

umfasst, mit der Maßgabe, dass die Zusammensetzung keine Mischungen von polymeren Estern oder Copolymeren von Estern von Acryl- und/oder Methacrylsäure umfasst, die von Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind.

**[0010]** EP-B-0 543 356 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen mit verbessertem Tieftemperaturverhalten zum Einsatz als Kraftstoffe oder Schmiermittel, ausgehend von den Estern der aus natürlichen Vorkommen erhaltenen langkettigen Fettsäuren mit einwertigen  $C_1$ - $C_6$ -Alkoholen (FAE) dadurch gekennzeichnet, dass man

- a) an sich bekannte, zur Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens von Mineralölen verwendete Additive PPD ("Pour Point Depressant") in Mengen von 0,0001 bis 10 Gew.-% bezogen auf die langkettigen. Fettsäureester FAE zusetzt und
- b) auf eine Temperatur unterhalb des Cold Filter Plugging Point der nicht-additivierten, langkettigen Fettsäureester FAE abkühlt und
- c) die entstehenden Niederschläge (FAN) abtrennt.

**[0011]** DE-A-40 40 317 offenbart Mischungen von Fettsäureniedrigalkylestern mit verbesserter Kältestabilität enthaltend

- a) 58 bis 95 Gew.-% mindestens eines Esters im Iodzahlbereich 50 bis 150, der sich von Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und niederen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ableitet,
- b) 4 bis 40 Gew.-% mindestens eines Esters von Fettsäuren mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen und niederen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
- c) 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines polymeren Esters.

**[0012]** EP-B-0 153 176 offenbart die Verwendung von Polymeren auf Basis ungesättigter  $C_4$ - $C_8$ -Dicarbonsäure-di-Alkylester mit mittleren Alkylkettenlängen von 12 bis 14 als Kaltfließverbesserer für bestimmte Erdöldestillatbrennstofföle. Als geeignete Comonomere werden ungesättigte Ester, insbesondere Vinylacetat, aber auch  $\alpha$ -Olefine genannt.

**[0013]** EP-B-0 153 177 offenbart ein Additivkonzentrat, das eine Kombination aus

- I) einem Copolymer mit mindestens 25 Gew.-% eines n-Alkylesters einer monoethylenisch ungesättigten  $C_4$ - $C_8$ -Mono- oder Dicarbonsäure, wobei die durchschnittliche Zahl der Kohlenstoffatome in den n-Alkylresten 12-14 ist und einem anderen ungesättigten Ester oder einem Olefin enthält, mit
- II) einem anderen Niedertemperaturfließverbesserer für Destillatbrennstofföle umfasst.

**[0014]** WO-94/10267 offenbart eine Brennstoffölzusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstofföl auf Erdölbasis und ein Additiv umfasst, welches (a) ein öllösliches Ethylencopolymer oder (b) ein Kammpolymer oder (c) eine polare Stickstoffverbindung oder (d) eine Verbindung, in der mindestens eine im Wesentlichen lineare Alkylgruppe mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen mit einem nicht polymeren organischen Rest verbunden ist, um mindestens eine lineare Kette von Atomen zu liefern, die die Kohlenstoffatome der Alkylgruppen und ein oder mehrere nicht endständige Sauerstoffatome einschließt, oder (e) eine oder mehrere der Komponenten (a), (b), (c) und (d) umfasst.

**[0015]** Mit den bekannten Additiven ist es bisher oftmals nicht möglich, Fettsäureester enthaltende Mitteldestillate auf einen für die Verwendung als Winterdiesel in Mitteleuropa geforderten CFPP-Wert von  $-20^{\circ}\text{C}$  sowie für spezielle Anwendungen von  $-2^{\circ}\text{C}$  und darunter sicher einzustellen. Problematisch bei den bekannten Additiven ist darüber hinaus eine mangelnde Sedimentationsstabilität der additvierten Öle. Die unterhalb des Cloud Points ausfallenden Paraffine und Fettsäureester sedimentieren bei längerer Lagerung unterhalb des Cloud Points und führen am Boden des Lagerbehälters zur Bildung einer Phase mit schlechteren Kälteeigenschaften.

**[0016]** Es bestand somit die Aufgabe, Brennstofföle mit verbesserten Kälteeigenschaften zur Verfügung zu stellen, die Mitteldestillate und Fettsäureester enthalten, wobei deren CFPP-Werte bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und darunter liegen. Ferner soll die Sedimentation ausgefallener Paraffine und Fettsäureester bei längerer Lagerung des Brennstofföls im Bereich seines Cloud Points bzw. darunter verlangsamt oder verhindert werden.

**[0017]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Brennstofföle aus Mitteldestillaten und Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, die ein Ethylencopolymere und bestimmte Kammpolymere enthaltendes Additiv umfassen, ausgezeichnete Kälteeigenschaften zeigen.

**[0018]** Gegenstand der Erfindung ist somit eine Brennstoffölszusammensetzung F), enthaltend

F1) 89–50 Vol.-% eines Brennstofföls mineralischen Ursprungs und

F2) 11–50 Vol.-% eines Brennstofföls pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, und als Kälteadditiv die Bestandteile

A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8–21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem  $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkylrest und

B) mindestens ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen  $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens, einen über eine Estergruppierung gebundenen  $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ -Alkylrest trägt,

wobei die Summe der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten der Monomere B) 11, 0 bis 14,0 beträgt,

worin

$m_1, m_2, \dots, m_g$  die Molenbrüche der oben genannten Monomere B) im Polymer sind, wobei die Summe der Molenbrüche  $m_1$  bis  $m_g = 1$  ist,

$w_{1j}, \dots, w_{2j}, w_{2j}, \dots, w_{gp}$  die Gewichtsanteile der einzelnen Kettenlängen  $i, j, \dots, p$  der Alkylreste der verschiedenen Monomeren B) 1 bis  $g$  sind, und

$n_{1i}, n_{1j}, \dots, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{gp}$  die Kettenlängen der Alkylreste  $i, j, \dots, p$  der Monomere B) 1 bis  $g$  sind.

**[0019]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des oben definierten Additivs, enthaltend die Bestandteile A) und B), zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Brennstoffölszusammensetzungen F), enthaltend Brennstofföle mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs.

**[0020]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffölszusammensetzungen F), enthaltend Brennstofföle mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs, mit verbesserten Kälteeigenschaften, indem man der Mischung von Brennstoffölen mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs das oben definierte Additiv, enthaltend die Bestandteile A) und B), zusetzt.

**[0021]** Bevorzugte öle mineralischen Ursprungs sind Mitteldestillate. Das Mischungsverhältnis zwischen den Brennstoffölen tierischen und/oder pflanzlichen Ursprungs (die im folgenden auch als Biobrennstofföle bezeichnet werden) und Mitteldestillaten kann zwischen 1:99 und 99:1 liegen. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die 2 bis 50 Vol.-%, insbesondere 5 bis 40 Vol.-% und speziell 10 bis 30 Vol.-% Biobrennstofföle enthalten. Diesen Mischungen verleihen die erfindungsgemäßen Additive überlegene Kälteeigenschaften.

