



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 57 877 B4 2008.05.29**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 57 877.3**
 (22) Anmeldetag: **11.12.2003**
 (43) Offenlegungstag: **28.07.2005**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **29.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C10L 1/195 (2006.01)**
C10M 145/14 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, 65929 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Krull, Matthias, Dr., 55296 Harxheim, DE;
Siggelkow, Bettina, Dr., 46145 Oberhausen, DE;
Hess, Martina, 45479 Mülheim, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 100 12 267 A1
FR 15 61 581 A1
EP 04 41 548 A1
EP 04 40 506 A1
EP 02 14 786 A1
JP 11-181453 A + engl. Übersetzung;
JP 10-245574 A + engl. Übersetzung;
JP 10-237469 A + engl. Übersetzung;

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

(57) Hauptanspruch: Brennstoffölzusammensetzung 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 C₁-C₁₈-Alkylrest und

B) mindestens ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche mindestens einen über eine Estergruppierung gebundenen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, wobei die Summe Q

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2 andererseits von 21,0 bis 28,0 beträgt, worin

w₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

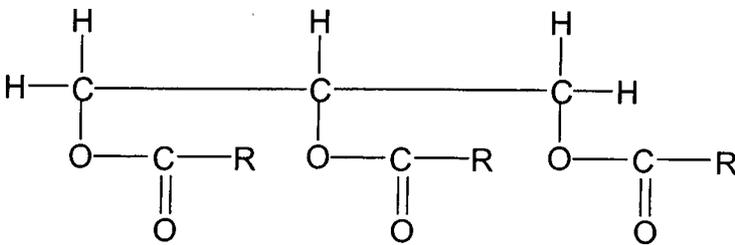
w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen...

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 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. Dieselmotorkraftstoff, 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 Dieselmotorkraftstoffersatz 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 Dieselmotorkraftstoffersatz alleine oder im Gemisch mit Dieselmotorkraftstoff 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°C , Sojaölsäuremethylester einen CFPP von -5°C , Altfettmethylester einen CFPP von $+1^\circ\text{C}$, 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°C sowie für spezielle Anwendungen von -22°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 Brennstoffölszusammensetzung, die einen Biobrennstoff, ein Brennstof-

föl 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.

[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 α -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 α -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] FR-A-1 561 581 offenbart Polymere, welche durch Pfropfung von Ethylen auf

- C_3 - bis C_{18} - α -Ölefinhomopolymere
- Copolymere aus C_3 - bis C_{18} - α -Olefine mit Estern ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren
- Homopolymere von Vinylestern oder (Meth)Acrylsäureestern
- Copolymere von Vinylestern oder (Meth)Acrylsäureestern und Dicarbonsäureester
- stickstoffhaltige Copolymere

erhalten werden. Das Dokument offenbart dagegen keine Mischung aus den Bestandteilen A und B des vorliegenden Anspruchs 1.

- [0015]** JP-A-11-181 453 offenbart Brennstofföle, die als Kälteadditiv
- ein Ethylen/Vinylester-Copolymer, und
 - ein Pflropfprodukt aus einem Dicarbonsäureester und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer

enthalten. Ein Pflropfprodukt aus einem Dicarbonsäureester und einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer ist jedoch nicht identisch zum Bestandteil B gemäß vorliegendem Hauptanspruch. Dieser verlangt ein Copolymer aus einem Dicarbonsäureester und einem C₈- bis C₁₈-Olefin.

- [0016]** JP-A-10-245 574 offenbart eine als Kälteadditiv wirksame Additivzusammensetzung, umfassend
- ein Pflropfprodukt aus einem Dicarbonsäureester und einem Ethylen/Vinylester-Copolymer, und
 - das Veresterungsprodukt aus alkoxyliertem Glycerin und einer gesättigten Fettsäure.

[0017] Keiner dieser Bestandteile ist den erfindungsgemäßen Additivbestandteilen A und B auch chemisch nur ähnlich. Es handelt sich bei den Bestandteilen A und B weder um Pflropfprodukte noch um Alkoxylatester.

- [0018]** JP-A-10-237 469 offenbart eine als Kälteadditiv wirksame Zusammensetzung, umfassend

- ein Pflropfprodukt aus einem Dicarbonsäureester und einem Ethylen/Vinylester-Copolymer, und
- einem Teilester aus ggf. alkoxyliertem Triol und Fettsäure.

[0019] Auch hier besteht zwischen den in diesem Dokument offenbarten Additivbestandteilen und den erfindungsgemäßen Bestandteilen A und B keine chemische Ähnlichkeit.

[0020] EP-A-0 214 786 offenbart Additivkombinationen, welche den Merkmalen für die Bestandteile A und B des vorliegenden Hauptanspruchs entsprechen. Der Hauptanspruch ist jedoch nicht auf eine Additivkombination, sondern auf eine Brennstoffölmischung gerichtet. Diese Brennstoffölmischung muss neben der Additivkombination eine Mischung aus 50 bis 89 Vol.-% eines, mineralischen und 11 bis 50 Vol.-% eines pflanzlichen/tierischen Brennstofföls umfassen. Der Offenbarung dieses Dokuments fehlt zumindest letzteres Merkmal eines Gehalts an pflanzlichem oder tierischem Brennstofföl.

[0021] EP-A-0 441 548 offenbart Copolymere, welche neben Strukturelementen von α -Olefinen solche von einfach ungesättigten Dicarbonsäuren umfassen. Dem Dokument fehlt dagegen jede Offenbarung, solche Copolymere so zu modifizieren, dass sie Estergruppen von C₈- bis C₁₆-Alkoholen umfassen. Dem Dokument fehlt darüber hinaus die Offenbarung, diese Copolymere zusammen mit Ethylen/Vinylester-Copolymeren zu verwenden.

[0022] 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°C sowie für spezielle Anwendungen von -22°C und darunter sicher einzustellen. Problematisch bei den bekannten Additiven ist darüber hinaus eine mangelnde Sedimentationsstabilität der additivierten 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. Es bestand somit die Aufgabe, Brennstofföle mit verbesserten Kälteeigenschaften zur Verfügung zu stellen, die Mitteldestillate und Fettsäureester enthalten, wobei deren CFPP-Werte bei -20°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.

[0023] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Brennstofföle aus Mitteldestillaten und Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs, die ein Ethylencopolymere und bestimmte Kammopolymere enthaltendes Additiv umfassen, ausgezeichnete Kälteeigenschaften zeigen.

- [0024]** Gegenstand der Erfindung ist somit eine Brennstoffölmischung F), enthaltend
- F1) ein Brennstofföl mineralischen Ursprungs und
 - F2) ein Brennstofföl 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 C₁-C₁₈-Alkylrest und

B) mindestens ein Kammpolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als

Monomer 2, welche wenigstens einen über eine Amid- und/oder Imidgruppierung gebundenen C₈-C₁₆-Alkylrest trägt,

wobei die Summe Q

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2 andererseits von 21,0 bis 28,0 beträgt, worin

w₁ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

w₂ der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2,

n₁ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,

n₂ die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2,

i die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und

j die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2 sind.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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 liegt bevorzugt zwischen 88 bis 65 Vol.-% Mitteldestillat und 12 bis 35 Vol.-% Biobrennstofföl. Diesen Mischungen verleihen die erfindungsgemäßen Additive überlegene Kälteeigenschaften.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung nimmt Q Werte zwischen 22,0 und 27,0, insbesondere 23,0-26,0 und beispielsweise 23, 24, 24,5, 25 oder 26 an.

[0029] 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.

[0030] 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-% wenigstens 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, Vinylaurat 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 Comono-

mere.

[0031] 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.

[0032] 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 ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmten Verzweigungsgrade liegen bevorzugt zwischen 1 und 9 CH₃/100 CH₂-Gruppen, insbesondere zwischen 2 und 6 CH₃/100 CH₂-Gruppen wie beispielsweise 2,5 bis 5 CH₃/100 CH₂-Gruppen, die nicht aus den Comonomeren stammen.

[0033] Die Copolymere (A) sind durch die üblichen Copolymerisationsverfahren wie beispielsweise Suspensionspolymerisation, Lösungsmittelpolymerisation, 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.

[0034] 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 Monomergemisch, eingesetzt.

[0035] 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).

[0036] 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-Diisobutylen-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/Neononansäurevinylester bzw. Neodecansäurevinylester-Terpolymere, die außer Ethylen 10-35 Gew.-% Vinylacetat und 1-25 Gew.-% der jeweiligen Neoverbindung enthalten;

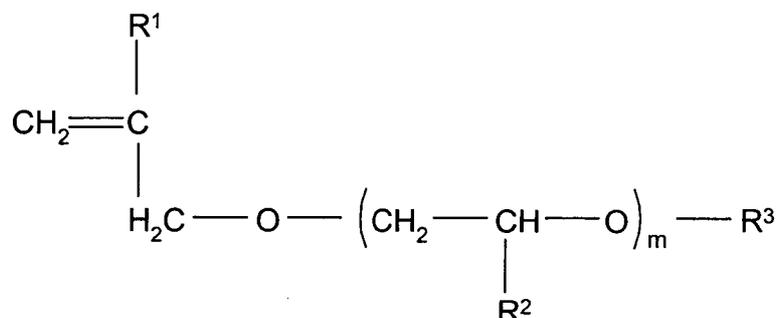
die in EP 0778875 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, einem ersten Vinylester mit bis zu 4 C-Atomen und einem zweiten Vinylester, der sich von einer verzweigten Carbonsäure mit bis zu 7 C-Atomen oder einer verzweigten aber nicht tertiären Carbonsäure mit 8 bis 15 C-Atomen ableitet;
 die in DE-A-196 20 118 beschriebenen Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-Monocarbonsäuren und 4-Methylpenten-1;
 die in DE-A-196 20 119 offenbarten Terpolymere aus Ethylen, dem Vinylester einer oder mehrerer aliphatischer C₂- bis C₂₀-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.

[0037] 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.

[0038] Die Copolymere B leiten sich bevorzugt von Copolymeren ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren und deren Derivaten wie niederen Estern und Anhydriden ab. Bevorzugt sind Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und speziell Maleinsäureanhydrid. Als Comonomere sind Monoolefine mit 10 bis 20, insbesondere mit 12-18 C-Atomen besonders geeignet. Diese sind bevorzugt linear und die Doppelbindung ist vorzugsweise endständig wie beispielsweise bei Dodecen, Tridecen, Tetradecen, Pentadecen, Hexadecen, Heptadecen und Octadecen. Das Verhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Olefin bzw. Olefinen im Polymer ist bevorzugt im Bereich 1: 1,5 bis 1,5:1, speziell ist es equimolar.

[0039] In untergeordneten Mengen von bis zu 20 Mol-%, bevorzugt < 10 Mol-%, speziell < 5 Mol-% können auch weitere Comonomere enthalten sein, die mit Maleinsäureanhydrid und den genannten Olefinen copolymerisierbar sind, wie z.B. kürzer- und länger-kettige Olefine, Allylpolyglykoether, C₁-C₃₀-Alkyl(meth)acrylate, Vinylaromaten oder C₁-C₂₀-Alkylvinylether. Des gleichen werden in untergeordneten Mengen Poly(isobutylene) mit Molekulargewichten von bis zu 5.000 g/mol eingesetzt, wobei hochreaktive Varianten mit hohem Anteil an endständigen Vinylidengruppen bevorzugt sind. Diese weiteren Comonomere werden bei der Berechnung des für die Wirksamkeit entscheidenden Faktors Q nicht berücksichtigt.

[0040] Alkylpolyglykoether entsprechen der allgemeinen Formel



worin

R¹ Wasserstoff oder Methyl,

R² Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

m eine Zahl von 1 bis 100,

R³ C₁-C₂₄-Alkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₈-Aryl oder -C(O)-R⁴,

R⁴ C₁-C₄₀-Alkyl, C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₈-Aryl, bedeuten.

[0041] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere B) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 220°C, insbesondere 100 bis 190°C, speziell 130 bis 170°C. Das bevorzugte Herstellungsverfahren ist die lösemittelfreie Massepolymerisation, es ist jedoch auch möglich, die Polymerisation in Gegenwart aprotischer Lösemittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder von höhersiedenden aromatischen, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen wie Kerosin oder Solvent Naphtha durchzuführen. Besonders bevorzugt ist die Polymerisation in wenig moderierenden, aliphatischen oder isoaliphatischen Lösemitteln. Der Lösemittelanteil im Polymerisationsgemisch liegt im allgemeinen zwischen 10 und 90 Gew.-%, bevorzugt zwischen 35 und 60 Gew.-%. Bei der Lösungspolymerisation kann die Reaktionstemperatur durch den

Siedepunkt des Lösemittels oder durch Arbeiten unter Unter- oder Überdruck besonders einfach eingestellt werden.

[0042] Die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymere B beträgt im allgemeinen zwischen 1.200 und 200.000 g/mol, insbesondere zwischen 2.000 und 100.000 g/mol, gemessen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) gegen Polystyrolstandards in THF. Erfindungsgemäße Copolymere B müssen in praxisrelevanten Dosismengen öllöslich sein, das heißt sie müssen sich in dem zu additivierenden Öl bei 50°C rückstandsfrei lösen.

[0043] Die Reaktion der Monomeren wird durch Radikale bildende Initiatoren (Radikalkettenstarter) eingeleitet. Zu dieser Substanzklasse gehören z.B. Sauerstoff, Hydroperoxide und Peroxide wie z. B. Cumolhydroperoxid, t-Butylhydroperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis(2-ethylhexyl)peroxid-carbonat, t-Butylperpivalat, t-Butylpermaleinat, t-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, Di-(t-butyl)peroxid, sowie Azoverbindungen wie z.B. 2,2'-Azo-bis(2methylpropanonitril) oder 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril). Die Initiatoren werden einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeregemisch, eingesetzt.

[0044] Die Copolymere können entweder durch Veresterung von Malein-, Fumar- und/oder Itaconsäure mit den entsprechenden Alkoholen und anschließende Copolymerisation oder durch Copolymerisation von Olefin bzw. Olefinen mit Itacon- und/oder Maleinsäureanhydrid und anschließende Veresterung hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Copolymerisation mit Anhydriden durchgeführt und das entstandene Copolymer nach der Herstellung verestert.

[0045] Diese Veresterung erfolgt in beiden Fällen beispielsweise durch Umsetzung mit 0,8 bis 2,5 mol Alkohol pro mol Anhydrid, bevorzugt mit 1,0 bis 2,0 mol Alkohol pro mol Anhydrid bei 50 bis 300°C. Bei Einsatz von von ca. 1 mol Alkohol pro mol Anhydrid entstehen Halbester. Hier werden Veresterungstemperaturen von ca. 70 bis 120°C bevorzugt. Bei Einsatz größerer Mengen Alkohol, bevorzugt 2 Mol Alkohol pro Mol Anhydrid entstehen bei 100-300°C, bevorzugt 120-250°C Diester. Das Reaktionswasser kann dabei mittels eines Inertgasstroms abdestilliert oder in Gegenwart eines organischen Lösemittels mittels azeotroper Destillation ausgetragen werden. Bevorzugt werden dazu 20-80, insbesondere 30-70, speziell 35-55 Gew.-% mindestens eines organischen Lösemittels eingesetzt. Als Halbester werden hier Copolymere mit Säurezahlen von 30-70 mg KOH/g, bevorzugt von 40-60 mg KOH/g betrachtet. Copolymere mit Säurezahlen von weniger als 40, speziell weniger als 30 mg KOH/g werden als Diester betrachtet. Besonders bevorzugt sind Halbester.

[0046] Geeignete Alkohole 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.-% (in 1- oder 2-Position) verzweigte Alkohole enthalten. Kürzer- wie auch länger-kettige Alkohole 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 Alkohole. Bei der Berechnung des Q-Faktors werden diese kürzer- und länger-kettigen Alkohole, sofern anwesend, nicht berücksichtigt, da sie nicht zur Wirksamkeit der Additive beitragen.

[0047] Besonders bevorzugte Alkohole sind Octanol, Decanol, Undecanol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradeccanol, Pentadecanol und Hexadecanol.

[0048] Durch Einsatz von Mischungen verschiedener Olefine bei der Polymerisation und Mischungen verschiedener Alkohole bei der Veresterung kann die Wirksamkeit weiter auf spezielle Fettsäureesterzusammensetzungen angepasst werden.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform werden Mischungen der erfindungsgemäßen Copolymere B eingesetzt, mit der Maßgabe, dass der Mittelwert der Q-Werte der Mischungskomponenten wiederum Werte von 21,0 bis 28,0, bevorzugt Werte von 22,0 bis 27,0 und speziell Werte von 23,0 bis 26,0 annimmt.

[0050] 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.

[0051] 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, Benzinfractionen, 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.

[0052] 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.

[0053] 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, Scheabaumnuß, 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.

[0054] 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, Petroselinensäure, Ricinolsäure, Elaeostearinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Eicosansäure, Gadoleinsäure, Docosansäure oder Erucasäure in Betracht, die bevorzugt eine Iodzahl 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.

[0055] 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 Iodzahl 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.

[0056] 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 Altfetterester wie beispielsweise Altfettmethylester.

[0057] Als Mineralölkomponente F1 sind insbesondere Mitteldestillate geeignet, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C sieden, 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.

[0058] Das Additiv kann dem zu additivierenden Öl gemäß im Stand der Technik bekannten Verfahren zuge-

führt 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.

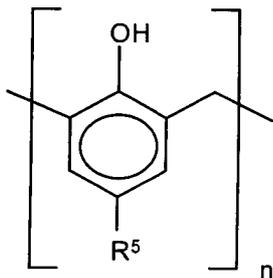
[0059] Mit den erfindungsgemäßen Additiven lässt sich der CFPP-Wert von Mischungen aus Biodiesel und Mineralölen weit effizienter verbessern als mit den bekannten Additiven des Standes der Technik. Besonders vorteilhaft sind die erfindungsgemäßen Additive in Ölmischungen, deren Mineralölkomponente F1) 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 -20°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 11 Vol.-% an Biobrennstoff F2, bevorzugt mehr als 12 Vol.-% Biobrennstoff F2 und speziell mehr als 15 Vol.-% Biobrennstoff F2 wie beispielsweise 15 bis 35 Vol.-% Biobrennstoff F2 enthalten. Die erfindungsgemäßen Additive sind darüberhinaus 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. 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.

[0060] 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.

[0061] 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, dispersiert bleiben. Als Paraffindispersatoren haben sich sowohl niedermolekulare wie auch polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze und/oder Amide bewährt. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 20 bis 44 C-Atomen, insbesondere Dicosamin, 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 α,β -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 Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxyalkylenether niedriger ungesättigter Alkohole.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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 α -Olefinen mit 3 bis 24 C-Atomen ableiten und Molekulargewichte von bis zu 120.000 aufweisen. Bevorzugte α -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-Copolymere. Die Olefincopolymere können nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. mittels Ziegler- oder Metallocen-Katalysatoren.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] 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:

[0071] 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
E 1	Rapsölsäuremethylester	-2,3	-14°C
E 2	80 % Rapsölsäuremethylester + 20 % Sonnenblumenölsäuremethylester	-1,6	-10°C
E 3	90 % Rapsölsäuremethylester + 10 % Sojaölsäuremethylester	-2,0	-8°C

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

	C ₁₆	C ₁₆ '	C ₁₈	C ₁₈ '	C ₁₈ "	C ₁₈ '''	C ₂₀	C ₂₀ '	C ₂₂	Σ gesättigt
RME	4,5	0,5	1,7	61,6	18,4	8,7	0,7	1,5	0,4	7,3
SBME	6,0	0,1	3,8	28,7	58,7	0,1	0,3	0,3	0,7	10,8
Soja-ME	10,4	0,1	4,1	24,8	51,3	6,9	0,5	0,4	0,4	15,4

RME = Rapsölsäuremethylester;
SBME = Sonnenblumenölsäuremethylester;
SojaME = Sojaölsäuremethylester

Tabelle 3: Charakterisierung der eingesetzten Mineralöle (F1)

	D 1	D 2	D 3
Siedebeginn	193°C	181°C	200°C
20 % Destillation	230°C	235°C	247°C
90 % Destillation	332°C	344°C	339°C
95 % Destillation	348°C	361°C	358°C
(90-20) % Destillation	102°C	109°C	92°C
Cloud Point	-6,0°C	-8,2°C	-4,7°C
CFPP	-8°C	-12°C	-9°C
S-Gehalt	20 ppm	32 ppm	9 ppm

[0072] Folgende Additive wurden eingesetzt:

Ethylen-Copolymere A

[0073] 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 ₃ /100 CH ₂
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

[0074] Die Polymerisation von Maleinsäureanhydrid (MSA) mit α -Olefinen erfolgt in einem höhersiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffgemisch bei 160°C in Gegenwart einer Mischung gleicher Teile tert.-Butyl-peroxybenzoat und tert.-Butyl-peroxy-2-ethylhexanoat als Radikalkettenstarter. In Tabelle 5 sind beispielhaft verschiedene Copolymere und die zu ihrer Herstellung eingesetzten molaren Anteile der Monomere sowie die Kettenlänge und molare Menge (bezogen auf MSA) des zur Derivatisierung eingesetzten Alkohols und der daraus berechnete Faktor Q aufgeführt.

[0075] Die Veresterungen erfolgen in Gegenwart von Solvent Naphtha (40 bis 50 Gew.-%) bei 90 bis 100°C zum Halbester und bei 160 bis 180°C unter azeotropem Auskochen von Reaktionswasser zum Diester. Der Veresterungsgrad ist der Säurezahl umgekehrt proportional.

Tabelle 5: Charakterisierung der eingesetzten Kammpolymere (B)

Beispiel	Comonomere	Alkohol	Q	Säurezahl [mg KOH/g]
B1	MSA-co-C12/14- α -Olefin (1:0,5:0,5)	C10	21,0	14,0
B2	MSA-co-C12/14- α -Olefin (1:0,5:0,5)	C12	23,0	51,1
B3	MSA-co-C14/16- α -Olefin (1:0,5:0,5)	C10	23,0	8,5
B4	MSA-co-C14/16- α -Olefin (1:0,5:0,5)	C12	25,0	48,2
B5	MSA-co-C14/16- α -Olefin (1:0,5:0,5)	C14	27,0	51,0
B6	MSA-co-C14/16- α -Olefin (1:0,5:0,5)	85 % C12 15 % C16	25,6	49,9
B7	MSA-co-C16- α -Olefin (1:1)	C12	26,0	12,3
B8	MSA-co-C16- α -Olefin (1:1)	C10	24,0	47,9
B9	MSA-co-C14/16- α -Olefin-co-Allyl-methylpolyglykol (1:0,45:0,45:0,1)	C12	25,0	45,8
B10 (V)	MSA-co-C10- α -Olefin (1:1)	C12	20,0	48,8

Beispiel	Comonomere	Alkohol	Q	Säurezahl [mg KOH/g]
B11 (V)	MSA-co-C14/16- α -Olefin (1:0,5:0,5)	C16	29,0	16,5
B12 (V)	Fumarat-Vinylacetat	C14	n. a.	0,4

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

Weitere Fließverbesserer

[0076] 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 ₁₄ /C ₁₆ -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

[0077] 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 Kammpolymere 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 D 1 und 25 Vol.-% Testöl E1 (CP = -5,2°C; CFPP = -9°C)

Bsp.	Fließ- verbesserer	Kammpoly- mer/ Coadditiv	CFPP nach Zusatz von Fließverbesserer			
			50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm
1	A2	150 ppm B1	-15	-17	-19	-21
2	A2	150 ppm B2	-14	-18	-20	-22
3	A2	150 ppm B3	-18	-19	-19	-21
4	A2	150 ppm B4	-19	-21	-22	-23
5	A2	150 ppm B5	-20	-21	-21	-21
6	A1	150 ppm B6	-20	-20	-22	-23
7	A1	100 ppm B7	-19	-20	-20	-22
8	A1	100 ppm B8	-19	-19	-20	-21
9	A1	100 ppm B9	-21	-20	-22	-23
10	A2	75 ppm B4 75 ppm A4	-19	-21	-23	-26
11 (V)	A2	150 ppm B10	-12	-14	-17	-19
12 (V)	A2	150 ppm B11	-7	-11	-16	-18
13 (V)	A2	150 ppm B12	-10	-11	-15	-20
14 (V)	A2	-	-11	-16	-17	-19

Tabelle 8: CFPP-Austestung in einer Mischung aus 70 Vol.-% Testöl D2 und 30 Vol.-% Testöl E3 (CP = -5,8°C; CFPP = -12°C)

Bsp.	Ethy- len-Copo- lymer	Kammpo- lymer	Coadditiv	CFPP			
				100 ppm	150 ppm	200 ppm	300 ppm
15	80 % A3	20 % B1	150 ppm C6	-20	-20	-21	-24
16	80 % A3	20 % B2	150 ppm C6	-20	-22	-25	-24
17	80 % A3	20 % B3	150 ppm C6	-20	-20	-24	-25
18	80 % A3	20 % B4	150 ppm C6	-20	-21	-23	-26
19	75 % A3	25 % B5	150 ppm C6	-19	-20	-20	-26
20	85 % A1	15 % B6	150 ppm C6	-20	-22	-24	-27

Bsp.	Ethylen-Copolymer	Kamppolymer	Coadditiv	CFPP			
				100 ppm	150 ppm	200 ppm	300 ppm
21	80 % A1	20 % B9	150 ppm C7	-20	-22	-25	-27
22 (V)	80 % A3	20 % B10	150 ppm C6	-19	-20	-19	-20
23 (V)	80 % A3	20 % B11	150 ppm C6	-9	-14	-18	-19
24 (V)	80 % A1	20 % B12	150 ppm C7	-15	-16	-18	-22
25 (V)	100 % A1	-	150 ppm C6	-18	-19	-20	-22

[0078] In dieser Messreihe wurden dem Öl jeweils eine konstante Menge Coadditiv sowie die angegebene Menge einer Mischung aus Ethylen-Copolymer und Kamppolymer zugesetzt.

Tabelle 9: CFPP-Austestung in einer Mischung aus 80 Vol.-% Testöl D3 und 20 Vol.-% Testöl E2 (CP = -3,3°C; CFPP = -10°C)

Bsp.	Ethylen-Copolymer	Kamppolymer	CFPP			
			100 ppm	200 ppm	250 ppm	300 ppm
26	80 % A3	20 % B1	-17	-20	-25	-26
27	80 % A3	20 % B2	-21	-24	-23	-26
28	80 % A3	20 % B3	-21	-23	-25	-27
29	80 % A3	20 % B4	-20	-23	-26	-29
30	80 % A3	20 % B5	-16	-20	-26	-26
31	75 % A1	25 % B6	-20	-23	-26	-29
32	75 % A1	25 % B9	-21	-24	-25	-28
33 (V)	80 % A3	20 % B10	-17	-19	-22	-23
34 (V)	80 % A3	20 % B11	-10	-16	-17	-21
35 (V)	80 % A1	20 % B12	-15	-17	-19	-21
36 (V)	100 % A1	-	-11	-20	-22	-22

Patentansprüche

1. Brennstoffölzusammensetzung 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 C₁-C₁₈-Alkylrest und

B) mindestens ein Kamppolymer, enthaltend Struktureinheiten aus

B1) mindestens einem Olefin als Monomer 1, welches an der olefinischen Doppelbindung wenigstens einen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt, und

B2) mindestens einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure als Monomer 2, welche wenigstens einen über eine Estergruppierung gebundenen C₈-C₁₈-Alkylrest trägt,

wobei die Summe Q

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

der molaren Mittel der C-Kettenlängenverteilungen in den Alkylresten von Monomer 1 einerseits und den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2 andererseits von 21,0 bis 28,0 beträgt, worin

w_1 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
 w_2 der molare Anteil der einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2,
 n_1 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1,
 n_2 die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2,
 i die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten von Monomer 1, und
 j die Laufvariable für die einzelnen Kettenlängen in den Alkylresten der Estergruppen von Monomer 2 sind.

2. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 1, worin Q von 22,0 bis 27,0 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 Copolymeren, 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 Copolymeren, 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 Copolymeren, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von Estern und/oder Anhydriden der Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure abgeleitet sind.
8. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, worin die Ester des Bestandteils B von Alkoholen mit linearen Alkylresten abgeleitet sind.
9. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, worin die mittlere Molekülmasse der erfindungsgemäßen Copolymeren B zwischen 1.200 und 200.000 g/mol beträgt.
10. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, worin die Copolymeren, die Bestandteil B ausmachen, Comonomere enthalten, welche von α -Olefinen abgeleitet sind.
11. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, worin das Mischungsverhältnis A:B zwischen 10:1 und 1:10 liegt.
12. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend polare stickstoffhaltige Paraffindispersoren.
13. Brennstoffölzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, worin 88-65 Vol.-% F1 und 12-35 Vol.-% F2 enthalten sind.
14. Brennstoffölzusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs einen oder mehrere Ester aus Monocarbonsäure mit 14 bis 24 C-Atomen und Alkohol mit 1 bis 4 C-Atomen enthält.
15. Brennstoffölzusammensetzung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol Methanol oder Ethanol ist.
16. Brennstoffölzusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Brennstofföl tierischen oder pflanzlichen Ursprungs mehr als 4 Gew.-% an Ester gesättigter Fettsäuren enthält.
17. Verwendung eines Additivs wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 definiert zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften von Mischungen aus mineralischen Brennstoffölen und Brennstoffölen tieri-

schen oder pflanzlichen Ursprungs.

18. Verfahren zur Herstellung von Brennstoffölzusammensetzungen 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 ein Additiv wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 definiert zusetzt, sowie Verwendung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen