(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 417 229 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
02.10.2013 Patentblatt 2013/40

(21) Anmeldenummer: **10711676.6**

(22) Anmeldetag: **30.03.2010**

(51) Int Cl.:
C10L 1/224 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/054145

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2010/115766 (14.10.2010 Gazette 2010/41)

(54) **MISCHUNG AUS POLAREN ÖLLÖSLICHEN STICKSTOFFVERBINDUNGEN UND ÖLLÖSLICHEN ALIPHATISCHEN VERBINDUNGEN ZUR ABSENKUNG DES CLOUD POINT IN MITTELDESTILLAT-BRENNSTOFFEN**

MIXTURE OF OIL SOLUBLE POLAR NITROGEN COMPOUNDS AND OIL SOLUBLE ALIPHATIC COMPOUNDS FOR THE REDUCTION OF THE CLOUD POINT OF MIDDLE DISTILLATE FUELS

MÉLANGE DE COMPOSÉS AZOTÉS POLAIRES SOLUBLES DANS L'HUILE ET DE COMPOSÉS ALIPHATIQUES SOLUBLES DANS L'HUILE SERVANT À ABAISSER LE CLOUD POINT DANS LES CARBURANTS DIESEL

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **07.04.2009 US 167170 P**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.2012 Patentblatt 2012/07

(73) Patentinhaber: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
- **MÄHLING, Frank-Olaf**
  68165 Mannheim (DE)
- **STRITTMATTER, Jan**
  68163 Mannheim (DE)
- **LUBOJANSKI, Heinrich**
  55270 Sörgenloch (DE)
- **MINKE, Andreas**
  67127 Rödersheim-Gronau (DE)
- **REBHOLZ, Uwe**
  67678 Mehlingen (DE)
- **ATTLESEY, Alex J.**
  Morristown
  NJ 01960 (US)
- **LOPES II, Stephan B.**
  Carneys Point
  NJ 08069 (US)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 413 279
EP-A2- 1 801 187
EP-A2- 1 801 188
WO-A2-2007/147753
DE-A1- 19 848 621

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 417 229 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer Mischung, umfassend

(A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer von der Komponente (B) verschiedenen öllöslichen polaren Stickstoffverbindung, welche in der Lage ist, in Mitteldestillat-Brennstoffen in der Kälte mit Paraffinkristallen wechselzuwirken, und ausgewählt ist unter Umsetzungsprodukten einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder einer mit C_8- bis C_{30}-Kohlenwasserstoffresten substituierten Bernsteinsäure mit 2 Mol primärer oder sekundärer Amine mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, und

(B) 5 bis 95 Gew.-% einer Mischung zweier öllöslicher aliphatischer Verbindungen (B1) und (B2), enthaltend jeweils mindestens eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylkette mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, erhältlich durch Umsetzung einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivaten mit Mono- oder Polyaminen oder mit Alkoholen, wobei

(B1) Umsetzungsprodukte von aliphatischen α,β-Dicarbonsäuren mit 4 bis 300 Kohlenstoffatomen oder deren Derivaten mit primären C_8- bis C_{30}-Alkyl- oder Alkenylmonoaminen und

(B2) öllösliche Säureamide aus Polyaminen mit 2 bis 1000 Stickstoffatomen mit C_8- bis C_{30}-Fettsäuren oder freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen darstellen,

zur Absenkung des Cloud Point ("CP") in Mitteldestillat-Brennstoffen, welche vor dem Zusatz von Additiven einen CP-Wert von -8,0°C oder tiefer aufweisen, um mindestens 1,5°C gegenüber dem nicht-additivierten Mitteldestillat-Brennstoff bei einer Dosierung der Mischung im Bereich von 50 bis 300 Gew.-ppm, wobei die CP-Werte jeweils im nicht-sedimentierten Mitteldestillat-Brennstoff bestimmt werden, bei gleichzeitiger Nicht-Verschlechterung des Ansprechverhaltens für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point ("CFPP") bei Zugabe von Kaltfließverbesserern.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine spezielle Mischung aus derartigen Komponenten (A), (B1) und (B2) und inertem Verdünnungsmittel, welches ein Anteil an bestimmten Alkanolen, Phenolen und/oder Carbonsäureestern enthält, sowie die Verwendung dieser speziellen Mischung als Bestandteil von Additivkonzentraten für Mitteldestillat-Brennstoffe.

[0003] Mitteldestillat- Brennstoffe aus fossilem Ursprung, insbesondere Gasöle, Dieselöle oder leichte Heizöle, die aus Erdöl gewonnen werden, haben je nach Herkunft des Rohöls unterschiedliche Gehalte an Paraffinen, insbesondere n- Paraffinen. Bei tiefen Temperaturen kommt es am Trübungspunkt oder Cloud Point ("CP") zur beginnenden Ausscheidung fester Paraffine, die überwiegend oder ausschließlich aus n- Paraffinen bestehen. Bei weiterer Abkühlung bilden die plättchenförmigen n- Paraffinkristalle eine Art von "Kartenhausstruktur" und der Mitteldestillat- Brennstoff stockt, obwohl sein überwiegender Teil noch flüssig ist. Durch die ausgefallenen n- Paraffine im Temperaturbereich zwischen Trübungspunkt (Cloud Point) und Stockpunkt (Pour Point, "PP") wird die Fließfähigkeit der Mitteldestillat-Brennstoffe erheblich beeinträchtigt; die Paraffine verstopfen Filter und verursachen eine ungleichmäßige oder völlig unterbrochene Brennstoffzufuhr zu den Verbrennungsaggregaten. Ähnliche Störungen treten bei leichten Heizölen auf.

[0004] Es ist seit langem bekannt, dass durch geeignete Zusätze das Kristallwachstum der n-Paraffine in Mitteldestillat-Brennstoffen modifiziert werden kann. Gut wirksame Additive verhindern, dass Mitteldestillat-Brennstoffe bei Temperaturen wenige Grade Celsius unterhalb der Temperatur, bei welcher die ersten Paraffinkristalle auskristallisieren, bereits fest werden. Statt dessen werden feine, gut kristallisierende, separate Paraffinkristalle gebildet, welche Filter in Kraftfahrzeugen und Heizungsanlagen passieren oder zumindest einen für den flüssigen Teil der Mitteldestillate durchlässigen Filterkuchen bilden, so dass ein störungsfreier Betrieb sichergestellt ist. Die Wirksamkeit der Fließverbesserer wird nach der europäischen Norm EN 116 indirekt durch Messung des Cold Filter Plugging Point ("CFPP") ausgedrückt.

[0005] Als Kaltfließverbesserer oder Middle Distillate Flow Improvers ("MDFI") werden seit langem beispielsweise Ethylen-Vinylcarboxylat-Copolymere eingesetzt. Ein Nachteil dieser Additive liegt darin, dass die ausgefallenen Paraffinkristalle aufgrund ihrer gegenüber dem flüssigen Teil höheren Dichte dazu neigen, sich beim Lagern mehr und mehr am Boden des Behälters abzusetzen. Dadurch bildet sich im oberen Behälterteil eine homogene paraffinarme Phase und am Boden eine zweiphasige paraffinreiche Schicht. Da sowohl in den Fahrzeugtanks als auch in Lager- oder Liefertanks der Mineralölhändler der Abzug des Kraft- bzw. Brennstoffes meist wenig oberhalb des Behälterbodens erfolgt, besteht die Gefahr, dass die hohe Konzentration an festen Paraffinen zu Verstopfungen von Filtern und Dosiereinrichtungen führt. Diese Gefahr wird um so größer, je weiter die Lagertemperatur die Ausscheidungstemperatur der Paraffine - also den Cloud Point - unterschreitet, da die ausgeschiedene Paraffinmenge mit sinkender Temperatur zunimmt. Insbesondere können auch Anteile an Biodiesel diese unerwünschte Neigung des Mitteldestillat-Brennstoffes zur Paraffinsedimentation verstärken.

[0006] Durch den zusätzlichen Einsatz von Cloud Point Depressants und/oder Paraffindispergatoren können diese

Probleme verringert werden. Insbesondere durch den Einsatz von Cloud Point Depressants kann der Temperaturbereich, in dem Mitteldestillat-Kraftstoffe problemlos genutzt werden können, zu tieferen Temperaturen hin erweitert werden.

[0007] Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die die Umwelt beeinträchtigenden Konsequenzen des Verbrauchs fossiler und mineralischer Brennstoffe steigt das Interesse an alternativen, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Energiequellen. Dazu gehören insbesondere native Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Dies sind insbesondere Triglyceride von Fettsäuren mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen, die zu Niedrigalkylestern wie Methylestern umgesetzt werden. Diese Ester werden allgemein auch als "FAME" (Fatty Acid Methyl Ester) bezeichnet. Mischungen dieser FAME mit Mitteldestillaten besitzen ein schlechteres Kälteverhalten als diese Mitteldestillate alleine. Insbesondere erhöht die Zugabe der FAME die Tendenz zur Bildung von Paraffinsedimenten.

[0008] In der WO 2007/147753 (1) wird eine Mischung aus 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer polaren öllöslichen Stickstoffverbindung, welche in der Lage ist, in Kraftstoffen in der Kälte ausgefallene Paraffinkristalle ausreichend zu dispergieren, 1 bis 50 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Säureamids aus Polyaminen mit 2 bis 1000 Stickstoffatomen und C_8- bis C_{30}-Fettsäuren oder freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen und 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Umsetzungsproduktes aus α,β-Dicarbonsäuren mit 4 bis 300 Kohlenstoffatomen oder deren Derivaten und primären Alkylaminen, sowie die Verwendung dieser Mischung als Zusatz zu Kraftstoffen zur Verbesserung des Kaltfließverhaltens, insbesondere in der Funktion als Paraffindispergator, beschrieben. Sowohl in Mitteldestillat-Kraftstoffen, die vollständig fossilen Ursprungs sind, als auch in Biodiesel-Anteile enthaltenden Mitteldestillat-Kraftstoffen wird mit dieser Mischung eine Absenkung der CP-Werte und/oder CFPP-Werte in der Kraftstoff-Bodenphase nach Sedimentation beobachtet. Die CP- und CFPP-Werte werden dabei aus dem nicht-sedimentierten Gesamt-Kraftstoff und in einem Kurzzeit-Sedimentationstest aus der 20 Vol.-% Bodenphase bestimmt. Explizit veranschaulicht wird die Wirkung dieser Mischung nur an deutschen Winterdiesel-Kraftstoffen mit CP-Werten der nicht-additivierten Kraftstoffen von -5,9°C bis -7,4°C (bestimmt nach ISO 3015), welche nach Zugabe dieser Mischung unverändert bleiben (bei jeweiliger Bestimmung des CP-Wertes aus dem nicht-sedimentierten Kraftstoff) und nur in der Kraftstoff-Bodenphase nach Sedimentation eine Absenkung erfahren. Als polare öllösliche Stickstoffverbindungen werden in (1) beispielsweise das Umsetzungsprodukte aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol hydriertem Ditalgfettamin, das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol hydriertem oder nicht hydriertem Ditalgfettamin oder das Umsetzungsprodukt von 1 Mol eines Alkenylspirobislactons mit 2 Mol hydriertem oder nicht hydriertem Ditalgfettamin genannt. Die in (1) beschriebene Mischung kann dem Kraftstoff unverdünnt oder in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel zugesetzt werden.

[0009] Aus der WO 2007/131894 (2) sind kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen mit einem Gehalt an Kaltfließverbesserern, Detergens-Additiven und Kältestabilisierungsverstärkern bekannt. Als Kältestabilisierungsverstärker wird vor allem das Halbamid aus Maleinsäure und Tridecylamin empfohlen. Diese Kältestabilisierungsverstärker senken insbesondere den durch die Detergentien angehobenen oder nicht mehr ausreichend erniedrigten CFPP-Wert und/oder CP-Wert wieder ab. Als Kaltfließverbesserer werden beispielsweise das Umsetzungsprodukte aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol hydriertem Ditalgfettamin, das Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol hydriertem oder nicht hydriertem Ditalgfettamin oder das Umsetzungsprodukt von 1 Mol eines Alkenylspirobislactons mit 2 Mol hydriertem oder nicht hydriertem Ditalgfettamin genannt. Die in (2) beschriebenen Brennstoffölzusammensetzungen können neben weiteren üblichen Coadditiven unter anderem nicht näher spezifizierte Lösungsvermittler enthalten.

[0010] In der WO 03/042336 (3) werden Mischungen aus einem Ester eines alkoxylierten Polyols und einem polaren stickstoffhaltigem Paraffindispergator, beispielsweise einem Umsetzungsprodukt eines Alkenylspirobislactons mit einem Amin, einem Amid oder Ammoniumsalz einer Aminoalkylenpolycarbonsäure wie Ethylendiamintetraessigsäure oder Nitrilotriessigsäure oder einem Amid einer Dicarbonsäure wie Phthalsäure, als Additive für schwefelarme Mineralöldestillate beschrieben. Diesen Mischungen können Lösungsvermittler wie 2-Ethylhexanol, Decanol, iso-Decanol oder iso-Tridecanol zugesetzt werden.

[0011] Aus der EP-A 1 746 147 (4) sind Copolymere, die neben ethylenisch ungesättigten Estern von Dicarbonsäuren wenigstens ein Olefin sowie gegebenenfalls das Anhydrid einer ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäure einpolymerisiert enthalten, als Cloud Point Depressants zur Erniedrigung des CP-Wertes von Brennstoffölen und Schmierstoffen bekannt.

[0012] Die EP-A 0 413 279 (5) offenbart die Verwendung einer öllöslichen polaren Stickstoffverbindung, welche aus 1 Mol Dodecenylspirolacton und 2 Mol Talgfettamin oder Ditalgfettamin erhältlich ist, in Mitteldestillat-Brennstoffen zur Absenkung des Cloud Point bei gleichzeitiger Nicht-Verschlechterung des Ansprechverhaltens für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point bei der Zugabe von Kaltfließverbesserern.

[0013] Es bestand die Aufgabe, Produkte als leistungsfähigere Cloud Point Depressants zur Verfügung zu stellen, welche ein verbessertes Kaltfließfähigkeitsverhalten von solchen Mitteldestillat-Brennstoffen, die vor der Zugabe von Additive bereits einen relativ niedrigen CP-Wert von -8,0°C oder tiefer aufweisen, gewährleisten, indem sie den Cloud Point ("CP"), bestimmt im nicht-sedimentierten Mitteldestillat-Brennstoff, bei üblichen Dosierraten effizient - d.h. um mindestens 1,5°C - gegenüber dem nicht-additivierten Brennstoff absenken, ohne dabei gleichzeitig das Ansprechver-

halten für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point ("CFPP") bei Zugabe von Kaltfließverbesserern zu verschlechtern, wie es bei den aus dem Stand der Technik bekannten Cloud Point Depressants - so auch bei denen in Dokument (4) beschriebenen - zumeist der Fall ist.

[0014] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die eingangs definierte Verwendung der Mischung, welche die Komponenten (A), (B1) und (B2) umfasst, gelöst.

[0015] Vorzugsweise wird mit der Mischung aus (A), (B1) und (B2) der CP- Wert im Mitteldestillat- Brennstoff um mindestens 1, 8°C, insbesondere um mindestens 2, 3°C, vor allem um mindestens 2, 6°C, gegenüber dem nicht-additivierten Mitteldestillat- Brennstoff bei einer Dosierung der Mischung im Bereich von 150 bis 250 Gew.- ppm, jeweils bestimmt im nicht- sedimentierten Mitteldestillat- Brennstoff, abgesenkt, wobei das Ansprechverhalten für die Absenkung des CFPP- Wertes bei vorheriger oder nachträglicher zusätzlicher Zugabe von Kaltfließverbesserern wie üblichen MDFI, beispielsweise Ethylen- Vinylcarboxylat- Copolymeren, nicht nur nicht verschlechtert sondern in der Regel gegenüber dem Mitteldestillat- Brennstoff, der nur die Kaltfließverbesserer enthält, verbessert wird, und zwar normalerweise durch eine weitere Absenkung der CFPP- Werte um mindestens 2°C, insbesondere um mindestens 3°C, vor allem um mindestens 4°C.

[0016] Im Gegensatz zu der im Stand der Technik angeführten Bestimmungsmethode für die CP- und CFPP-Werte durch Kurzzeit-Sedimentationstests und Messungen aus der 20 Vol.-% Bodenphase - wie in (1) bis (3) beschrieben - legt die vorliegende Erfindung den nicht-sedimentierten Gesamt-Mitteldestillat-Brennstoff der Messung der anwendungstechnisch aussagekräftigen CP- und CFPP-Werte zugrunde und gibt damit die für Raffinerien relevanten, aus Praxisgründen nach oben streng begrenzten CP-Werte des Brennstoffes an.

[0017] Die öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen der Komponente (A), welche - außerhalb des Kontextes der vorliegenden Erfindung für sich allein - in der Lage sind, in Mitteldestillat-Brennstoffen in der Kälte ausgefallene Paraffinkristalle ausreichend, d.h. gemäß den Praxisanforderungen der Mineralölindustrie, zu dispergieren, können sowohl ionischer als auch nicht ionischer Natur sein und besitzen vorzugsweise wenigstens zwei aminische Stickstoffreste mit jeweils einem C_8- bis C_{40}-Kohlenwasserstoffrest als Substituent am Stickstoffatom. Diese Stickstoffreste können auch quaternisiert, das heißt in kationischer Form, vorliegen. Beispiele für solche Stickstoffverbindungen sind Ammoniumsalze und/oder Amide, die durch die Umsetzung wenigstens eines mit wenigstens einem Kohlenwasserstoffrest substituierten Amins mit einer Carbonsäure mit 2 Carboxylgruppen bzw. mit einem geeignetem Derivat davon erhältlich sind. Vorzugsweise enthalten die Amine wenigstens einen linearen C_8- bis C_{40}-Alkylrest.

[0018] Die Komponente (A) stellt Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren wie Cyclohexan- 1, 2- dicarbonsäure, Cyclohexen- 1, 2- dicarbonsäure, Cyclopentan- 1, 2- dicar- bonsäure, Naphthalindicarbonsäuren wie Naphthalin- 1, 2-dicarbonsäure, Naphthalin- 1, 4- dicarbonsäure, Naphthalin- 1, 5- dicarbonsäure und Naphthalin- 1, 8- dicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure sowie mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten wie Octyl, 2- Ethylhexyl, Nonyl, iso- Nonyl, Decyl, 2- Propylheptyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, iso- Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Eicosyl substituierte Bernsteinsäuren dar. Hierbei werden die aufgeführten aromatischen Dicarbonsäure besonders bevorzugt.

[0019] Die primären und sekundären Amine mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen als jeweilige Umsetzungspartner für die Dicarbonsäuren zur Bildung der Komponente (A) sind üblicherweise Monoamine, insbesondere aliphatische Monoamine. Diese primären und sekundären Amine können aus einer Vielzahl von Aminen ausgewählt sein, die- gegebenenfalls miteinander verbundene- Kohlenwasserstoffreste tragen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind diese Amine sekundären Amine und weisen die allgemeine Formel HNR_2 auf, in der die beiden Variablen R unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C_8- bis C_{30}- Alkyl- oder- alkenylreste, insbesondere C_{14}- bis C_{24}-Alkylreste, vor allem C_{16}- bis C_{20}- Alkylreste, bedeuten. Diese längerkettigen Alkyl- bzw.- alkenylreste sind vorzugsweise geradkettig oder nur in geringem Grade verzweigt. In der Regel leiten sich die genannten sekundären Amine hinsichtlich ihrer längerkettigen Alkyl- bzw. alkenlyreste von natürlich vorkommenden Fettsäure bzw. von deren Derivaten ab. Vorzugsweise sind die beiden Reste R gleich. Geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, 2- Ethylhexylamin, Nonylamin, Decylamin, 2- Propylheptyl, Undecylamin, Dodecylamin, Tridecylamin, iso- Tridecylamin, Tetradecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin (Stearylamin), Oleylamin oder Behenylamin. Geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin (Distearylamin) und Methylbehenylamin. Geeignet sind auch Amingemische, insbesondere großtechnisch zugängliche Amingemische wie Fettamine oder hydrierte oder nicht hydrierte Tallamine, beispielsweise hydriertes oder nicht hydriertes Talgfettamin, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, im Kapitel "Amines, aliphatic" beschrieben werden.

[0020] Im übrigen können die oben genannten langkettigen sekundären Amine wie Distearylamin auch in freier, d.h. nicht mit einer Carboxyl-Funktion umgesetzten Form Bestandteil von als Additivkonzentrate für Mitteldestillat-Brennstoffe geeigneten Mischungen sein.

[0021] Als typische Beispiele für die Komponente (A) seien die N, N- Dialkylammoniumsalze von 2- N', N'- Dialkylamidobenzoaten, beispielsweise das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol Ditalgfettamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann, genannt.

[0022] Weiterhin sind die öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen (A) in einer bevorzugten Ausführungsform Amide,

Amidammoniumsalze oder Ammoniumsalze, in denen keine, eine oder mehrere Carbonsäuregruppen in Amidgruppen übergeführt worden sind. Die oben genannten sekundären Amine können mittels Amid-strukturen oder in Form der Ammoniumsalze an die Dicarbonsäuren gebunden sein, auch kann nur ein Teil als Amidstrukturen und ein anderer Teil als Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen nur wenige oder keine freien Säuregruppen vor. Vorzugsweise liegen derartige Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäuren mit sekundären Aminen als gemischte Amid-Ammoniumsalze vor.

[0023] Den öllöslichen aliphatischen Verbindungen der Komponente (B) liegen als Carbonsäure-Bausteine vorzugsweise aliphatische Mono- oder Dicarbonsäuren zugrunde. Die genannten Dicarbonsäuren weisen bezüglich der Stellung der beiden Carboxyl-Funktionen typischerweise eine a,β-Struktur auf. Als Monoamine können der Komponente (B) primäre oder sekundäre Monoamine mit 1 bis 30 Kohlenstoffatome, deren Kohlenwasserstoffreste Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylsubstituenten sind, zugrunde liegen. Als Polyamine können der Komponente (B) solche mit 2 bis 1000, insbesondere 2 bis 500, vor allem 2 bis 100 Stickstoffatomen im Moleküle zugrunde liegen; als Kohlenwasserstoffreste und -brü-ckenglieder kommen hierbei vorzugsweise entsprechende Alkyl- und Alkenyl- bzw. Alkylen- und Alkenylen-Reste in Betracht. Als Alkohole können aliphatische oder cycloaliphatische Mono-, Di- oder Polyalkohole mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen zugrunde liegen. Die öllöslichen aliphatischen Verbindungen der Komponente (B) sind somit in der Regel Carbonsäureamide, Carbonsäurehalbamide, Carbonsäureimide oder Carbonsäureester. In jedem Fall muß mindestens ein Baustein in der Komponente (B) - sei es der Carbonsäure-, der Amin- oder der Alkohol-Baustein - eine oder mehrere geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylketten mit mindestens 8, insbesondere 14, vor allem 16 Kohlenstoffatomen aufweisen.

[0024] Die den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (B1) zugrundeliegenden α, β- Dicarbonsäuren, welche 4 bis 300, insbesondere 4 bis 75, vor allem 4 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen, sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Derivate hiervon, die an der verbrückenden Ethylen- bzw. Ethenylen- Gruppe kürzer- oder längerkettige Hydrocarbyl- Substitutenten aufweisen können, welche Heteroatome und/ oder funktionelle Gruppen enthalten bzw. tragen können. Für die Umsetzung mit den primären Alkyl- bzw. Alkenylaminen werden diese in der Regel in Form der freien Dicarbonsäure oder deren reaktiver Derivate eingesetzt. Als reaktive Derivate können hier Carbonsäurehalogenide, Carbonsäureester oder insbesondere Carbonsäureanhydride eingesetzt werden.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die öllösliche aliphatische Verbindung (B1) ein Umsetzungsprodukt aus Maleinsäureanhydrid und primären C_9- bis C_{15}-Alkylaminen.

[0026] Die den öllöslichen Umsetzungsprodukten der Komponente (B1) zugrunde liegenden primären Alkylamine sind üblicherweise mittelkettige oder langkettige Alkyl- bzw. Alkenylmonoamine mit vorzugsweise 8 bis 30, insbesondere 8 bis 22, vor allem 9 bis 15 Kohlenstoffatomen und linearer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffkette, beispielsweise Octyl-, Nonyl-, iso- Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Tridecyl-, iso- Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl- oder Oleylamin sowie Gemische solcher Amine. Sollen als derartige primäre Alkyl- bzw. Alkenylamine natürlich vorkommende Fettamine eingesetzt werden, eignen sich vor allem Kokosamin, Talgfettamin, Oleylamin, Arachidylamin oder Behenylamin sowie Gemische hieraus. Die Umsetzungsprodukte der Komponente (B1) liegen üblicherweise- je nach Stöchiometrie und Reaktionsführung- als Halb- oder Bisamide der Dicarbonsäure vor; sie können auch untergeordnete Menge an entsprechenden Ammoniumsalzen enthalten.

[0027] Ein typisches Beispiel für ein öllösliches Umsetzungsprodukt der Komponente (B1) ist das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Maleinsäureanhydrid mit 1 Mol iso-Tridecylamin, welches überwiegend als Halbamid der Maleinsäure vorliegt.

[0028] Die den öllöslichen Säureamiden der Komponente (B2) zugrundeliegenden Polyamine können entweder strukturell eindeutig definierte niedermolekulare "Oligo"amine oder Polymere mit bis zu 1000, insbesondere bis zu 500, vor allem bis zu 100 Stickstoffatomen im Makromolekül sein. Bei letzteren handelt es sich dann üblicherweise um Polyalkylenimine, beispielsweise Polyethylenimine, oder Polyvinylamine.

[0029] Die genannten Polyamine werden mit C_8- bis C_{30}- Fettsäuren, insbesondere C_{16}- bis C_{20}- Fettsäuren, oder freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen zu den öllöslichen Säureamiden (B2) umgesetzt. Anstelle der freien Fettsäuren können zur Umsetzung prinzipiell auch reaktive Fettsäurederivate wie die entsprechenden Ester, Halogenide oder Anhydride verwendet werden.

[0030] Die Umsetzung der Polyamine mit den Fettsäure zu den öllöslichen Säureamiden der Komponente (B2) erfolgt vollständig oder partiell. Im letzteren Fall liegen meist untergeordnete Anteile des Produktes üblicherweise in Form von entsprechenden Ammoniumsalzen vor. Die Vollständigkeit der Umsetzung zu den Säureamiden lässt sich in der Regel jedoch durch die Umsetzungsparameter steuern.

[0031] Als für die Umsetzung zu den Säureamiden der Komponente (B2) geeignete Polyamine sind beispielsweise zu nennen: Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, Pentapropylenhexamin, Polyethylenimine eines mittleren Polymerisationsgrades (entsprechend der Anzahl der Stickstoffatome) von z. B. 10, 35, 50 oder 100 sowie Polyamine, die durch Umsetzung von Oligoaminen (unter Kettenverlängerung) mit Acrylnitril und anschließende Hydrierung gewonnen wurden, z. B. N, N'- Bis- (3- aminopropyl)- ethylenediamin.

[0032] Als für die Umsetzung zu den Säureamiden der Komponente (B2) geeignete Fettsäuren kommen reine Fett-

säuren sowie technisch übliche Fettsäuregemische in Betracht, die beispielsweise Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Ölsäure, Linolsäure und/oder Linolensäure enthalten. Von besonderem Interesse sind hierbei natürlich vorkommende Fettsäuregemische, beispielsweise Talgfettsäure, Kokosölfettsäure, Tranfettsäure, Kokospalmkernölfettsäure, Sojaölfettsäure, Rübölfettsäure, Erdnussölfettsäure oder Palmölfettsäure, welche als Hauptkomponenten Ölsäure und Palmitinsäure enthalten.

[0033] Beispiele für freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen, die ebenfalls zur Umsetzung mit den genannten Polyaminen zu den Säureamiden der Komponente (B2) geeignet sind, sind Monoester langkettiger Alkohole von Dicarbonsäuren wie Talgfettalkoholmaleinsäurehalbester oder Talgfettalkoholbernsteinsäurehalbester oder entsprechende Glutar- oder Adipinsäurehalbester.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die öllösliche aliphatische Verbindung (B2) ein öllösliches Säureamid aus aliphatischen Polyaminen mit 2 bis 6 Stickstoffatomen und C_{16}- bis C_{20}- Fettsäuren, wobei alle primären und sekundären Aminofunktionen der Polyamine in Säureamidfunktionen übergeführt sind.

[0035] Ein typisches Beispiel für ein öllösliches Säureamid der Komponente (B2) ist das Umsetzungsprodukt von 3 Mol Ölsäure mit 1 Mol Diethylentriamin.

[0036] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäß verwendete Mischung als zusätzliche Komponente mindestens ein inertes polares Verdünnungsmittel (C) ausgewählt unter C_8- bis C_{30}- Alkanolen, arylsubstituierten C_1- bis C_6- Alkanolen, C_6- bis C_{20}- Phenolen, Monocarbonsäure- monoalkylestern mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und Dicarbonsäure- dialkylestern mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen in einer für die weitere Absenkung des Cloud Point wirksamen Menge. Derartige inerte polare Verdünnungsmittel bewirken nämlich in vielen Fällen bei Kombination mit den Komponenten (A), (B1) und (B2) eine weitere oder eine verstärkte Absenkung des Cloud Point in Mitteldestillat- Brennstoffen, ohne dabei das Ansprechverhalten für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point bei Zugabe von Kaltfließverbesserern zu verschlechtern.

[0037] Als C_8- bis C_{30}-Alkanole kommen für die Komponente (C) beispielsweise in Betracht: n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, iso-Nonanol, n-Decanol, 2-Propylheptanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol, iso-Tridecanol, n-Tetradecanol, n-Pentadecanol, n-Hexadecanol, n-Heptadecanol, n-Octadecanol, n-Nonadecanol und Eicosanol. Besonders gute Wirkung zeigen hiervon die verzweigten Alkanole 2-Ethylhexanol, iso-Nonanol, 2-Propylheptanol, iso-Tridecanol sowie die linearen Alkanole n-Heptadecanol und n-Octadecanol.

[0038] Als arylsubstituierten C_1- bis C_6-Alkanole kommen für die Komponente (C) beispielsweise in Betracht: Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, 3-Phenylpropanol, 4-Phenylbutanol und 6-Phenylhexanol.

[0039] Als C_6- bis C_{20}- Phenole kommen für die Komponente (C) beispielsweise in Betracht: unsubstituiertes Phenol, α- Naphthol, β- Naphthol, o-, m- und p- Kresol, 2- tert.- Butylphenol, 4- tert.- Butylphenol, 2, 4- Di- tert.- bulylphenol und 2, 6- Di- tert.- butylphenol.

[0040] Als Monocarbonsäure- monoalkylester mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen kommen für die Komponente (C) zum einen Ester aus kürzerkettige Carbonsäuren und längerkettigen Alkoholen in Betracht, so beispielsweise der n- Octyl-, 2- Ethylhexyl-, n- Nonyl-, iso- Nonyl-, n- Decyl-, 2- Propylheptyl-, n- Undecyl-, n- Dodecyl-, n- Tridecyl-, iso- Tridecyl-, n- Tetradecyl-, n- Pentadecyl-, n- Hexadecyl-, n- Heptadecyl-, n- Octadecyl-, n- Nonadecyl- und Eicosylester der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, iso- Buttersäure, Valeriansäure, Cyclohexancarbonsäure und Benzoesäure. Vorzugsweise weist hierbei der Carbonsäure- Baustein 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, vor allem 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Besonders gute Wirkung zeigen hierbei die Ester von C_4- bis C_6- Monocarbonsäuren mit den verzweigten längerkettigen Alkanolen 2- Ethylhexanol, iso- Nonanol, 2- Propylheptanol und iso- Tridecanol.

[0041] Weiterhin kommen als Monocarbonsäure- monoalkylester mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen für die Komponente (C) zum anderen Ester aus längerkettige Carbonsäuren und kürzerkettigen Alkoholen in Betracht, so beispielsweise der Methyl-, Ethyl-, n- Propyl-, iso- Propyl-, n- Butyl-, iso- Butyl-, sec.- Butyl- und tert.- Butylester von C_{12}- bis C_{20}- Fettsäuren. Hierbei kommen sowohl reine Fettsäuren sowie technisch übliche Fettsäuregemische in Betracht, die beispielsweise Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Ölsäure, Linolsäure und/ oder Linolensäure enthalten, so beispielsweise die Gemische Talgfettsäure, Kokosölfettsäure, Tranfettsäure, Kokospalmkernölfettsäure, Sojaölfettsäure, Rübölfettsäure, Erdnussölfettsäure oder Palmölfettsäure, welche als Hauptkomponenten Ölsäure und Palmitinsäure enthalten. Der als Biodiesel oder Biodiesel- Komponenten Verwendung findende Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") oder Rapsölmethylester ("RME") kann hier ebenfalls eingesetzt werden.

[0042] Als Dicarbonsäure- dialkylester mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen kommen für die Komponente (C) beispielsweise in Betracht: der Di- n- octyl-, Di- 2- ethylhexyl-, Di- n- nonyl-, Di- iso- nonyl-, Di- n- decyl-, Di- 2- propylheptyl-, Di- n- undecyl-, Di- n- dodecyl-, Di- n- tridecyl-, Di- iso- tridecyl-, Di- n- tetradecyl-, Di- n- pentadecyl-, Di- n- hexadecyl-, Di- n- heptadecyl-, Di- n- octadecyl-, Di- n- nonadecyl- und Dieicosylester der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Cyclohexan- 1, 2- dicarbonsäure, Cyclohexan- 1, 3- dicarbonsäure, Cyclohexan- 1, 4- dicarbon-

säure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Vorzugsweise weist hierbei der Dicarbonsäure- Baustein 2 bis 20, insbesondere 2 bis 12, vor allem 2 bis 8 Kohlenstoffatome auf. Die beiden Esteralkohol- Bausteine können auch verschieden sein, sind aber vorzugsweise gleich. Besonders gute Wirkung zeigen hierbei die Diester von C_4- bis C_6-Dicarbonsäuren mit den verzweigten Alkanolen 2- Ethylhexanol, iso- Nonanol, 2- Propylheptanol und iso- Tridecanol. Ein typisches Beispiel eines derartigen Dicarbonsäurediesters ist Cyclohexan- 1, 2- dicarbonsäure- di- iso- nonylester.

[0043] Unter "Hydrocarbylkette" soll hier ein lineares oder verzweigtes Strukturelement in den genannten Estern verstanden werden, das im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut ist. Solange ihr überwiegender Kohlenwasserstoff-Charakter nicht beinträchtigt wird, kann die Hydrocarbylkette in geringem Umfang Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel enthalten oder funktionelle Gruppen wie Hydroxy oder Amino tragen. Auch Ungesättigtheiten wie ethylenische Doppelbindungen und/oder C=N-Bindungen können auftreten. Diese Hydrocarbylkette ist das Rückgrat der Monocarbonsäure oder des Esteralkohols oder die verbrückende Einheit zwischen zwei Carbonsäure-Funktionen.

[0044] Neben den genannten inerten polaren Verdünnungsmitteln (C) können in der erfindungsgemäß verwendeten Mischung auch noch inerte unpolare Verdünnungsmittel (D) vorliegen. Der Anteil an inerten polaren Verdünnungsmitteln (C) an der Gesamtmenge der inerten Verdünnungsmittel - also der Summe aus (C) und (D) - sollte , wenn ein solches mitverwendet wird, mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 40 Gew.-%, vor allem mindestens 50 Gew.-%, betragen. Als derartige inerte unpolare Verdünnungsmittel sind hier insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Xylole oder Gemische hochsiedender Aromaten wie Solvent Naphtha, zu nennen. Auch Mitteldestillat-Brennstoffe selbst können hier als Verdünnungsmittel verwendet werden.

[0045] Die erfindungsgemäß verwendete Mischung enthält die genannten Komponenten vorzugsweise in folgenden Mengenverhältnissen:

- 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 50 Gew.-%, vor allem 20 bis 40 Gew.-% der Komponente (A),
- 3 bis 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%, vor allem 15 bis 30 Gew.-% der Komponenten (B1) und (B2),
- 0 bis 75 Gew.-%, insbesondere 5 bis 75 Gew.-%, vor allem 30 bis 60 Gew.-% der Summe der Komponenten (C) + (D),

wobei die Summe aller genannten Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

[0046] Die erfindungsgemäß verwendete Mischung kann durch einfaches Vermischen der genannten Komponenten ohne Wärmezufuhr - ohne oder mit Verdünnungsmittel (C) und/oder (D) - hergestellt werden.

[0047] Die erfindungsgemäß verwendete Mischung dient in der Funktion als Cloud Point Depressant als Zusatz zu Mitteldestillat-Brennstoffen, die vor der Zugabe von Additive bereits einen relativ niedrigen CP-Wert von -8,0°C oder tiefer, vor allem von -10,0°C oder tiefer, aufweisen, zur Absenkung des Cloud Point, ohne dabei gleichzeitig das Ansprechverhalten für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point bei Zugabe von Kaltfließverbesserern zu verschlechtern. Mitteldestillat-Brennstoffe, die insbesondere als Gasöle, Petroleum, Dieselöle (Dieselkraftstoffe) oder leichte Heizöle Verwendung finden, werden oft auch als Brennstofföle bezeichnet. Derartige Mitteldestillat-Brennstoffe weisen in der Regel Siedetemperaturen von 150 bis 400°C auf.

[0048] Die erfindungsgemäß verwendete Mischung kann den Mitteldestillat-Brennstoffen ohne oder mit den oben genannten Verdünnungsmitteln zugesetzt werden. Die Dosierrate der Mischung aus den zur Absenkung des Cloud Point wirksamen Komponenten, d.h. aus den Komponenten (A) und (B) bzw. (A), (B) und (C), in den Mitteldestillat-Brennstoffen beträgt in der Regel 5 bis 10.000 Gew.-ppm, insbesondere 10 bis 5000 Gew.-ppm, vor allem 25 bis 1000 Gew.-ppm, z.B. 50 bis 400 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Mitteldestillat-Brennstoff.

[0049] Die erfindungsgemäß verwendete Mischung kann in Mitteldestillat-Brennstoffen, welche rein fossilien Ursprungs sind, d.h. vollständig aus Rohöl hergestellt worden sind, oder auch in Mitteldestillat-Brennstoffen, welche

(E) zu 0,1 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere zu 1 bis 25 Gew.-%, vor allem zu 3 bis 12 Gew.-%, aus mindestens einem Biobrennstofföl, welches auf Fettsäureestern basiert, und

(F) zu 25 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise zu 50 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere zu 75 bis 99 Gew.-%, vor allem zu 88 bis 97 Gew.-%, aus Mitteldestillaten aus fossi lem Ursprung und/oder aus pflanzlichem und/oder tierischem Ursprung, welche im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen und frei von Fettsäureestern sind, bestehen,

zur Absenkung des Cloud Point im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

[0050] Die Brennstoff- Komponente (E) wird meist auch als "Biodiesel" bezeichnet. Bei den Mitteldestillaten der Brennstoff- Komponente (A) handelt es sich vorzugsweise im wesentlichen um Alkylester von Fettsäuren, die sich von pflanzlichen und/ oder tierischen Ölen und/ oder Fetten ableiten. Unter Alkylestern werden üblicherweise Niedrigalkylester,

insbesondere C_1- bis C_4- Alkylester, verstanden, die durch Umesterung der in pflanzlichen und/ oder tierischen Ölen und/ oder Fetten vorkommenden Glyceride, insbesondere Triglyceride, mittels Niedrigalkoholen, beispielsweise Ethanol, n- Propanol, iso- Propanol, n- Butanol, iso- Butanol, sec.- Butanol, tert.- Butanol oder insbesondere Methanol ("FAME"), erhältlich sind.

[0051] Beispiele für pflanzliche Öle, die in entsprechende Alkylester umgewandelt werden und somit als Basis für Biodiesel dienen können, sind Rizinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Palmkernöl, Kokosöl, Senföl, Baumwollsamenöl sowie insbesondere Sonnenblumenöl, Palmöl, Sojaöl und Rapsöl. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich aus Weizen, Jute, Sesam und der Scheabaumnuß gewinnen lassen; weiterhin sind auch Arachisöl, Jatrophaöl und Leinöl verwendbar. Die Gewinnung dieser Öle und deren Umwandlung in die Alkylester sind aus dem Stand der Technik bekannt oder können daraus abgeleitet werden.

[0052] Es können auch schon verwendete pflanzliche Öle, beispielsweise gebrauchtes Frittieröl, gegebenenfalls nach einer entsprechenden Reinigung, in Alkylester umgewandelt werden und somit als Basis für Biodiesel dienen.

[0053] Pflanzliche Fette sind ebenfalls im Prinzip als Quelle für Biodiesel verwendbar, spielen jedoch eine untergeordnete Rolle.

[0054] Beispiele für tierische Fette und Öle, die in entsprechende Alkylester umgewandelt werden und somit als Basis für Biodiesel dienen können, sind Fischöl, Rindertalg, Schweinetalg und ähnliche beim Schlachten oder Verwerten von Nutz- oder Wildtieren als Abfälle anfallende Fette und Öle.

[0055] Als den genannten pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten zugrundeliegenden gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, die meist von 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen und zusätzliche funktionelle Gruppe wie Hydroxylgruppen tragen können, treten in den Alkylestern insbesondere Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Erucasäure und Ricinolsäure, insbesondere in Form von Mischungen solcher Fettsäuren, auf.

[0056] Typische Niedrigalkylester auf Basis von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, die als Biodiesel oder Biodiesel-Komponenten Verwendung finden, sind beispielsweise Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

[0057] Es können jedoch auch die Monoglyceride, Diglyceride und insbesondere Triglyceride selbst, beispielsweise Rizinusöl, oder Mischungen aus solchen Glyceriden als Biodiesel oder Komponenten für Biodiesel eingesetzt werden.

[0058] Unter der Brennstoff-Komponente (F) sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Bereich von 120 bis 450°C siedende Mitteldestillat-Brennstoffe verstanden werden. Solche Mitteldestillat-Brennstoffe werden insbesondere als Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin verwendet, wobei Dieselkraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind.

[0059] Mit Mitteldestillat-Brennstoffen werden Brennstoffe bezeichnet, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C sieden. Vorzugsweise werden schwefelarme Mitteldestillat-Brennstoffe verwendet, d.h. solche, die weniger als 350 Gew.-ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 Gew.-ppm Schwefel, vor allem weniger als 50 Gew.-ppm Schwefel enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Schwefelgehalt der eingesetzten Mitteldestillat-Brennstofte maximal 15 Gew.-ppm, insbesondere maximal 10 Gew.-ppm; solche Mitteldestillat-Brennstoffe werden auch als "schwefelfrei" bezeichnet. Es handelt sich dabei im allgemeinen um Rohöldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbin-dungen enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um solche Mitteldestillat-Brennstoffe, die 95%-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere unter 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen.

[0060] Schwefelarme und schwefelfreie Mitteldestillat-Brennstoffe können auch aus schwereren Erdölfraktionen gewonnen werden, die nicht mehr unter Atmosphärendruck destilliert werden können. Als typische Konversionsverfahren zur Herstellung von Mitteldestillat-Brennstoffen aus schweren Erdölfraktionen seien genannt: Hydrocracken, thermisches Cracken, katalytisches Cracken, Cokerprozesse und/oder Visbreaking. Je nach Verfahrensdurchführung fallen diese Mitteldestillat-Brennstoffe schwefelarm oder schwefelfrei an oder werden einer hydrierenden Raffination unterworfen.

[0061] Vorzugsweise haben die Mitteldestillat-Brennstoffe Aromatengehalte von unter 28 Gew.-%, insbesondere unter 20 Gew.-%. Der Gehalt an Normalparaffinen beträgt zwischen 5% und 50 Gew.-%, vorzugsweise liegt er zwischen 10 und 35 Gew.%.

[0062] Unter den als Kraftstoff- Komponente (F) bezeichneten Mitteldestillat- Brennstoffe sollen hier auch Mitteldestillate verstanden werden, welche sich entweder indirekt von fossilen Quellen wie Erdöl oder Erdgas ableiten lassen oder aber aus Biomasse über Vergasung und anschließende Hydrierung hergestellt werden. Ein typisches Beispiel für einen sich indirekt von fossilen Quellen ableitenden Mitteldestillat- Brennstoff ist der mittels Fischer- Tropsch- Synthese erzeugte GTL ("gas- to- liquid")- Dieselkraftstoff. Aus Biomasse wird beispielweise über den BTL ("biomass- to- liquid")- Prozeß ein Mitteldestillat hergestellt, das entweder allein oder in Mischung mit anderen Mitteldestillaten als Brennstoffkomponente (F) verwendet werden kann. Zu den Mitteldestillaten gehören auch Kohlenwasserstoffe, die durch Hydrierung von Fetten und Fettölen gewonnen werden. Sie enthalten überwiegend n- Paraffine. Den genannten Mitteldestillat-Brennstoffen ist gemeinsam, dass sie im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen und frei von Fettsäureestern sind.

[0063] Die Qualitäten der Heizöle und Dieselkraftstoffe sind beispielsweise in DIN 51603 und EN 590 näher festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A12, S. 617 ff.).

[0064] Die in der erfindungsgemäß verwendeten Mischung enthaltenen öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen der Komponente (A) sind in Mitteldestillat-Brennstoffen hauptsächlich in der Funktion als Paraffindispergatoren ("WASA") bekannt. Derartige öllösliche polare Stickstoffverbindungen entfalten ihre Wirkung als Paraffindispergatoren oft besonders gut erst zusammen mit den üblichen Kaltfließverbesserern. Auch die in der erfindungsgemäß verwendeten Mischung enthaltenen Komponenten (A) entfalten ihre Wirkung zur Absenkung des Cloud Point im Sinne der vorliegenden Erfindung in der Regel besonders gut zusammen mit solchen Kaltfließverbesserern. Insbesondere wird bei der vorliegenden Erfindung das Ansprechverhalten für die Absenkung des CFPP-Wertes bei Mitverwendung solcher Kaltfließverbesserer nicht verschlechtert, in den meisten Fällen wird dieses sogar verbessert.

[0065] Unter Kaltfließverbesserern oder Middle Distillate Flow Improvers ("MDFI") sollen hier insbesondere die nachfolgend aufgelisteten Additivklassen verstanden werden:

(G1) Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
(G2) Kammpolymere;
(G3) Polyoxyalkylene;
(G4) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten;
(G5) Poly(meth)acrylsäureester

[0066] Die MDFI der genannten Additivklassen (G1) bis (G5) sind dem Fachmann bekannt und werden im übrigen ausführlich in der WO 2007/147753 (1) beschrieben.

[0067] Bei den Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer der Additivklasse (G1), welche hier am bedeutsamsten ist, ist das Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)Acrylsäureestern und Olefinen.

[0068] Geeignete Olefine hierfür sind beispielsweise solche mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen sowie mit 1 bis 3, vorzugsweise mit 1 oder 2, insbesondere mit einer Kohlenstoff- Kohlenstoff- Doppelbindung. Im zuletzt genannten Fall kann die Kohlenstoff- Kohlenstoff- Doppelbindung sowohl terminal (α- Olefine) als auch intern angeordnet sein kann. Bevorzugt sind jedoch α- Olefine, besonders bevorzugt α- Olefine mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Propen, 1- Buten, 1- Penten und 1- Hexen.

[0069] Geeignete (Meth) Acrylsäureester sind beispielsweise Ester der (Meth) Acrylsäure mit C_1- bis C_{10}- Alkanolen, insbesondere mit Methanol, Ethanol, Propanol, iso- Propanol, n- Butanol, sec.- Butanol, iso- Butanol, tert.- Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2- Ethylhexanol, Nonanol, 2- Propylheptanol und Decanol.

[0070] Geeignete Alkenylcarbonsäureester sind beispielsweise die Vinyl- und Propenylester von Carbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, deren Kohlenwasserstoffrest linear oder verzweigt sein kann. Bevorzugt sind hierunter die Vinylester. Unter den Carbonsäuren mit verzweigtem Kohlenwasserstoffrest sind solche bevorzugt, deren Verzweigung sich in der α-Position zur Carboxylgruppe befindet, wobei das α-Kohlenstoffatom besonders bevorzugt tertiär ist, d. h. die Carbonsäure eine sogenannte Neocarbonsäure ist. Vorzugsweise ist der Kohlenwasserstoffrest der Carbonsäure jedoch linear.

[0071] Beispiele für geeignete Alkenylcarbonsäureester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl- 2- ethylhexanoat, Neopentansäurevinylester, Hexansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester sowie die entsprechenden Propenylester, wobei die Vinylester bevorzugt sind. Ein besonders bevorzugter Alkenylcarbonsäureester ist Vinylacetat; typische hieraus resultierende Copolymere der Additivklasse (G1) sind Ethylen- Vinylacetat-Copolymere ("EVA"), welche in großem Umfang in Dieselkraftstoffen eingesetzt werden.

[0072] Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist im Copolymer der Additivklasse (G1) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Mol.-%, insbesondere von 10 bis 50 Mol.-% und vor allem von 5 bis 20 Mol.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert.

[0073] Das Copolymer der Additivklasse (G1) weist vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1000 bis 20.000, besonders bevorzugt von 1000 bis 10.000 und insbesondere von 1000 bis 6000 auf.

[0074] Kammpolymere der Additivklasse (G2) sind beispielsweise solche, die in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974)" beschrieben sind. Typische hier einsetzbare Kammpolymere sind durch die Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure mit einem anderen ethylenisch ungesättigten Monomer, beispielsweise mit einem α-Olefin oder einem ungesättigten Ester wie Vinylacetat, und anschließende Veresterung der Anhydrid- bzw. Säurefunktion mit einem Alkohol mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen erhältlich. Weitere verwendbare Kammpolymere sind Copolymere von α-Olefinen und veresterten Comonomeren, beispielsweise veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid oder veresterte Copolymere von Styrol und Fumarsäure. Auch Gemische von Kammpolymeren sind geeignet. Kammpolymere können auch Polyfumarate oder Polymaleinate sein. Außerdem sind Homo- und Copolymere von Vinylethern geeignete Kammpolymere.

[0075] Geeignete Polyoxyalkylene der Additivklasse (G3) sind beispielsweise Polyoxyalkylenester, -ether, -ester/ether und Gemische davon. Bevorzugt enthalten die Polyoxyalkylenverbindungen wenigstens eine, besonders bevorzugt wenigstens zwei lineare Alkylgruppen mit jeweils 10 bis 30 Kohlenstoffatomen und eine Polyoxyalkylengruppe mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von bis zu 5000. Die Alkylgruppe des Polyoxyalkylenrestes enthält dabei vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A 061 895 sowie in der US 4 491 455 beschrieben. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen sind Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Be-vorzugte Polyoxyalkylene sind auch Polyoxyalkylenester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen sind weiterhin Diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt von Stearin- oder Behensäure.

[0076] Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate der Additivklasse (G4) sind beispielsweise Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren und ihre Derivate, wie sie in der EP-A-0 261 957 beschrieben sind.

[0077] Geeignete Poly (meth) acrylsäureester der Additivklasse (G5) sind sowohl Homo- als auch Copolymere von Acryl- und Methacrylsäureestern. Bevorzugt sind Copolymere von wenigstens zwei voneinander verschiedenen (Meth) Acrylsäureestern, die sich bezüglich des einkondensierten Alkohols unterscheiden. Gegebenenfalls enthält das Copolymer noch ein weiteres, davon verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers beträgt vorzugsweise 50.000 bis 500.000. Ein bevorzugtes Polymer ist ein Copolymer von Methacrylsäure und Methacrylsäureestern von gesättigten C_{14}- und C_{15}- Alkoholen, wobei die Säuregruppen mit hydriertem Tallamin neutralisiert sind. Geeignete Poly (meth) acrylsäureester sind beispielsweise in der WO 00/44857 beschrieben.

[0078] Die Mitteldestillat-Brennstoffe enthalten neben der erfindungsgemäß verwendeten Mischung beim Vorliegen von Kaltfließverbesserern aus den Additivklassen (G1) bis (G5) diese in einer Menge von üblicherweise 1 bis 2000 Gew.-ppm, vorzugsweise von 5 bis 1000 Gew.-ppm, insbesondere von 10 bis 750 Gew.-ppm und vor allem von 50 bis 500 Gew.-ppm, z.B. von 150 bis 400 Gew.-ppm.

[0079] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine neue spezielle Mischung aus oben genannten Komponenten, welche für die Absenkung des Cloud Point in Mitteldestillat-Brennstoffen wirksamen sind. Diese spezielle Mischung enthält:

(a1) 5 bis 60 Gew.- %, insbesondere 10 bis 50 Gew.- %, vor allem 20 bis 40 Gew.- % mindestens eines öllöslichen Umsetzungsproduktes (A+) einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder einer mit C_8- bis C_{30}- Kohlenwasser- stoffresten substituierten Bernsteinsäure mit 2 Mol primärer oder sekundärer Amine mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen,

(b1) 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, vor allem 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines öllöslichen aliphatischen Umsetzungsproduktes (B1) einer aliphatischen α,β-Dicarbonsäure mit 4 bis 300 Kohlenstoffatomen oder deren Derivaten mit primären C_8- bis C_{30}-Alkyl- oder -Alkenylaminen,

(b2) 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-%, vor allem 3 bis 10 Gew.-% mindestens eines öllöslichen aliphatischen Säureamids (B2) aus Polyaminen mit 2 bis 1000 Stickstoffatomen und C_8- bis C_{30}-Fettsäuren oder freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen, und

(c/d) 5 bis 75 Gew.- %, insbesondere 20 bis 70 Gew.- %, vor allem 35 bis 65 Gew.- % mindestens eines inerten Verdünnungsmittels, welches neben inerten unpolaren Verdünnungsmittel- Komponenten (D) zu mindestens 20 Gew.- %, bezogen auf die Gesamtmenge an inertem Verdünnungsmittel, mindestens ein inertes polares Verdünnungsmittel (C) ausgewählt unter C_8- bis C_{30}- Alkanolen, Monocarbonsäu re- monoalkylestern mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlen stoffatomen und Dicarbonsäure- dialkylestern mit mindestens einer Hydrocarbyl kette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen umfasst,

wobei die Summe aller vier genannten Komponenten (a1), (b1), (b2) und (c/d) 100 Gew.-% ergibt.

[0080] Diese erfindungsgemäße spezielle Mischung eignet sich als Bestandteil von Additivkonzentraten für Mitteldestillat-Brennstoffe.

[0081] Weiterhin können neben der Absenkung des Cloud Point mit der erfindungsgemäß verwendeten Mischung und mit der erfindungsgemäßen speziellen Mischung eine Reihe weitere Brennstoffeigenschaften verbessert werden. Exemplarisch sollen hier nur die zusätzliche Wirkung als Korrosionsschutz oder die Verbesserung der Oxidationsstabilität genannt werden. Beim Einsatz in extrem schwefelarmen oder schwefelfreien Mitteldestillat-Brennstoffen, die überwiegend oder allein die Komponente (F) enthalten, kann die Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Mischung und der erfindungsgemäßen speziellen Mischung, insbesondere in Kombination mit Kaltfließverbesserern, zu einer Verbesserung der Schmierwirkung beitragen. Die Schmierwirkung wird dabei beispielsweise im sog. HFRR-Test gemäß

ISO 12156 bestimmt.

[0082] Bei der Zugabe der erfindungsgemäß verwendeten Mischung und der erfindungsgemäßen speziellen Mischung zu Mitteldestillat-Brennstoffen mit bereits einem relativ niedrigen CP-Wert von -8,0°C oder tiefer, die vollständig fossilen Ursprungs sind, also aus Rohöl gewonnen wurden, oder die neben dem auf Rohöl basierenden Anteil einen Anteil an Biodiesel enthalten, wird eine deutliche Absenkung der CP-Werte bei gleichzeitiger Nicht-Verschlechterung des Ansprechverhaltens für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point bei Zugabe von Kaltfließverbesserern, unabhängig von der Herkunft oder der Zusammensetzung dieses Brennstoffes, beobachtet. Die erfindungsgemäß verwendete Mischung und die erfindungsgemäße spezielle Mischung weisen eine sehr gute Breitenwirkung auf.

[0083] In der Regel können die genannten Mitteldestillat-Brennstoffe bzw. die genannten Additiv-Konzentrate für Mitteldestillat-Brennstoffe noch als weitere Zusätze in hierfür üblichen Mengen Kaltfließverbesserer (wie oben beschrieben), weitere Paraffindispergatoren, Leitfähigkeitsverbesserer, Korrosionsschutzadditive, Lubricity-Additive, Antioxidantien, Metall-Deaktivatoren, Antischaummittel, Demulgatoren, Detergentien, Cetanzahl-Verbesserer, Farbstoffe oder Duftstoffe oder Gemische davon enthalten. Diese weiteren Zusätze sind - sofern sie oben noch nicht angesprochen worden sind - dem Fachmann geläufig und brauchen deshalb hier nicht weiter erläutert zu werden.

[0084] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiele

[0085] Verwendete Komponenten für die erfindungsgemäß verwendete bzw. erfindungsgemäße spezielle Mischung:

(a1): mit 2 Mol hydriertem Ditalgfettamin umgesetztes Phthalsäureanhydrid;
(b1): mit 1 Mol Tridecylamim umgesetztes Maleinsäureanhydrid;
(b2): mit 3 Mol Ölsäure umgesetztes Diethylentriamin;
(c1): 2-Propylheptanol
(c2): Heptadecanol
(c3) : Cyclohexan- 1, 2- dicarbonsäure- di- iso- nonylester
(c4) : 2, 4- Di- tert.- butylphenol
(c5): Rapsölmethylester
(d1): Sovent Naphtha 150

[0086] Die Herstellung oder die Herkunft der oben genannten Komponenten ist dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

[0087] Aus den oben genannten Komponenten wurden die nachfolgend in Tabelle 1 aufgeführten erfindungsgemäß verwendeten bzw. erfindungsgemäßen speziellen Mischungen M1 bis M 6 hergestellt (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 1

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
(a1)	30	30	30	30	30	30
(b1)	15	15	15	15	15	15
(b2)	7	7	7	7	7	7
(c1)	0	24	0	0	0	0
(c2)	0	0	24	0	0	0
(c3)	0	0	0	24	0	0
(c4)	0	0	0	0	24	0
(c5)	0	0	0	0	0	24
(d1)	48	24	24	24	24	24

[0088] Zur Bestimmung der CP- und CFPP-Werte wurde der nachfolgend charakterisierte Ultra Low Sulphur Dieselkraftstoff (DK1), welcher typisch für den Markt in USA ist, als Mitteldestillat-Brennstoff verwendet:

DK1: CP (nach ISO 3015): -10,4°C
CFPP (nach EN 116): -12°C
Dichte d_{15} (DIN 51577): 835,7 kg/m^3
Siedeanfang (DIN 51751): 185°C, Siedeende: 354°C
Siedebreite der Fraktion 90%-20%: 105°C

(fortgesetzt)

Paraffingehalt (gemäß GC): 21,1 Gew.-% (davon 3,3 Gew.-% > C19)
Schwefelgehalt: 10 Gew.-ppm

Beschreibung der Testmethode:

[0089] Der Kraftstoff DK1 wurde jeweils unter Rühren bei 40°C mit jeweils 200 Gew.-ppm der Mischungen M1 bis M6 (Wirkstoffgehalt: jeweils 104 Gew.-ppm) versetzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Von diesen additivierten Kraftstoffproben wurden der CP nach ISO 3015 und der CFPP nach EN 116 bestimmt, wobei die Messungen - wie schon zuvor am nicht-additivierten Kraftstoff DK1 - jeweils am nicht-sedimentierten Gesamt-Kraftstoff (und nicht an einer in einem Kurzzeit-Sedimentationstest erzeugten Unterphase) vorgenommen wurde. Hierzu wurde gemäß den beiden genannten Normen verfahren. Die in diesem Fall beobachteten Meßgenauigkeiten und Wiederholbarkeiten betrugen für den CP-Wert ±0,1 °C und für den CFPP-Wert ±1°C.

[0090] Anschließend wurde einigen der Kraftstoffproben jeweils 750 Gew.-ppm einer 40 gew.-%igen Lösung eines marktüblichen MDFI auf Basis eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers in Solvent Naphtha 150 zugesetzt (Wirkstoffgehalt: 300 Gew.-ppm), um das Ansprechverhalten auf die Absenkung des CFPP zu überprüfen. In allen Fällen blieb der CP unverändert. Der ursprüngliche CFPP-Wert ohne MDFI-Zusatz ("CFPP") und der jeweilige neue CFPP-Wert ("CFPP *") wurden bestimmt.

[0091] Die erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2:

Mischung	CP [°C]	CFPP [°C]	CFPP * [°C]
unadditivierter DK1	-10,4	-12	
DK1 nur mit MDFI	-10,4		-27
DK1 mit MDFI + M1	-12,7	-12	-31
DK1 mit MDFI + M2	-13,0	-12	-30
DK1 mit MDFI + M3	-13,4	-13	-32
DK1 mit MDFI + M4	-13,0	-12	nicht bestimmt
DK1 mit MDFI + M5	-12,4	-12	-31
DK1 mit MDFI + M6	-12,2	-13	nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Verwendung einer Mischung, umfassend

(A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer von der Komponente (B) verschiedenen öllöslichen polaren Stickstoffverbindung, welche in der Lage ist, in Mitteldestillat-Brennstoffen in der Kälte mit Paraffinkristallen wechselzuwirken, und ausgewählt ist unter Umsetzungsprodukten einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder einer mit C_8- bis C_{30}-Kohlenwasserstoffresten substituierten Bernsteinsäure mit 2 Mol primärer oder sekundärer Amine mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, und

(B) 5 bis 95 Gew.-% einer Mischung zweier öllöslicher aliphatischer Verbindungen (B1) und (B2), enthaltend jeweils mindestens eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylkette mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, erhältlich durch Umsetzung einer aliphatischen Mono- oder Dicarbonsäure oder deren Derivaten mit Mono- oder Polyaminen oder mit Alkoholen, wobei

(B1) Umsetzungsprodukte von aliphatischen a,β-Dicarbonsäuren mit 4 bis 300 Kohlenstoffatomen oder deren Derivaten mit primären C_8- bis C_{30}-Alkyl- oder -Alkenyl-monoaminen und
(B2) öllösliche Säureamide aus Polyaminen mit 2 bis 1000 Stickstoffatomen und C_8- bis C_{30}-Fettsäuren oder freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen darstellen,

zur Absenkung des Cloud Point ("CP") in Mitteldestillat-Brennstoffen, welche vor dem Zusatz von Additiven einen CP-Wert von -8,0°C oder tiefer aufweisen, um mindestens 1,5°C gegenüber dem nicht-additivierten Mitteldestillat-Brennstoff bei einer Dosierung der Mischung im Bereich von 50 bis 300 Gew.-ppm, wobei die CP-Werte jeweils im

nicht-sedimentierten Mitteldestillat-Brennstoff bestimmt werden, bei gleichzeitiger Nicht-Verschlechterung des Ansprechverhaltens für die Absenkung des Cold Filter Plugging Point ("CFPP") bei Zugabe von Kaltfließverbesserern.

2. Verwendung einer Mischung nach Anspruch 1 zur Absenkung des Cloud Point in Mitteldestillat-Brennstoffen, welche einen Schwefelgehalt von maximal 15 Gew.ppm aufweisen.

3. Verwendung einer Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen (A) Amide, Amidammoniumsalze oder Ammoniumsalze sind, in denen keine, eine oder mehrere Carbonsäuregruppen in Amidgruppen übergeführt worden sind.

4. Verwendung einer Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei der die zu den öllöslichen polaren Stickstoffverbindungen (A) umgesetzten primären oder sekundären Amine mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen sekundäre Amine der allgemeinen Formel HNR_2 sind, in der die beiden Variablen R unabhängig voneinander jeweils geradkettige oder verzweigte C_8- bis C_{30}-Alkyl- oder -Alkenylreste bedeuten.

5. Verwendung einer Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die öllösliche aliphatische Verbindung (B1) ein Umsetzungsprodukt aus Maleinsäurenanhydrid und primären C_9- bis C_{15}-Alkylaminen ist.

6. Verwendung einer Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der die öllösliche aliphatische Verbindung (B2) ein öllösliches Säureamid aus aliphatischen Polyaminen mit 2 bis 6 Stickstoffatomen und C_{12}- bis C_{20}-Fettsäuren ist, wobei alle primären und sekundären Aminofunktionen der Polyamine in Säureamidfunktionen übergeführt worden sind.

7. Verwendung einer Mischung nach den Ansprüchen 1 bis 6, umfassend als zusätzliche Komponente mindestens ein inertes polares Verdünnungsmittel (C) ausgewählt unter C_8- bis C_{30}- Alkanolen, arylsubstituierten C_1- bis C_6-Alkanolen, C_6- bis C_{20}- Phenolen, Monocarbonsäure- monoalkylestem mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und Dicarbonsäure- dialkylestern mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen in einer für die weitere Absenkung des Cloud Point wirksamen Menge.

8. Mischung, enthaltend

(a1) 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines öllöslichen Umsetzungsproduktes (A) einer aromatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure oder einer mit C_8- bis C_{30}-Kohlenwasserstoffresten substituierten Bernsteinsäure mit 2 Mol primärer oder sekundärer Amine mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen,
(b1) 3 bis 40 Gew.-% mindestens eines öllöslichen aliphatischen Umsetzungs produktes (B1) einer aliphatischen α,β-Dicarbonsäure mit 4 bis 300 Kohlenstoffatomen oder deren Derivaten mit primären C_8- bis C_{30}-Alkyl- oder -Alkenylaminen,
(b2) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines öllöslichen aliphatischen Säureamids (B2) aus Polyaminen mit 2 bis 1000 Stickstoffatomen und C_8- bis C_{30}-Fettsäuren oder freie Carboxylgruppen enthaltenden fettsäureanalogen Verbindungen, und
(c/d) 5 bis 75 Gew.- % mindestens eines inerten Verdünnungsmittels, welches neben inerten unpolaren Verdünnungsmittel- Komponenten (D) zu mindestens 20 Gew.- %, bezogen auf die Gesamtmenge an inertem Verdünnungsmittel, mindestens ein inertes polares Verdünnungsmittel (C) ausgewählt unter C_8- bis C_{30}- Alkanolen, arylsubstituierten C_1- bis C_6- Alkanolen, C_6- bis C_{20}- Phenolen, Monocarbonsäure- monoalkylestem mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen und Dicarbonsäure- dialkylestern mit mindestens einer Hydrocarbylkette mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen umfasst,

wobei die Summe aller vier genannten Komponenten 100 Gew.-% ergibt.

9. Verwendung der Mischung nach Anspruch 8 als Bestandteil von Additivkonzentraten für Mitteldestillat-Brennstoffe.

Claims

1. The use of a mixture comprising

(A) 5 to 95% by weight of at least one oil-soluble polar nitrogen compound which is different from component (B) and is capable of interacting with paraffin crystals in middle distillate fuels under cold conditions, and is selected from reaction products of an aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acid or of a succinic acid substituted

by C_8- to C_{30}-hydrocarbon radicals with 2 mol of primary or secondary amines having at least 8 carbon atoms, and (B) 5 to 95% by weight of a mixture of two oil-soluble aliphatic compounds (B1) and (B2) each comprising at least one straight-chain or branched alkyl or alkenyl chain having at least 8 carbon atoms, obtainable by reacting an aliphatic mono- or dicarboxylic acid or derivatives thereof with mono- or polyamines or with alcohols, wherein

(B1) are reaction products of aliphatic α,β-dicarboxylic acids having 4 to 300 carbon atoms or derivatives thereof with primary C_8-to C_{30}-alkyl- or -alkenylmonoamines and
(B2) are oil-soluble acid amides formed from polyamines having 2 to 1000 nitrogen atoms and C_8- to C_{30}-fatty acids or fatty acid analogous compounds comprising free carboxyl groups,

for lowering the cloud point ("CP") in middle distillate fuels which, before the addition of additives, have a CP of -8.0°C or lower by at least 1.5°C compared to the unadditized middle distillate fuel at a dosage of the mixture in the range from 50 to 300 ppm by weight, the CP values each being determined in the unsedimented middle distillate fuel, with no simultaneous deterioration in the response behavior for the lowering of the cold filter plugging point ("CFPP") on addition of cold flow improvers.

2. The use of a mixture according to claim 1 for lowering the cloud point in middle distillate fuels which have a sulfur content of not more than 15 ppm by weight.

3. The use of a mixture according to claim 1 or 2, in which the oil-soluble polar nitrogen compounds (A) are amides, amide ammonium salts or ammonium salts in which no, one or more carboxylic acid groups has/have been converted to amide groups.

4. The use of a mixture according to claims 1 to 3, in which the primary or secondary amines which have at least 8 carbon atoms and have been converted to the oil-soluble polar nitrogen compounds (A) are secondary amines of the general formula HNR_2 in which both R variables are each independently straight-chain or branched C_8- to C_{30}-alkyl or -alkenyl radicals.

5. The use of a mixture according to claim 1 or 2, in which the oil-soluble aliphatic compound (B1) is a reaction product of maleic anhydride and primary C_9- to C_{15}-alkylamines.

6. The use of a mixture according to claim 1 or 2, in which the oil-soluble aliphatic compound (B2) is an oil-soluble acid amide formed from aliphatic polyamines having 2 to 6 nitrogen atoms and C_{12}- to C_{20}-fatty acids, all primary and secondary amino functions of the polyamines having been converted to acid amide functions.

7. The use of a mixture according to claims 1 to 6, comprising, as an additional component, at least one inert polar diluent (C) selected from C_8- to C_{30}- alkanols, aryl- substituted C_1- to C_6- alkanols, C_6- to C_{20}- phenols, monoalkyl monocarboxylates having at least one hydrocarbyl chain having 8 to 30 carbon atoms and dialkyl dicarboxylates having at least one hydrocarbyl chain having 8 to 30 carbon atoms in an amount effective for the further lowering of the cloud point.

8. A mixture comprising

(a1) 5 to 60% by weight of at least one oil-soluble reaction product (A) of an aromatic or cycloaliphatic dicarboxylic acid or of a succinic acid substituted by C_8- to C_{30}-hydrocarbon radicals with 2 mol of primary or secondary amines having at least 8 carbon atoms,
(b1) 3 to 40% by weight of at least one oil-soluble aliphatic reaction product (B1) of an aliphatic α,β-dicarboxylic acid having 4 to 300 carbon atoms or derivatives thereof with primary C_8- to C_{30}-alkyl- or -alkenylamines,
(b2) 1 to 30% by weight of at least one oil-soluble aliphatic acid amide (B2) formed from polyamines having 2 to 1000 nitrogen atoms and C_8- to C_{30}-fatty acids or fatty acid analog compounds comprising free carboxyl groups, and
(c/d) 5 to 75% by weight of at least one inert diluent which, as well as inert nonpolar diluent components (D), comprises to an extent of at least 20% by weight, based on the total amount of inert diluent, at least one inert polar diluent (C) selected from C_8- to C_{30}- alkanols, aryl- substituted C_1- to C_6- alkanols, C_6- to C_{20}- phenols, monoalkyl monocarboxylates having at least one hydrocarbyl chain having 8 to 30 carbon atoms and dialkyl dicarboxylates having at least one hydrocarbyl chain having 8 to 30 carbon atoms,

where the sum of all four components mentioned adds up to 100% by weight.

9. The use of the mixture according to claim 8 as a constituent of additive concentrates for middle distillate fuels.

Revendications

1. Utilisation d'un mélange comprenant :

(A) 5 à 95 % en poids d'au moins un composé azoté polaire soluble dans les huiles, différent du composant (B), qui est en mesure d'interagir à froid avec des cristaux de paraffine dans des combustibles de distillat moyen, et qui est choisi parmi les produits de réaction d'un acide dicarboxylique aromatique ou cycloaliphatique ou d'un acide succinique substitué avec des radicaux hydrocarbonés en C_8 à C_{30} avec 2 moles d'amines primaires ou secondaires contenant au moins 8 atomes de carbone, et
(B) 5 à 95 % en poids d'un mélange de deux composés aliphatiques solubles dans les huiles (B1) et (B2), contenant chacun au moins une chaîne alkyle ou alcényle linéaire ou ramifiée contenant au moins 8 atomes de carbone, pouvant être obtenus par réaction d'un acide mono- ou dicarboxylique aliphatique ou ses dérivés avec des mono- ou polyamines ou avec des alcools,

(B1) correspondant à des produits de réaction d'acides α, β- dicarboxyliques aliphatiques contenant 4 à 300 atomes de carbone ou leurs dérivés avec des alkyl- ou alcényl- monoamines primaires en C_8 à C_{30} et (B2) correspondant à des amides d'acides solubles dans les huiles de polyamines contenant 2 à 1 000 atomes d'azote et d'acides gras en C_8 à C_{30} ou de composés analogues à des acides gras contenant des groupes carboxyle libres,

pour l'abaissement du point de trouble (« CP ») de combustibles de distillat moyen, qui présentent avant l'ajout d'additifs une valeur CP de -8,0 °C ou moins, d'au moins 1,5 °C par rapport au combustible de distillat moyen sans additif, à un dosage du mélange dans la plage allant de 50 à 300 ppm en poids, les valeurs CP étant à chaque fois déterminées dans le combustible de distillat moyen non sédimenté, sans aggravation simultanée du comportement de réponse pour l'abaissement de la température limite de filtrabilité des gazoles (« CFPP ») lors de l'ajout d'agents d'amélioration de l'écoulement à froid.

2. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1 pour l'abaissement du point de trouble de combustibles de distillat moyen présentant une teneur en soufre d'au plus 15 ppm en poids.

3. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les composés azotés polaires solubles dans les huiles (A) sont des amides, des sels d'amide-ammonium ou des sels d'ammonium, dans lesquels aucun, un ou plusieurs des groupes acide carboxylique ont été transformés en groupes amide.

4. Utilisation d'un mélange selon les revendications 1 à 3, dans laquelle les amines primaires ou secondaires contenant au moins 8 atomes de carbone transformées en les composés azotés polaires solubles dans les huiles (A) sont des amines secondaires de formule générale HNR_2, dans laquelle les deux variables R signifient à chaque fois indépendamment l'une de l'autre des radicaux alkyle ou alcényle en C_8 à C_{30} linéaires ou ramifiés.

5. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le composé aliphatique soluble dans les huiles (B1) est un produit de réaction d'anhydride de l'acide maléique et d'alkylamines primaires en C_9 à C_{15}.

6. Utilisation d'un mélange selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le composé aliphatique soluble dans les huiles (B2) est un amide d'acide soluble dans les huiles de polyamines aliphatiques contenant 2 à 6 atomes d'azote et d'acides gras en C_{12} à C_{20}, toutes les fonctions amino primaires et secondaires des polyamines ayant été transformées en fonctions amide d'acide.

7. Utilisation d'un mélange selon les revendications 1 à 6, comprenant en tant que composant supplémentaire au moins un diluant polaire inerte (C) choisi parmi les alcanols en C_8 à C_{30}, les alcanols en C_1 à C_6 à substitution aryle, les phénols en C_6 à C_{20}, les esters monoalkyliques d'acides monocarboxyliques contenant au moins une chaîne hydrocarbyle de 8 à 30 atomes de carbone et les esters dialkyliques d'acides dicarboxyliques contenant au moins une chaîne hydrocarbyle de 8 à 30 atomes de carbone, en une quantité efficace pour l'abaissement supplémentaire du point de trouble.

8. Mélange, contenant :

(a1) 5 à 60 % en poids d'au moins un produit de réaction soluble dans les huiles (A1) d'un acide dicarboxylique aromatique ou cycloaliphatique ou d'un acide succinique substitué avec des radicaux hydrocarbonés en C_8 à C_{30} avec 2 moles d'amines primaires ou secondaires contenant au moins 8 atomes de carbone,
(b1) 3 à 40 % en poids d'au moins un produit de réaction aliphatique soluble dans les huiles (B1) d'un acide α, β-dicarboxylique aliphatique contenant 4 à 300 atomes de carbone ou ses dérivés avec des alkyl- ou alcénylamines primaires en C_8 à C_{30},
(b2) 1 à 30 % en poids d'au moins un amide d'acide aliphatique soluble dans les huiles (B2) de polyamines contenant 2 à 1 000 atomes d'azote et d'acides gras en C_8 à C_{30} ou de composés analogues à des acides gras contenant des groupes carboxyle libres, et
(c/d) 5 à 75 % en poids d'au moins un diluant inerte qui comprend, en plus de composants diluants inertes apolaires (D), au moins 20 % en poids, par rapport à la quantité totale du diluant inerte, d'au moins un diluant inerte polaire (C), choisi parmi les alcanols en C_8 à C_{30}, les alcanols en C_1 à C_6 à substitution aryle, les phénols en C_6 à C_{20}, les esters monoalkyliques d'acides monocarboxyliques contenant au moins une chaîne hydrocarbyle de 8 à 30 atomes de carbone et les esters dialkyliques d'acides dicarboxyliques contenant au moins une chaîne hydrocarbyle de 8 à 30 atomes de carbone,

la somme des quatre composants cités étant de 100 % en poids.

9. Utilisation du mélange selon la revendication 8 en tant que constituant de concentrés additifs pour combustibles de distillat moyen.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2007147753 A **[0008] [0066]**
- WO 2007131894 A **[0009]**
- WO 03042336 A **[0010]**
- EP 1746147 A **[0011]**
- EP 0413279 A **[0012]**
- EP 061895 A **[0075]**
- US 4491455 A **[0075]**
- EP 0261957 A **[0076]**
- WO 0044857 A **[0077]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Amines, aliphatic. Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry **[0019]**
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. vol. A12, 617 ff **[0063]**
- **N. A. PLATE ; V. P. SHIBAEV.** Comb-Like Polymers. Structure and Properties. *J. Poly. Sci. Macromolecular Revs.,* 1974, vol. 8, 117-253 **[0074]**