**[0022]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nimmt R Werte zwischen 11,5 und 13,5, insbesondere 12,0 bis 13,0 an.

**[0023]** Als Ethylen-Copolymere A) eignen sich solche, die 8 bis 21 Mol-% eines oder mehrerer Vinyl- und/oder (Meth)acrylester und 79 bis 92 Gew.-% Ethylen enthalten. Besonders bevorzugt sind Ethylen-Copolymere mit 10 bis 18 Mol-% und speziell 12 bis 16 Mol-% mindestens eines Vinylesters. Geeignete Vinylester leiten sich

von Fettsäuren mit linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen ab. Als Beispiele seien genannt Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinylheptanoat, Vinyloctanoat, Vinyllaurat und Vinylstearat sowie auf verzweigten Fettsäuren basierende Ester des Vinylalkohols wie Vinyl-iso-butyrat, Pivalinsäurevinylester, Vinyl-2-ethylhexanoat, iso-Nonansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester und Neoundecansäurevinylester. Als Comonomere ebenfalls geeignet sind Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, n- und iso-Butyl(meth)acrylat, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl(meth)acrylat sowie Mischungen aus zwei, drei, vier oder auch mehreren dieser Comonomere.

**[0024]** Besonders bevorzugte Terpolymerisate des 2-Ethylhexansäurevinylesters, des Neononansäurevinylesters bzw. des Neodecansäurevinylesters enthalten außer Ethylen bevorzugt 3,5 bis 20 Mol-%, insbesondere 8 bis 15 Mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 Mol-%, insbesondere 0,2 bis 5 Mol-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 Mol-%, bevorzugt zwischen 12 und 18 Mol-% liegt. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 8 bis 18 Mol-% Vinylestern noch 0, 5 bis 10 Mol-% Olefine wie Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen und/oder Norbornen.

**[0025]** Die Copolymere A haben bevorzugt Molekulargewichte, die Schmelzviskositäten bei 140°C von 20 bis 10.000 mPas insbesondere 30 bis 5.000 mPas und speziell 50 bis 1.000 mPas entsprechen. Die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9 CH<sub>3</sub>/100 CH<sub>2</sub>-Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 CH<sub>3</sub>/100 CH<sub>2</sub>-Gruppen wie beispielsweise 2,5 bis 5 CH<sub>3</sub>/100 CH<sub>2</sub>-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

**[0026]** Die Copolymere (A) sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittel polymerisation, Gasphasenpolymerisation oder Hochdruckmassepolymerisation herstellbar. Bevorzugt wird die Hochdruckmassepolymerisation bei Drucken von 50 bis 400 MPa, bevorzugt 100 bis 300 MPa und Temperaturen von 100 bis 300°C, bevorzugt 150 bis 220°C durchgeführt. In einer besonders bevorzugten Herstellungsvariante erfolgt die Polymerisation in einem Mehrzonenreaktor, wobei die Temperaturdifferenz zwischen den Peroxiddosierungen entlang des Rohrreaktors möglichst niedrig gehalten wird, d. h. < 50°C, bevorzugt < 30°C, insbesondere < 15°C. Bevorzugt differieren die Temperaturmaxima in den einzelnen Reaktionszonen dabei um weniger als 30°C, besonders bevorzugt um weniger als 20°C und speziell um weniger als 10°C.

**[0027]** Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z. B. Sauerstoff, Hydroperoxide, Peroxide und Azoverbindungen wie Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxidcarbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, 2,2'-Azo-bis(2-methylpropanonitril), 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, eingesetzt.

**[0028]** Die Hochdruckmassepolymerisation wird in bekannten Hochdruckreaktoren, z. B. Autoklaven oder Rohrreaktoren, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt, besonders bewährt haben sich Rohrreaktoren. Lösungsmittel wie aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, Benzol oder Toluol, können im Reaktionsgemisch enthalten sein. Bevorzugt ist die im wesentlichen lösungsmittelfreie Arbeitsweise. In einer bevorzugten Ausführungsform der Polymerisation wird das Gemisch aus den Monomeren, dem Initiator und, sofern eingesetzt, dem Moderator, einem Rohrreaktor über den Reaktoreingang sowie über einen oder mehrere Seitenäste zugeführt. Bevorzugte Moderatoren sind beispielsweise Wasserstoff, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan oder Propen, Aldehyde wie beispielsweise Propionaldehyd, n-Butyraldehyd oder iso-Butyraldehyd, Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und Alkohole wie beispielsweise Butanol. Die Comonomeren wie auch die Moderatoren können dabei sowohl gemeinsam mit Ethylen als auch getrennt über Seitenströme in den Reaktor dosiert werden. Hierbei können die Monomerenströme unterschiedlich zusammengesetzt sein (EP-A-0 271 738 und EP-A-0 922 716).

**[0029]** Als geeignete Co- bzw. Terpolymere sind beispielsweise zu nennen: Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 10–40 Gew.-% Vinylacetat und 60–90 Gew.-% Ethylen;  
die aus DE-A-34 43 475 bekannten Ethylen-Vinylacetat-Hexen-Terpolymere;  
die in EP-B-0 203 554 beschriebenen Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymere;

die aus EP-B-0 254 284 bekannte Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer;  
 die in EP-B-0 405 270 offenbarten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-N-Vinylpyrrolidon-Terpolymerisat;  
 die in EP-B-0 463 518 beschriebenen Ethylen/Vinylacetat/iso-Butylvinylether-Terpolymere;  
 die aus EP-B-0 493 769 bekannten Ethylen/Vinylacetat/Neononsäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10–35 Gew.-% Vinylacetat und 1–25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;  
 die in EP-0 778 875 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, einem ersten Vinylester mit bis zu 4 C-Atomen und einem zweiten Vinylester, der sich von einer verzweigten Carbonsäure mit bis zu 7 C-Atomen oder einer verzweigten aber nicht tertiären Carbonsäure mit 8 bis 15 C-Atomen ableitet;  
 die in DE-A-196 20 118 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1;  
 die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren und Bicyclo[2.2.1]hept-2-en;  
 die in EP-A-0 926 168 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen und wenigstens einem olefinisch ungesättigten Comonomer, das eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthält.

**[0030]** Bevorzugt werden Mischungen gleicher oder verschiedener Ethylencopolymere eingesetzt. Besonders bevorzugt unterscheiden sich die den Mischungen zu Grunde liegenden Polymere in mindestens einem Charakteristikum. Beispielsweise können sie unterschiedliche Comonomere enthalten, unterschiedliche Comonomergehalte, Molekulargewichte und/oder Verzweigungsgrade aufweisen. Das Mischungsverhältnis der verschiedenen Ethylencopolymere liegt dabei bevorzugt zwischen 20:1 und 1:20, bevorzugt 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:5.

**[0031]** Die Copolymere B leiten sich von Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten, Alkylacrylamiden, Alkylmethacrylamiden, Alkylvinylestern, Alkylvinylethern, Alkylallylethern sowie Alkyldiketenen mit 8 bis 16 C-Atomen im Alkylrest ab. Diese Comonomere werden im folgenden als Comonomere B1) bezeichnet.

**[0032]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Copolymeren, die Bestandteil B ausmachen, um solche, welche Comonomere enthalten, die von Estern, Amiden und/oder Imiden ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Alkoholen bzw. Aminen abgeleitet sind, worin die Alkohole bzw. Amine Alkylreste mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen tragen.

**[0033]** Gegebenenfalls können die Copolymere B) auch Comonomere 62) enthalten, welche i) Ester, Amide und/oder Imide aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen und Alkoholen bzw. Aminen mit 8 bis 16 C-Atomen in den Alkylresten und/oder ii) C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Olefine sind.

**[0034]** Die Alkylreste der Comonomere B1 und B2 sind bevorzugt linear, können aber auch untergeordnete Mengen an verzweigten Isomeren von bis zu 30 Mol-%, bevorzugt bis zu 20 Mol-% und insbesondere 2 bis 5 Mol-% enthalten.

**[0035]** Bevorzugt beträgt der Anteil der Comonomere B1) und gegebenenfalls B2) im Polymer mehr als 50 Mol-%, insbesondere mehr als 70 Mol-% und speziell mindestens 80 Mol-% wie beispielsweise 90 bis 95 Mol-%. Der Anteil der Monomere B2), sofern anwesend, liegt bevorzugt bei weniger als 80 Mol-%, insbesondere weniger als 50 Mol-% und speziell bei weniger als 20 Mol-% wie beispielsweise bei 2 bis 10 Mol-% der Gesamtmenge der Monomere B1) und B2). Besonders bevorzugt bestehen die Polymere B) nur aus den Monomeren B1) und gegebenenfalls B2), die sich dann zu 100 Mol-% addieren.

**[0036]** Bevorzugte Monomere der Copolymere B) sind Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol und deren Mischungen. Bevorzugte Monomere sind weiterhin Amide und gegebenenfalls Imide dieser Säuren mit Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen.

**[0037]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere, welche Ester und/oder Ether aus ethylenisch ungesättigten Alkoholen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, und Carbonsäuren bzw. Alkoholen, welche Alkylreste mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen tragen, sind.

**[0038]** Solche bevorzugten Monomere der Copolymere B) sind beispielsweise Ester des Vinylalkohols mit Octansäure, 2-Ethylhexansäure, Nonansäure, Neononansäure, Decansäure, Neodecansäure, Undecansäure, Neoundecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure und deren Mischungen.

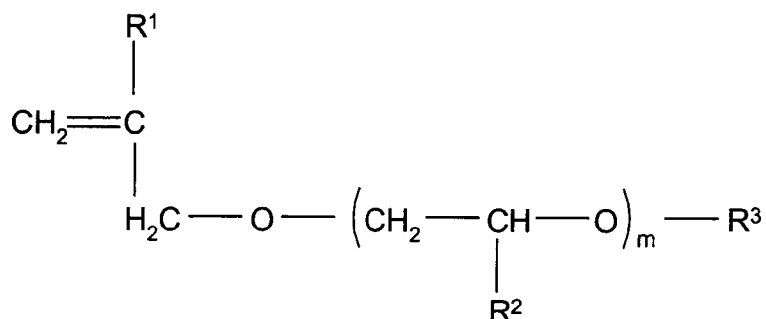
**[0039]** Weitere bevorzugte Monomere der Copolymere B) sind beispielsweise Ether des Allyl- und insbesondere des Vinylalkohols mit Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol und deren Mischungen.

**[0040]** Als Comonomere B2 sind ebenfalls Olefine mit 10-20 C-Atomen, bevorzugt mit 12-18 C-Atomen und insbesondere mit 10-16 C-Atomen geeignet. Hier bei handelt sich bevorzugt um lineare  $\alpha$ -Olefine mit endständiger Doppelbindung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um verzweigte Olefine wie insbesondere Oligomere des Isobutylens und des Propylens mit 10 bis 20 C-Atomen.

**[0041]** Unter Seitenkettenlänge von Olefinen wird hier der vom Polymerrückgrat abgehende Alkylrest verstanden, also die Kettenlänge des monomeren Olefins abzüglich der beiden olefinisch gebundenen C-Atome. Bei Olefinen mit nicht endständigen Doppelbindungen wie z. B. Olefinen mit Vinylidengruppierung ist entsprechend die Gesamtkettenlänge des Olefins abzüglich der ins Polymerrückgrat übergehenden Doppelbindung zu berücksichtigen.

**[0042]** Weitere Monomere wie Alkyl(meth)acrylate, Alkylvinylester, Alkylvinylether mit 1 bis 5 C-Atomen im Alkylrest sowie ethylenisch ungesättigte freie Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie funktionelle Gruppen wie beispielsweise -OH, -SH, -N-, -CN tragende Monomere können in untergeordneten Mengen von bis zu 20 Mol-%, bevorzugt < 10 Mol-%, speziell < 5 Mol-% ebenfalls in den Copolymeren B anwesend sein. In untergeordneten Mengen von bis zu 20 Mol-%, bevorzugt < 10 Mol-%, speziell < 5 Mol-% können auch weitere Comonomere enthalten sein, die mit den genannten Monomeren copolymerisierbar sind, wie z. B. Allylpolyglykolether, Vinylaromaten und höhermolekulare Olefine wie Poly(isobutylen).

**[0043]** Allylpolyglykolether entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder Methyl,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

m eine Zahl von 1 bis 100,

R<sup>3</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl oder -C(O)-R<sup>4</sup>,

R<sup>4</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl, bedeuten.

**[0044]** Alle nicht unter die oben angegebenen Definitionen von B1) und/oder B2) fallenden Comonomere werden bei der Berechnung des Faktors R nicht berücksichtigt.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen Polymere können durch direkte Polymerisation aus den genannten Monomeren in bekannten Polymerisationsverfahren wie Masse-, Lösungs-, Emulsion-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation hergestellt werden.

**[0046]** Des gleichen können sie durch Derivatisierung eines z. B. Säure- oder Hydroxylgruppen tragenden Basispolymers mit entsprechenden Fettsäuren, Fettalkoholen oder Fettaminen mit 8 bis 16 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Die Veresterungen, Veretherungen, Amidierungen und/oder Imidierungen erfolgen nach bekannten Kondensationsverfahren. Dabei kann die Derivatisierung vollständig oder partiell sein. Partiiell

veresterte oder amidierte, säurebasierende Polymere haben (lösemittelfrei) bevorzugt Säurezahlen von 60–140 mg KOH/g und insbesondere von 80–120 mg KOH/g. Copolymere mit Säurezahlen von weniger als 80, speziell weniger als 60 mg KOH/g werden als vollständig derivatisiert betrachtet. Partiiell veresterte oder veretherter Hydroxylgruppen tragende Polymere haben OH-Zahlen von 40 bis 200 mg KOH/g, bevorzugt 60 bis 150 mg KOH/g; Copolymere mit Hydroxylzahlen von weniger als 60 und insbesondere weniger als 40 mg KOH/g werden als vollständig derivatisiert betrachtet. Besonders bevorzugt sind partiell derivatisierte Polymere.

**[0047]** Für die Derivatisierung mit Fettalkoholen und/oder Aminen zu Estern und/oder Amiden geeignete Säuregruppen tragende Polymere sind Homo- und Copolymere ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure bzw. deren reaktive Äquivalente wie niedere Ester oder Anhydride wie beispielsweise Methacrylsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid untereinander wie auch mit weiteren mit diesen Säuren copolymerisierbaren Monomeren. Geeignete Beispiele sind Poly(acrylsäure), Poly(methacrylsäure), Poly(maleinsäure), Poly(maleinsäureanhydrid), Poly(acrylsäure co-maleinsäure).

**[0048]** Geeignete Fettalkohole und Fettamine sind insbesondere linear, sie können jedoch auch untergeordnete Mengen, z. B. bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und speziell bis zu 10 Gew.-% verzweigte Alkylreste enthalten. Die Verzweigungen befinden sich bevorzugt in 1- oder 2-Position. Kürzer- wie auch längerkettige Fettalkohole bzw. Fettamine können eingesetzt werden, doch liegt ihr Anteil bevorzugt unter 20 Mol-% und speziell unter 10 Mol-% wie beispielsweise zwischen 1 und 5 Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Amine.

**[0049]** Besonders bevorzugte Fettalkohole sind Octanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol und Hexadecanol.

**[0050]** Geeignete Amine sind primäre und sekundäre Amine mit einem oder zwei C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylresten. Sie können eine, zwei oder drei Aminogruppen tragen, die über Alkylreste mit zwei oder drei C-Atomen verknüpft sind. Bevorzugt sind Monoamine. Besonders bevorzugt als primäre Amine sind Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen. Bevorzugte sekundäre Amine sind Dioctylamin, Dinonylamin, Didodecylamin, Ditetradecylamin, Dihexadecylamin, sowie Amine mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen wie beispielsweise N-Octyl-N-decylamin, N-Decyl-N-dodecylamin, N-Decyl-N-tetradecylamin, N-Decyl-N-hexadecylamin, N-Dodecyl-N-tetradecylamin, N-Dodecyl-N-hexadecylamin, N-Tetradecyl-N-hexadecylamin. Auch sekundäre Amine, die neben einem C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest kürzere Seitenketten mit 1 bis 5 C-Atomen wie beispielsweise Methyl- oder Ethylgruppen tragen, sind erfindungsgemäß geeignet. Bei sekundären Aminen wird für die Berechnung des Q-Faktors als Alkylkettenlänge n der Mittelwert der Alkylkettenlängen von C<sub>8</sub> bis C<sub>16</sub> berücksichtigt. Kürzere wie längere Alkylreste, sofern anwesend, werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da sie nicht zur Wirksamkeit der Additive beitragen. Daher liegt der Anteil kürzerer und längerer Alkylketten bevorzugt unter 20 Mol-%, bevorzugt unter 10 Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetztem Amin. Besonders bevorzugt sind von primären Monoaminen abgeleitete Amide und Imide.

**[0051]** Für die Derivatisierung mit Fettsäuren und/oder Fettalkoholen zu Estern und/oder Ethern besonders geeignete Hydroxylgruppen tragende Polymere sind Homo- und Copolymere Hydroxylgruppen tragender Monomere wie Vinylalkohol, Allylalkohol oder auch Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Geeignete Fettsäuren haben 8 bis 16 Kohlenstoffatome im Alkylrest. Der Alkylrest ist im wesentlichen linear, kann aber auch untergeordnete Mengen, z. B. bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und speziell bis zu 10 Gew.-% an verzweigten Isomeren enthalten. Besonders geeignet sind Nonansäure, Decansäure, Undecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, Tetradecansäure, Pentadecansäure, Hexadecansäure, Heptadecansäure und Octadecansäure und Nonadecansäure sowie deren Mischungen.

**[0052]** Durch Einsatz von Mischungen verschiedener Fettsäuren, Alkohole und/oder Amine bei der Veresterung, Veretherung, Amidierung bzw. Imidierung kann die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Additive weiter auf spezielle Fettsäureesterzusammensetzungen angepasst werden.

**[0053]** Die Molekulargewichte der erfindungsgemäßen Copolymere B liegen zwischen 1.000 und 100.000, insbesondere zwischen 2.000 und 50.000 und insbesondere zwischen 2.500 und 25.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeations-chromatographie (GPC) gegen Poly(styrol). Erfindungsgemäße Copolymere B müssen in praxisrelevanten Dosismengen öllöslich sein, das heißt sie müssen sich in dem zu additivierenden Öl bei 50°C rückstandsfrei lösen.



**[0054]** In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen der erfindungsgemäßen Copolymere B eingesetzt, mit der Maßgabe, dass der Mittelwert der R-Werte der Mischungskomponenten wiederum Werte von 11,0 bis 14,0, bevorzugt von 11,5 bis 13,5 und insbesondere Werte von 12,0 bis 13,0 annimmt.

**[0055]** Das Mischungsverhältnis der erfindungsgemäßen Additive A und B beträgt (in Gewichtsteilen) 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 10:1 bis 1:10, insbesondere 5:1 bis 1:2.

**[0056]** Die erfindungsgemäßen Additive werden Ölen in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 1 Gew.-% und speziell 0,01 bis 0,5 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst bzw. dispergiert in Lösemitteln, wie z. B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z. B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan, Benzinfraktionen, Kerosin, Naphtha, Diesel, Heizöl, Isoparaffine oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol-, ®Isopar- und ®Shellsol D-Typen eingesetzt werden. Bevorzugt sind sie in Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs auf Basis von Fettsäurealkylestern gelöst. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Additive 1–80%, speziell 10–70%, insbesondere 25–60% Lösemittel.

**[0057]** In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Brennstofföl F2, das häufig auch als „Biodiesel“, „Biobrennstoff“ oder „Biokraftstoff“ bezeichnet wird, um Fettsäurealkylester aus Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen. Gewöhnlich enthält ein größerer Teil der Fettsäuren ein, zwei oder drei Doppelbindungen.

**[0058]** Beispiele für Öle F2, die sich von tierischem oder pflanzlichem Material ableiten, und die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind Rapsöl, Korianderöl, Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Sonnenblumenöl, Ricinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Maisöl, Mandelöl, Palmkernöl, Kokosnussöl, Senfsamenöl, Rindertalg, Knochenöl, Fischöle und gebrauchte Speiseöle. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich von Weizen, Jute, Sesam, Scheabaaumnuß, Arachisöl und Leinöl ableiten. Die auch als Biodiesel bezeichneten Fettsäurealkylester können aus diesen Ölen nach im Stand der Technik bekannten Verfahren abgeleitet werden. Rapsöl, das eine Mischung von mit Glycerin partiell veresterten Fettsäuren ist, ist bevorzugt, da es in großen Mengen erhältlich ist und in einfacher Weise durch Auspressen von Rapsamen erhältlich ist. Des weiteren sind die ebenfalls weit verbreiteten Öle von Sonnenblumen und Soja sowie deren Mischungen mit Rapsöl bevorzugt.

**[0059]** Besonders geeignet als Biokraftstoffe F2) sind niedrige Alkylester von Fettsäuren. Hier kommen beispielsweise handelsübliche Mischungen der Ethyl-, Propyl-, Butyl- und insbesondere Methylester von Fettsäuren mit 14 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise von Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitolsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure in Betracht, die bevorzugt eine Todzahl von 50 bis 150, insbesondere 90 bis 125 haben. Mischungen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften sind solche, die hauptsächlich, d. h. zu mindestens 50 Gew.-%, Methylester von Fettsäuren mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen und 1, 2 oder 3 Doppelbindungen enthalten. Die bevorzugten niedrigeren Alkylester von Fettsäuren sind die Methylester von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Erucasäure.

**[0060]** Handelsübliche Mischungen der genannten Art werden beispielsweise durch Spaltung und Veresterung bzw. durch Umesterung von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen mit niedrigen aliphatischen Alkoholen erhalten. Des gleichen sind auch gebrauchte Speiseöle als Ausgangsprodukte geeignet. Zur Herstellung von niedrigeren Alkylestern von Fettsäuren ist es vorteilhaft, von Fetten und Ölen mit hoher Todzahl auszugehen, wie beispielsweise Sonnenblumenöl, Rapsöl, Korianderöl, Castoröl (Ricinusöl), Sojaöl, Baumwollsaamenöl, Erdnussöl oder Rindertalg. Niedrigere Alkylester von Fettsäuren auf Basis einer neuen Rapsölsorte, deren Fettsäurekomponente zu mehr als 80 Gew.-% von ungesättigten Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, sind bevorzugt.

**[0061]** Somit ist ein Biokraftstoff ein Öl, das aus pflanzlichem oder tierischem Material oder beidem erhalten wird oder ein Derivat derselben, welches als Kraftstoff und insbesondere als Diesel oder Heizöl verwendet werden kann. Obwohl viele der obigen Öle als Biokraftstoffe verwendet werden können, sind Pflanzenölderivate bevorzugt, wobei besonders bevorzugte Biokraftstoffe Alkylesterderivate von Rapsöl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Olivenöl oder Palmöl sind, wobei Rapsölsäuremethylester, Sonnenblumenölsäuremethylester und Sojaölsäuremethylester ganz besonders bevorzugt sind. Besonders bevorzugt als Biokraftstoff bzw. als Komponente im Biokraftstoff sind darüber hinaus auch Altfettester wie beispielsweise Altfettmethylester.

**[0062]** Als Mineralölkomponente F1 sind insbesondere Mitteldestillate geeignet, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel

und Heizöl. Vorzugsweise werden solche Mitteldestillate verwendet, die 0,05 Gew.-% Schwefel und weniger, besonders bevorzugt weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm Schwefel wie beispielsweise weniger als 10 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um solche Mitteldestillate, die 95%-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Auch synthetische Treibstoffe, wie sie zum Beispiel nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren zugänglich sind, sind als Mitteldestillate geeignet.

**[0063]** Das Additiv kann dem zu additivierenden Öl gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren zugeführt werden. Wenn mehr als eine Additivkomponente oder Coadditivkomponente verwendet werden soll, können solche Komponenten zusammen oder separat in beliebiger Kombination und Reihenfolge in das Öl eingebracht werden.

**[0064]** Mit den erfindungsgemäßen Additiven lässt sich der CFPP-Wert von Mischungen aus Biodiesel und Mineralölen weit effizienter verbessern als mit den bekannten Additiven des Standes der Technik. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Additive in Ölmischungen, deren Mineralölkomponente F1) eine Siedebreite zwischen dem 20 und 90%-Destillationspunkt von weniger als 120°C, insbesondere von weniger als 110°C und speziell von weniger als 100°C aufweist. Darüber hinaus sind sie besonders vorteilhaft in Ölmischungen, deren Mineralölkomponente F1) einen Cloud Point von unter -4°C, insbesondere von -6°C bis -20°C wie beispielsweise von -8°C bis -10°C aufweist, wie sie für einen Einsatz insbesondere im Winter eingesetzt werden. Des gleichen wird der Pour Point der erfindungsgemäßen Mischungen durch den Zusatz der erfindungsgemäßen Additive herabgesetzt. Die erfindungsgemäßen Additive sind besonders vorteilhaft in Ölmischungen, die mehr als 2 Vol.-% an Biobrennstoff F2, bevorzugt mehr als 5 Vol.-% Biobrennstoff F2 und speziell mehr als 10 Vol.-% Biobrennstoff F2 wie beispielsweise 15 bis 35 Vol.-% Biobrennstoff F2 enthalten. Die erfindungsgemäßen Additive sind darüber hinaus besonders vorteilhaft in problematischen Ölen, deren Biobrennstoffkomponente F2 einen hohen Anteil an Estern gesättigter Fettsäuren von mehr als 4% insbesondere von mehr als 5% und speziell von 7 bis 25% wie beispielsweise von 8 bis 20% enthält, wie es beispielsweise in Ölen aus Sonnenblumen und Soja der Fall ist. Derartige Biobrennstoffe weisen bevorzugt einen Cloud Point von über -5°C und speziell von über -3°C auf.

**[0065]** Ölmischungen F), in denen die erfindungsgemäßen Additive besonders vorteilhafte Wirkung zeigen, haben bevorzugt Cloud Points von über -9°C und speziell von über -6°C. Es gelingt mit den erfindungsgemäßen Additiven somit auch, Rapsölsäuremethylester und Sonnenblumen- und/oder Sojaölsäuremethylester enthaltende Ölmischungen auf CFPP-Werte von -22°C und darunter einzustellen.

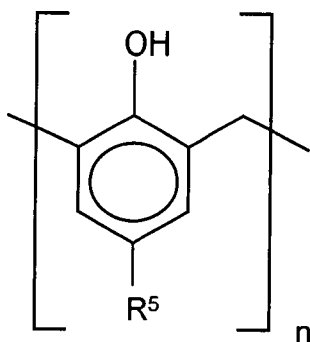
**[0066]** Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die bereits für sich allein die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind polare Verbindungen, die sich von den erfindungsgemäßen Polymeren B unterscheiden und die eine Paraffindispersierung bewirken (Paraffindispersatoren), Alkylphenolkondensate, Ester und Ether von Polyoxyalkylenverbindungen, Olefincopolymere sowie öllösliche Amphiphile.

**[0067]** So können die erfindungsgemäßen Additive zur weiteren Reduzierung der Sedimentation in der Kälte ausgefallener Paraffine und Fettsäureester in Mischung mit Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren reduzieren die Größe der Paraffin- und Fettsäureesterkristalle und bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z. B. Aminsäuren und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte von Fettaminen mit Alkylresten mit 18 bis 24 C-Atomen, insbesondere mit sekundären Fettaminen wie Ditalgfettamin, Distearylamin und Dibehenylamin mit Carbonsäuren und deren Derivaten. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Des gleichen sind Amide und Ammoniumsalze von Aminoalkylenpolycarbonsäuren wie Nitrilotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure mit sekundären Aminen als Paraffindispersatoren geeignet (vgl. EP 0 398 101). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP 0 154 177) und die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP-0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolyme-

ren auf Basis  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride,  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

**[0068]** Alkylphenol-Aldehyd-Harze sind beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988–92, Band 4, S. 3351 ff. beschrieben. Die Alkylreste des o- oder p-Alkylphenols können bei den mit den erfindungsgemäßen Additiven einsetzbaren Alkylphenol-Aldehyd-Harzen gleich oder verschieden sein und besitzen 1-50, vorzugsweise 1-20, insbesondere 4-12 Kohlenstoffatome; bevorzugt handelt es sich um n-, iso- und tert.-Butyl, n- und iso-Pentyl, n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl und Octadecyl. Der aliphatische Aldehyd im Alkylphenol-Aldehydharz besitzt vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugte Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd, insbesondere Formaldehyd. Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt 400–10.000, bevorzugt 400–5000 g/mol. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

**[0069]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



worin  $R^5$  für  $C_1$ - $C_{50}$ -Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 100 steht. Bevorzugt steht  $R^5$  für  $C_4$ - $C_{20}$ -Alkyl oder -Alkenyl und insbesondere für  $C_6$ - $C_{16}$ -Alkyl oder -Alkenyl. Bevorzugt steht n für eine Zahl von 4 bis 50 und speziell für eine Zahl von 5 bis 25.

**[0070]** Weitere geeignete Fließverbesserer sind Polyoxyalkylenverbindungen wie beispielsweise Ester, Ether und Ether/Ester, die mindestens einen Alkylrest mit 12 bis 30 C-Atomen tragen. Wenn die Alkylgruppen von einer Säure stammen, stammt der Rest von einem mehrwertigen Alkohol; kommen die Alkylreste von einem Fettalkohol, so stammt der Rest der Verbindung von einer Polysäure.

**[0071]** Geeignete Polyole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole und deren Mischpolymerisate mit einem Molekulargewicht von ca. 100 bis ca. 5000, vorzugsweise 200 bis 2000. Weiterhin geeignet sind Alkoxylate von Polyolen, wie beispielsweise von Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Neopentylglykol, sowie die daraus durch Kondensation zugänglichen Oligomere mit 2 bis 10 Monomereinheiten, wie z. B. Polyglycerin. Bevorzugte Alkoxylate sind solche mit 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro mol Polyol. Ester sind besonders bevorzugt.

**[0072]** Fettsäuren mit 12 bis 26 C-Atomen sind bevorzugt zur Umsetzung mit den Polyolen zur Bildung der Esteradditive, wobei bevorzugt  $C_{18}$ - bis  $C_{24}$ -Fettsäuren verwendet werden, speziell Stearin- und Behensäure. Die Ester können auch durch Veresterung von polyoxyalkylierten Alkoholen hergestellt werden. Bevorzugt sind vollständig veresterte polyoxyalkylierte Polyole mit Molekulargewichten von 150 bis 2000, bevorzugt 200 bis 1500. Besonders geeignet sind PEG-600-Dibehenat und Glycerin-Ethylenglykol-Tribehenat.

**[0073]** Als Bestandteil des erfindungsgemäßen Additivs geeignete Olefinpolymere können sich direkt von monoethylenisch ungesättigten Monomeren ableiten oder indirekt durch Hydrierung von Polymeren, die sich von mehrfach ungesättigten Monomeren wie Isopren oder Butadien ableiten, hergestellt werden. Bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen Struktureinheiten, die sich von  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten und Molekulargewichte von bis zu 120.000 aufweisen. Bevorzugte  $\alpha$ -Olefine sind Propylen, Buten, Isobuten, n-Hexen, Isohexen, n-Octen, Isoocten, n-Decen, Isodecen. Der Comonomergehalt an Olefinen liegt bevorzugt zwischen 15 und 50 Mol-%, besonders bevorzugt zwischen 20 und 35 Mol-% und speziell zwischen 30 und 45 Mol-%. Diese Copolymeren können auch geringe Mengen, z. B. bis zu 10 Mol-% weiterer Comonomere wie z. B. nicht endständige Olefine oder nicht konjugierte Olefine enthalten. Bevorzugt sind Ethylen-Propylen-Co-

polymere. Die Olefincopolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z. B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

**[0074]** Weitere geeignete Olefincopolymere sind Blockcopolymere, die Blöcke aus olefinisch ungesättigten, aromatischen Monomeren A und Blöcke aus hydrierten Polyolefinen B enthalten. Besonders geeignet sind Blockcopolymere der Struktur  $(AB)_nA$  und  $(AB)_m$ , wobei n eine Zahl zwischen 1 und 10 und m eine Zahl zwischen 2 und 10 ist.

**[0075]** Das Mischverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Paraffindispersatoren, Kammpolymeren, Alkylphenolkondensaten, Polyoxyalkylenderivaten bzw. Olefincopolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1 wie beispielsweise 1:1 bis 4:1.

**[0076]** Die Additive können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z. B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachungshilfsmitteln, mit Antioxidantien, Cetanzahlverbesserern, Dehazern, Demulgatoren, Detergenzien, Dispersatoren, Entschäumern, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Leitfähigkeitsverbesserern, Schlamminhibitoren, Odorantien und/oder Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

#### Beispiele

#### Charakterisierung der Testöle:

**[0077]** Die Bestimmung des CFPP-Werts erfolgt gemäß EN 116 und die Bestimmung des Cloud Points gemäß ISO 3015. Beide Eigenschaften werden in °C bestimmt.

Tabelle 1: Charakterisierung der eingesetzten Biobrennstofföle (F2)

Öl Nr.		CP	CFPP
E1	Rapsölsäuremethylester	-2,3	-14°C
E2	90% Rapsölsäuremethylester + 10% Sojaölsäuremethylester	-2,0	-8°C

Tabelle 2: C-Kettenverteilung der zur Herstellung der Testöle eingesetzten Fettsäuremethylester (Hauptbestandteile; Fl.-% gemäß GC):

	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub> '	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> '	C <sub>18</sub> ''	C <sub>18</sub> '''	C <sub>20</sub>	C <sub>20</sub> '	C <sub>22</sub>	Σ gesättigt
RME	4,5	0,5	1,7	61,6	18,4	8,7	0,7	1,5	0,4	7,3
Soja-ME	10,4	0,1	4,1	24,8	51,3	6,9	0,5	0,4	0,4	15,4

RME = Rapsölsäuremethylester;  
SojaME = Sojaölsäuremethylester

Tabelle 3: Charakterisierung der eingesetzten Mineralöle (F1)

	D1	D2
Siedebeginn	193°C	181°C
20% Destillation	230°C	235°C
90% Destillation	332°C	344°C
95% Destillation	348°C	361°C
(90–20)% Destillation	102°C	109°C

Cloud Point	-6,0°C	-8,2°C
CFPP	-8°C	-12°C
S-Gehalt	20 ppm	32 ppm

**[0078]** Folgende Additive wurden eingesetzt:

#### Ethylen-Copolymere A

**[0079]** Bei den eingesetzten Ethylen-Copolymeren handelt es sich um kommerzielle Produkte mit den in Tabelle 4 angegebenen Charakteristika. Die Produkte wurden als 65%ige Einstellungen in Kerosin eingesetzt.

Tabelle 4: Charakterisierung der eingesetzten Ethylen-Copolymere (A)

Beispiel	Comonomer(e)	V140	CH <sub>3</sub> /100 CH <sub>2</sub>
A1	13,6 Mol-% Vinylacetat	130 mPas	3,7
A2	13,7 Mol-% Vinylacetat und 1,4 Mol-% Neodecansäurevinylester	105 mPas	5,3
A3	i) 14,0 Mol-% Vinylacetat und 1,6 Mol-% Neodecansäurevinylester und	97 mPas	4,7
	ii) 12,9 Mol-% Vinylacetat im Verhältnis i):ii) von 6:1	145 mPas	5,4

#### Kammpolymere B

**[0080]** Es wurden verschiedene Co- und Terpolymere mit den in Tabelle 3 angegebenen molaren Verhältnissen der Monomere und den daraus berechneten Faktoren R untersucht. Die Polymere wurden als 50%ige Einstellungen in einem höhersiedenden aromatischen Lösemittel eingesetzt. Die ermittelten Säurezahlen beziehen sich auf diese 50%igen Einstellungen.

Tabelle 5: Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere (B)

Beispiel	Comonomere	R	Säurezahl [mg KOH/g]
B1	Poly(dodecylacrylat-co-Tetradecylacrylat) aus 70% Dodecylacrylat und 30% Tetradecylacrylat mit Mw 10.500	12,6	1,2
B2	Poly(dodecylmethacrylat) mit Mw 22.000	12,0	1,7
B3	Poly(2-ethylhexanoat-co-tetradecylacrylat) aus 10% 2-Ethylhexylacrylat und 90% Tetradecylacrylat mit Mw 6.400	13,4	10
B4	Poly(dodecylvinylether-co-Decylmethacrylat) aus gleichen Anteilen Dodecylvinylether und Decylmethacrylat mit Mw 5.200	11,0	2,8
B5	Poly(acrylsäure) mit verestert mit Mischung aus 75 % Dodecanol und 25% Hexadecanol, Mw 15.000	13,0	43
B6	Poly(acrylsäure) verestert mit Mischung aus 40% Decanol, 30% Dodecanol und 30% Tetradecanol, Mw 24.000	11,8	51
B7	Poly(acrylsäure-co-maleinsäure) verestert mit Mischung aus 55% Decanol und 45% Hexadecanol, Mw 19.000	12,7	34
B8 (Vgl.)	Poly(decylacrylat) mit Mw 19.000	10,0	2,3
B9 (Vgl.)	Poly(tetradecylacrylat-co-hexadecylacrylat) mit gleichen Anteilen Tetradecyl- und Hexadecylacrylat, Mw 24.000	15,0	1,6
B10 (Vgl.)	Alternierendes Poly(ditetradecylfumarat-altvinylacetat)	n. a.	0,4

n. a. = nicht anwendbar (Vgl.) = Vergleichsbeispiel

## Weitere Fließverbesserer

**[0081]** Bei den eingesetzten weiteren Fließverbesserern C handelt es sich um kommerzielle Produkte mit den in Tabelle 6 angegebenen Charakteristika. Die Produkte wurden als 50%ige Einstellungen in Solvent Naphtha eingesetzt.

Tabelle 6: Charakterisierung der eingesetzten weiteren Fließverbesserer

C3	Umsetzungsprodukt eines Copolymers aus C <sub>14</sub> /C <sub>16</sub> -Olefin und Maleinsäureanhydrid mit 2 Äquivalenten sekundärem Talgfettamin pro Maleinsäureanhydrideinheit
C4	Umsetzungsprodukt von Phthalsäureanhydrid mit 2 Äquivalenten di(hydriertem Talgfettamin) zum Amid-Ammoniumsalz
C5	Nonylphenolharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von Dodecylphenol mit Formaldehyd, Mw 2000 g/mol
C6	Mischung aus 2 Teilen C3 und 1 Teil C5
C7	Mischung aus gleichen Teilen C4 und C5

## Wirksamkeit der Additive

**[0082]** Es wurde der CFPP-Wert (gemäß EN 116, in °C) verschiedener Biobrennstoffe gemäß obiger Tabelle nach Zusatz von 1200 ppm, 1500 ppm sowie 2000 ppm Additivmischung bestimmt. Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtanteile in den jeweiligen Mischungen. Die in den Tabellen 5 bis 7 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, dass Kammopolymere mit dem erfindungsgemäßen Faktor Q schon bei niedrigen Dosieraten hervorragende CFPP-Absenkungen erzielen und bei höheren Dosieraten zusätzliches Potential bieten.

Tabelle 7: CFPP-Austestung in einer Mischung aus 75 Vol.-% Testöl D1 und 25 Vol.-% Testöl E1 (CP = -5,2°C; CFPP = -9°C)

Bsp.	Fließverbesserer	Kammopolymer/ Coadditiv	CFPP nach Zusatz von Fließverbesserer			
			50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
1	A2	150 ppm B4	-13	-18	-19	-20
2	A1	100 ppm B6	-17	-20	-19	-21
3	A2	150 ppm B2	-18	-20	-22	-22
4	A2	150 ppm B1	-19	-21	-21	-23
5	A1	100 ppm B7	-20	-20	-22	-23
6	A1	150 ppm B5	-19	-21	-20	-22
7	A2	150 ppm B3	-16	-18	-19	-21
8	A2	75 ppm B7 75 ppm A4	-19	-22	-23	-25
9 (Vgl.)	A2	150 ppm B8	-11	-14	-16	-17
10 (Vgl.)	A2	150 ppm B9	-9	-10	-13	-16
11 (Vgl.)	A2	150 ppm B10	-10	-11	-15	-20
13 (Vgl.)	A2	-	-11	-16	-17	-19

Tabelle 8: CFPP-Austestung in einer Mischung aus 70 Vol.-%  
Testöl D2 und 30 Vol.-% Testöl E2 (CP = -5,8°C; CFPP = -12°C)

Bsp.	Ethylen-Copolymer	Kammpolymer	Coadditiv	CFPP			
				100 ppm	150 ppm	200 ppm	300 ppm
14	80% A3	20% B4	150 ppm C6	-18	-20	-22	-24
15	80% A3	20% B6	150 ppm C6	-20	-21	-24	-25
16	80% A3	20% B2	150 ppm C6	-20	-21	-23	-26
17	80% A3	20% B1	150 ppm C6	-21	-22	-25	-27
18	75% A3	25% B7	150 ppm C6	-20	-20	-23	-26
19	85% A1	15% B5	150 ppm C6	-20	-22	-24	-27
20	80% A1	20% B3	150 ppm C7	-19	-21	-23	-25
21 (Vgl.)	80% A3	20% B8	150 ppm C6	-17	-18	-19	-21
22 (Vgl.)	80% A1	20% B9	150 ppm C6	-11	-16	-19	-19
23 (Vgl.)	80% A1	20% B10	150 ppm C7	-15	-16	-18	-22
24 (Vgl.)	100% A1	-	150 ppm C6	-18	-19	-20	-22

**[0083]** In dieser Messreihe wurden dem Öl jeweils eine konstante Menge Coadditiv sowie die angegebene Menge einer Mischung aus Ethylen-Copolymer und Kammpolymer zugesetzt.

### Patentansprüche

1. Brennstoffölzusammensetzung F), enthaltend  
F1) ein Brennstofföl mineralischen Ursprungs und  
F2) mehr als 2 bis 35 Vol.-% eines Brennstofföls pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, welches einen oder mehrere Ester aus Monocarbonsäure mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthält, wobei mehr als 7 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthalten sind, und  
als Kälteadditiv im Gewichtsverhältnis A):B) = 10:1 bis 1:10 die Bestandteile  
A) mindestens ein Copolymer aus Ethylen und 8–21 Mol-% mindestens eines Acryl- oder Vinylesters mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und  
B) mindestens ein Kammpolymer enthaltend Struktureinheiten mit C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylresten, wobei die Struktureinheiten ausgewählt sind aus C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylvinylestern, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylvinylethern, C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl(meth)acrylamiden, C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylallylethern und C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Diketenen,  
wobei die Summe R

$$R = m_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten der Monomere B) 11,0 bis 14,0 beträgt, worin

m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub>, ... m<sub>g</sub> die Molenbrüche der oben genannten Monomere B) im Polymer sind, wobei die Summe der Molenbrüche m<sub>1</sub> bis m<sub>g</sub> = 1 ist,

$w_{1i}, w_{1j}, \dots, w_{2i}, w_{2j}, \dots, w_{gp}$  die Gewichtsanteile der einzelnen Kettenlängen  $i, j, \dots, p$  der Alkylreste der verschiedenen Monomeren B) 1 bis g sind, und

$n_{1i}, n_{1j}, \dots, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{gp}$  die Kettenlängen der Alkylreste  $i, j, \dots, p$  der Monomere B) 1 bis g sind.

2. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1, worin R von 11,5 bis 13,5 beträgt.
3. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, worin in Bestandteil A außer Ethylen 3,5 bis 20 Mol-% Vinylacetat und 0,1 bis 12 Mol-% Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester oder 2-Ethylhexansäurevinylester enthalten sind, wobei der gesamte Comonomergehalt zwischen 8 und 21 Mol-% liegt.
4. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin in Bestandteil A neben Ethylen und 8 bis 18 Mol-% Vinylestern noch 0,5 bis 10 Mol-% Olefine, ausgewählt aus Propen, Buten, Isobutylen, Hexen, 4-Methylpenten, Octen, Diisobutylen oder Norbornen enthalten sind.
5. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Schmelzviskositäten zwischen 20 und 10.000 mPas aufweisen.
6. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Copolymere, die Bestandteil A ausmachen, Verzweigungsgrade zwischen 1 und 9  $\text{CH}_3/100 \text{CH}_2$ -Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen, aufweisen.
7. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von Estern oder Amiden ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Alkoholen bzw. Aminen abgeleitet sind, worin die Alkohole bzw. Amine Alkylreste mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen tragen.
8. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Copolymere B) bis zu 50 Mol-% Comonomere B2) enthalten, welche i) Ester, Amide und/oder Imide aus ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen und Alkoholen bzw. Aminen mit 8 bis 16 C-Atomen in den Alkylresten und/oder ii)  $\text{C}_{10}$ - bis  $\text{C}_{20}$ -Olefine sind.
9. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die Ester und/oder Amide des Bestandteils B von Aminen und/oder Alkoholen mit linearen Alkylresten abgeleitet sind.
10. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Copolymere B) Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol und deren Mischungen, oder und gegebenenfalls Imide dieser Säuren mit Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, Tetradecylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin und deren Mischungen sind.
11. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymere B zwischen 1.200 und 200.000 g/mol beträgt.
12. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, worin die Copolymere, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere B2) enthalten, welche von  $\alpha$ -Olefinen mit 10 bis 20 C-Atomen abgeleitet sind.
13. Brennstoffölzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend polare stickstoffhaltige Paraffindispersatoren.
14. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, worin der Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen Methanol oder Ethanol ist.
15. Verwendung eines Additivs wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 definiert zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mischungen aus mineralischen Brennstoffölen F1 mit mehr als 2 bis 35 Vol.-% Brennstoffölen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs F2, welche einen oder mehrere Ester aus Monocarbonsäure mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten, wobei mehr als 7 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthalten sind.



16. Verfahren zur Herstellung von Brennstoffölszusammensetzungen F), enthaltend Brennstofföle mineralischen (F1) und tierischen und/oder pflanzlichen (F2) Ursprungs, welche einen oder mehrere Ester aus Monocarbonsäure mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthalten, wobei mehr als 7 Gew.-% an Estern gesättigter Fettsäuren enthalten sind, und worin die Brennstoffölszusammensetzung F), neben dem Brennstofföl mineralischen Ursprungs F1) mehr als 2 bis 35 Vol.-% eines Brennstofföls pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs F2) enthält, mit verbesserten Kälteeigenschaften, indem man der Mischung von Brennstoffölen mineralischen F1) und tierischen und/oder pflanzlichen F2) Ursprungs ein Additiv wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 definiert zusetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen