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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. November 2007 (22.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/131894 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10L 1/19 (2006.01) *C10L 1/188* (2006.01)
C10L 1/224 (2006.01) *C10L 1/196* (2006.01)
C10L 1/24 (2006.01) *C10L 1/197* (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/054342

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2007 (04.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06113851.7 12. Mai 2006 (12.05.2006) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KARL, Jörn** [DE/DE]; Sauerbruchstr. 22, 67063 Ludwigshafen (DE). **REBHOLZ, Uwe** [US/DE]; Im Dellchen 30, 67678 Mehlingen (DE). **WALTER, Marc** [FR/DE]; Matthäus-Merian-Ring 8 e, 67227 Frankenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

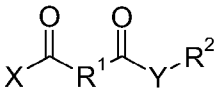
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LOW TEMPERATURE STABILIZED FUEL OIL COMPOSITIONS

(54) Bezeichnung: KÄLTESTABILISIERTE BRENNSTOFFÖLZUSAMMENSETZUNGEN



(I)

(57) Abstract: Low temperature stabilized fuel oil compositions comprise a major weight percentage of a middle distillate fuel which boils in the range of 120-500°C and smaller weight percentages of (A) at least one cold flow improver, (B) at least one detergent additive and (C) at least one low temperature stabilization amplifier (I) which has at least one group with at least 4 carbon atoms.

(57) Zusammenfassung: Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsteil eines im Bereich von 120-500°C siedenden Mitteldestillatbrennstoffes und kleinere Gewichtsanteile (A) mindestens eines Kaltfließverbesserers, (B) mindestens eines Detergens-Additivs und (C) mindestens eines Kältestabilisierungsverstärkers (I), der mindestens einen Reste mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen aufweist.

WO 2007/131894 A2

Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen, die mindestens einen Kaltfließverbesserer, mindestens ein Detergens-Additiv und mindestens ein spezielles Dicarbonsäure-Derivat als Kältestabilisierungsverstärker enthalten. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieser speziellen Dicarbonsäure-Derivate als Kältestabilisierungsverstärker in Brennstoffölzusammensetzungen.

Paraffinische Wachse enthaltende Mitteldestillatbrennstoffe wie Kerosin, Heizöl und Diesel zeigen bei Temperaturerniedrigung eine deutliche Verschlechterung der Fließeigenschaften. Die Ursache hierfür liegt in der ab der Temperatur des Cloud Points ("CP") auftretenden Kristallisation längerkettiger Paraffine, die große, plättchenförmige Wachskristalle bilden. Diese Wachskristalle besitzen eine schwammartige Struktur und führen zu einem Einschluss anderer Kraftstoffbestandteile in den Kristallverbund. Das Auftreten dieser Kristalle führt schnell zur Verklebung von Kraftstofffiltern sowohl in Tanks als auch in Kraftfahrzeugen. Bei Temperaturen unterhalb des Pour Points ("PP") findet schließlich kein Fluss des Kraftstoffs mehr statt.

Bei Mitteldestillatbrennstoffen gelten der Cloud Point ("CP"; ASTM D 2500), die Wax Appearance Temperature ("WAT"; ASTM D 3117) und/oder der Cold Filter Plugging Point ("CFPP"; DIN EN 116) als Maß für deren Kältestabilität. Mitteldestillatbrennstoffe wie Kerosin, Heizöl und Diesel bestehen als Multikomponentensysteme aus Kohlenwasserstoffen mit verschiedener Kettenlänge und Verzweigung. Der Cloud Point ist umso höher, je mehr langkettige n-Paraffine, die für den Kristallisationsstart verantwortlich gemacht werden, im Mitteldestillat enthalten sind. Um die Qualität und Handhabbarkeit von Heizöl zu sichern, darf gemäß DIN 51 603-1 dessen CP-Wert maximal 3°C betragen. Zwar existiert eine entsprechende Spezifizierung für Dieselkraftstoff gemäß EN 590 für gemäßigte klimatische Bedingungen nicht, dennoch werden auch hier in Abhängigkeit von Region und Jahreszeit bestimmte Anforderungen an den CP-Wert gestellt (z.B. Deutscher Winterdiesel: CP = -7 °C). Der Cold Filter Plugging Point (CFPP) gibt an, ab welcher Temperatur ein Mitteldestillatbrennstoff aufgrund der Ausbildung von Paraffinkristallen in der Kälte einen Filter unter genormten Bedingungen nicht mehr passieren kann.

Um den CFPP und den CP abzusenken, werden schon seit längerer Zeit Additive oder Additivmischungen in Mitteldestillatbrennstoffen eingesetzt, die das Auftreten und das Wachstum von Paraffinkristallen in der Kälte erschweren oder verhindern. Häufig wird eine Kombination aus Nukleatoren zur frühen Bildung von Kleinstkristallen von Paraffinen und den eigentlichen Kaltfließverbesserern verwendet. Letztere zeigen ähnliche Kristallisationseigenschaften wie die Paraffine des Mitteldestillatbrennstoffes, verhin-

dern jedoch deren Wachstum, so dass ein Passieren des Filters bei im Vergleich zu unadditiviertem Mitteldestillatbrennstoff deutlich niedrigeren Temperaturen möglich ist.

Es hat sich herausgestellt, dass in Brennstoffölzusammensetzungen, beispielsweise Dieselkraftstoffen, eingesetzte Detergentien, welche der Reduzierung oder Verhinderung von Ablagerungen in den mit diesen Brennstoffölzusammensetzungen betriebenen Verbrennungsmotoren dienen, mit üblicherweise in den Raffinerien insbesondere im Winterhalbjahr zugesetzten Kälteadditiven oder Kaltfließverbesserern in unerwünschter Weise wechselwirken können, so dass die geforderte Kältestabilität des Kraftstoffes nicht mehr gewährleistet ist. Dies kann sich beispielsweise negativ in der Erhöhung oder in der nicht mehr ausreichenden Erniedrigung der CPFF-Werte und/oder der CP-Werte ausdrücken.

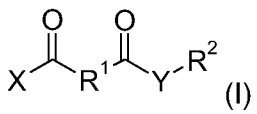
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, die Kältestabilität von Brennstoffölzusammensetzungen, die Kaltfließverbesserer bzw. ein Kälteadditive zusammen mit Detergens-Additiven enthalten, zu verbessern.

Demgemäß wurden kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen gefunden, welche einen größeren Gewichtsteil eines im Bereich von 120-500°C siedenden Mitteldestillatbrennstoffes und kleinere Gewichtsanteile

(A) mindestens eines Kaltfließverbesserers,

(B) mindestens eines Detergens-Additivs und

(C) mindestens eines Kältestabilisierungsverstärkers der allgemeinen Formel I


(I)

in der

R^1 einen Hydrocarbylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bezeichnet,

R^2 einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

X für OH, OR^3 oder NR^4R^5 steht, wobei R^3 einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasser-stoff oder Hydrocarbylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeuten,

Y für O, S oder NR^6 steht, wobei R^6 Wasserstoff oder einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist,

enthalten.

Verbindungen des Typs der genannten allgemeinen Formel I sind als Ottokraftstoffadditive bekannt. So werden in der EP-A 301 448 Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von Amiden von Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren, beispielsweise Monoamide von Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, als ventilsitzverschleißmindernde Additive für Ottokraftstoffe beschrieben. In ähnlicher Weise offenbart die EP-A 555 006 die verschleißmindernde Wirkung von Dicarbonsäure-Derivaten wie dem Umsetzungsprodukt von Maleinsäureanhydrid mit einem sekundären Amin zum Halbamid in Form des Alkalimetallsalzes bei mit Ottokraftstoff betriebenen Verbrennungsmotoren.

In der EP-A 798 364 werden Amide, erzeugt durch Kondensationsreaktionen von Carbonsäuren mit aliphatischen Aminen, als Additive für Dieselkraftstoffe zur Verringerung der Ablagerungen an den Einspritzdüsen, zur Erhöhung der Schmierfähigkeit des Kraftstoffes und zur Verringerung des Verschleißes der Einspritzpumpen beschrieben. Diese Amide basieren vorzugsweise auf längerkettigen Monocarbonsäuren, insbesondere mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Ölsäure und auf längerkettigen Aminen, insbesondere solche mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Oleylamin oder Oleylpropylendiamin. Jedoch werden auch Dodecenylbernsteinsäure und dessen Anhydrid als Ausgangsmaterial für solche Amide aufgeführt. Die genannten Amide können zusammen mit anderen üblichen Dieseladditiven wie Tieftemperatur-Fließfähigkeitsverbesserern, Cetanzahl-Verbesserern, Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Rost- und Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren und Schauminhibitoren eingesetzt werden.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind Dicarbonsäure-Derivate. Je nach Bedeutung der Variablen X und Y liegen sie als Halbester, Halbthioester, Halbamide, Diester, Bisthioester, Diamide oder gemischte Derivate mit jeweils zwei verschiedenen Funktionen aus der Gruppe der Ester-, Thioester- und Amid-Funktionen vor.

Die Variable R^1 in den Verbindungen I stellt das Brückenglied zwischen den beiden Carbonylkohlenstoffatomen dar. Unter einem Hydrocarbylenrest soll hier ein praktisch reiner zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest jeglicher Struktur verstanden werden, der jedoch – solange dies den dominierenden Kohlenwasserstoffcharakter nicht verfälscht – noch in geringen Umfang Heteroatome, beispielsweise O oder N, und/oder funktionelle Gruppen mit Heteroatomen, beispielsweise OH-Gruppen, aufweisen kann. Der Hydrocarbenylrest kann gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Natur sein; er kann linear, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein.

Vorzugsweise bezeichnet R^1 eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 12, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, Tetramethylen, Pentamethylen oder Hexamethylen, eine 1,2-Vinylidengruppe der Formel -CH=CH- oder eine 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylengruppe.

Stehen die Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 für eine Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, soll dieser hier als ein praktisch reiner Kohlenwasserstoffrest jeglicher Struktur verstanden werden, der jedoch – solange dies den dominierenden Kohlenwasserstoffcharakter nicht verfälscht – noch in geringen Umfang Heteroatome, beispielsweise O oder N, und/oder funktionelle Gruppen mit Heteroatomen, beispielsweise OH-Gruppen, aufweisen kann. Dieser Hydrocarbylrest kann gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Natur sein; er kann linear, verzweigt oder cyclisch aufgebaut sein.

Vorzugsweise bezeichnet ein Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Rahmen der vorliegenden Erfindung einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest wie Methyl, Ethyl, Vinyl, n-Propyl, Isopropyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Neononyl, Decyl, Neodecyl, Undecyl, Neoundecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl (Stearyl), Oleyl, Linolyl, Linolenyl, Nonadecyl, Eicosyl, Hencosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Pentacosyl, Hexacosyl, Heptacosyl, Octacosyl, Nonacosyl, Squalyl oder deren Konstitutionsisomere. Derartige längerkettige Alkylreste können auch aus natürlich vorkommenden Quellen stammen, insbesondere aus Glyceriden bzw. den zugrundeliegenden Fettsäuren.

Weiterhin kann ein Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch einen Aryl-, Alkaryl- oder Arylalkylrest bezeichnen, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl oder o-, m- oder p-Xylyl.

Mindestens einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 in den Kältestabilisierungsverstärkern I muß mindestens 4, vorzugsweise mindestens 6, insbesondere mindestens 8, vor allem mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweisen, damit die Additivkomponenten (C) die notwendige Öllöslichkeit besitzt. Derartige längerkettige Reste liegen üblicherweise in Form von linearen oder geringfügig verzweigten Alkyl- oder Alkenylketten vor, wie sie oben beschrieben sind. Die übrigen Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 sind dann üblicherweise kurzkettig, d.h. sie weisen in der Regel 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf, oder stehen gegebenenfalls für Wasserstoff.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen somit mindestens einen Kältestabilisierungsverstärker I, bei dem mindestens einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 mindestens 4, vorzugsweise mindestens 6, insbesondere mindestens 8, vor allem mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen mindestens einen Kältestabilisierungsverstärker I, bei dem die Variable X in den für OH steht; es handelt sich dann um Dicarbonsäurehalbester, Dicarbonsäurehalbthioester oder Dicarbonsäurehalbamide.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen mindestens einen Kältestabilisierungsverstärker I, der sich von Maleinsäure ableitet, d.h. das Brückenglied R^1 ist eine 1,2-Vinylidengruppe der Formel -CH=CH-.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen als Kältestabilisierungsverstärker I mindestens ein Halbamid der Maleinsäure (Y = NR^6), bei dem mindestens einer der Rest R^2 oder R^6 mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist. Derartige Maleinsäurehalbamide unterliegen der Formel HOOC-CH=CH-CO-NR^2R^6, in der einer der Reste R^2 oder R^6 oder beide Reste R^2 und R^6 einen Hydrocarbylrest mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeuten. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Halbamid aus Maleinsäure und Tridecylamin (R^2 = Tridecyl, R^6 = H), welches in bekannter Weise durch Umsetzung von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Tridecylamin in äquimolarem Verhältnis erhältlich ist.

Die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen enthalten den Kältestabilisierungsverstärker der Komponente (C) bzw. das Gemisch solcher Kältestabilisierungsverstärker in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 2000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 5 bis 1000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 200 Gew.-ppm, z.B. von 30 bis 100 Gew.-ppm.

Unter Kaltfließverbesserern der Komponente (A) sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Additive verstanden werden, die die Kälteeigenschaften von Brennstoffölzusammensetzungen verbessern. Neben den eigentlichen Kaltfließverbesserern ("MDFI") sind dies insbesondere auch Nukleatoren, Paraffindispergatoren ("WASA") und die Kombination von MDFI und WASA ("WAFI") (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A16, S. 719 ff.).

Als derartige Kaltfließverbesserer sind für die vorliegende Erfindung als Komponente

(A) vorteilhafterweise ein oder mehrere Vertreter auszuwählen aus
(Aa) Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
(Ab) Kammpolymeren;
(Ac) Polyoxyalkylenen;
(Ad) polaren Stickstoffverbindungen;
(Ae) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten; und/oder
(Af) Poly(meth)acrylsäureestern.

Bei den Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer der Gruppe (Aa) ist das Monomer vorzugsweise ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern, (Meth)Acrylsäureestern und Olefinen.

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

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

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.

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

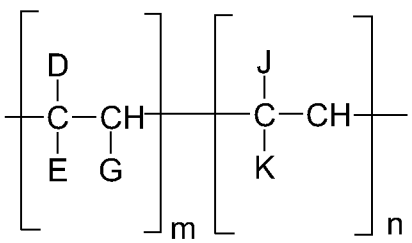
Besonders bevorzugt ist das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt unter Alkenylcarbonsäureestern.

Geeignet sind auch Copolymere, die zwei oder mehrere voneinander verschiedene Alkenylcarbonsäureester einpolymerisiert enthalten, wobei diese sich in der Alkenylfunktion und/oder in der Carbonsäuregruppe unterscheiden. Ebenfalls geeignet sind Copolymere, die neben dem/den Alkenylcarbonsäureester(n) wenigstens ein Olefin und/oder wenigstens ein (Meth)Acrylsäureester einpolymerisiert enthalten.

Das ethylenisch ungesättigte Monomer ist im Copolymer der Gruppe (Aa) in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Mol.-% und insbesondere von 5 bis 20 Mol.-%, bezogen auf das Gesamtcopolymer, einpolymerisiert.

Das Copolymer der Gruppe (Aa) 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.

Kammpolymere der Gruppe (Ab) sind beispielsweise solche, die in "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Platé und V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, Seiten 117 bis 253 (1974) beschrieben sind. Von den dort beschriebenen sind beispielsweise Kammpolymere der Formel II geeignet



(II)

worin

D für R^{17}, $COOR^{17}$, $OCOR^{17}$, R^{18}, $OCOR^{17}$ oder OR^{17} steht,

E für H, CH_3, D oder R^{18} steht,

G für H oder D steht,

J für H, R^{18}, $R^{18}COOR^{17}$, Aryl oder Heterocyclyl steht,

K für H, $COOR^{18}$, $OCOR^{18}$, OR^{18} oder COOH steht,

L für H, R^{18} $COOR^{18}$, $OCOR^{18}$, COOH oder Aryl steht,

wobei

R^{17} für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,

R^{18} für einen Kohlenwasserstoffrest mit wenigstens einem Kohlenstoffatom, vorzugsweise mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, steht,
m für einen Molenbruch im Bereich von 1,0 bis 0,4 steht und
n für einen Molenbruch im Bereich von 0 bis 0,6 steht.

Bevorzugte Kammpolymere sind beispielsweise 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 bevorzugte 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.

Geeignete Polyoxyalkylene der Gruppe (Ac) 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 Molekulargewicht von bis zu 5000. Die Alkylgruppe des Polyoxyalkylenrestes enthält dabei vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Derartige Polyoxyalkylenverbindungen sind beispielsweise in der EP-A-0 061 895 sowie in der US 4,491,455 beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird. Bevorzugte Polyoxyalkylenester, -ether und ester/ether besitzen die allgemeine Formel III

$$R^{19}[O\text{-}(CH_2)_y]_xO\text{-}R^{20} \qquad (III)$$

worin
R^{19} und R^{20} jeweils unabhängig voneinander für R^{21}, R^{21}-CO-, R^{21}-O-CO$(CH_2)_z$- oder R^{21}-O-CO$(CH_2)_z$-CO- stehen, wobei R^{21} für lineares C_1-C_{30}-Alkyl steht,
y für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
x für eine Zahl von 2 bis 200 steht, und
z für eine Zahl von 1 bis 4 steht.

Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen der Formel III, in denen sowohl R^{19} als auch R^{20} für R^{21} stehen, sind Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 100 bis 5000. Bevorzugte Polyoxyalkylene der Formel III, in denen einer der Reste R^{19} für R^{21} und der andere für R^{21}-CO- steht, sind Polyoxyalkylenester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen wie Stearinsäure oder Behensäure. Bevorzugte Polyoxyalkylenverbindungen, in denen sowohl R^{19} als auch R^{20} für einen Rest R^{21}-CO- stehen, sind Diester von Fettsäuren mit 10 bis 30 Kohlen-

stoffatomen, bevorzugt von Stearin- oder Behensäure.

Die polaren Stickstoffverbindungen der Gruppe (Ad), die geeigneterweise öllöslich sind, können sowohl ionisch als auch nicht ionisch sein und besitzen vorzugsweise wenigstens einen, besonders bevorzugt wenigstens 2 Substituenten der Formel $>NR^{22}$, worin R^{22} für einen C_8-C_{40}-Kohlenwasserstoffrest steht. Die Stickstoffsubstituenten können auch quaternisiert, das heißt in kationischer Form, vorliegen. Ein Beispiel für solche Stickstoffverbindungen sind Ammoniumsalze und/oder Amide, die durch die Umsetzung wenigstens eines mit wenigstens einem Kohlenwasserstoffrest substituierten Amins mit einer Carbonsäure mit 1 bis 4 Carboxylgruppen bzw. mit einem geeignetem Derivat davon erhältlich sind. Vorzugsweise enthalten die Amine wenigstens einen linearen C_8-C_{40}-Alkylrest. Geeignete primäre Amine sind beispielsweise Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Undecylamin, Dodecylamin, Tetradecylamin und die höheren linearen Homologen. Geeignete sekundäre Amine sind beispielsweise Dioctadecylamin und Methylbehenylamin. Geeignet sind auch Amingemische, insbesondere großtechnisch zugänglicher Amingemische, wie Fettamine oder hydrierte Tallamine, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, Kapitel "Amines, aliphatic", beschrieben werden. Für die Umsetzung geeignete Säuren sind beispielsweise Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, Cyclohexen-1,2-dicarbonsäure, Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure, Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Bernsteinsäuren.

Ein weiteres Beispiel für polare Stickstoffverbindungen der Gruppe (Ad) sind Ringsysteme, die wenigstens zwei Substituenten der Formel $-A-NR^{23}R^{24}$ tragen, worin A für eine lineare oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe steht, die gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^{35} und CO, unterbrochen ist, und R^{23} und R^{24} für einen C_9-C_{40}-Kohlenwasserstoffrest stehen, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^{35} und CO, unterbrochen und/oder durch einen oder mehrere Substituenten, die ausgewählt sind unter OH, SH und $NR^{35}R^{36}$, substituiert ist, wobei R^{35} für C_1-C_{40}-Alkyl, das gegebenenfalls durch eine oder mehrere Gruppierungen, die ausgewählt sind unter CO, NR^{35}, O und S, unterbrochen, und/oder durch einen oder mehrere Reste, die ausgewählt sind unter $NR^{37}R^{38}$, OR^{37}, SR^{37}, COR^{37}, $COOR^{37}$, $CONR^{37}R^{38}$, Aryl oder Heterocyclyl, substituiert ist, wobei R^{37} und R^{38} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter H oder C_1-C_4-Alkyl; und R^{36} für H oder R^{35} steht.

Vorzugsweise ist A eine Methylen- oder Polymethylengruppe mit 2 bis 20 Methyleneinheiten. Beispiele für geeignete Reste R^{23} und R^{24} sind 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 2-Ketopropyl, Ethoxyethyl und Propoxypropyl. Bei dem cyclischen System kann es sich sowohl um homocyclische, heterocyclische, kondensierte polycyclische oder nicht kondensierte polycyclische Systeme handeln. Vorzugsweise

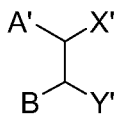
ist das Ringsystem carbo- oder heteroaromatisch, insbesondere carboaromatisch. Beispiele für derartige polycyclische Ringsysteme sind kondensierte benzoide Strukturen, wie Naphthalin, Anthracen, Phenanthren und Pyren, kondensierte nichtbenzoide Strukturen, wie Azulen, Inden, Hydrinden und Fluoren, nicht kondensierte Polycyclen, wie Diphenyl, Heterocyclen, wie Chinolin, Indol, Dihydroindol, Benzofuran, Cumarin, Isocumarin, Benzthiophen, Carbazol, Diphenylenoxid und Diphenylensulfid, nicht aromatische oder teilweise gesättigte Ringsysteme, wie Decalin, und dreidimensionale Strukturen, wie α-Pinen, Camphen, Bornylen, Norbonan, Norbonen, Bicyclooctan und Bicycloocten.

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

Die hier genannten polaren Stickstoffverbindungen sind in der WO 00/44857 sowie in den darin genannten Literaturstellen beschrieben, worauf hiermit im vollem Umfang Bezug genommen wird.

Geeignete polare Stickstoffverbindungen sind z.B. auch in der DE-A-198 48 621 der DE-A-196 22 052 oder der EP-B-398 101 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird.

Geeignete Sulfocarbonsäuren/Sulfonsäuren bzw. deren Derivate der Gruppe (Ae) sind beispielsweise solche der allgemeinen Formel IV



(IV)

worin

Y' für $SO_3^-(NR^{25}{}_3R^{26})^+$, $SO_3^-(NHR^{25}{}_2R^{26})^+$, $SO_3^-(NH_2R^{25}R^{26})$, $SO_3^-(NH_3R^{26})$ oder $SO_2NR^{25}R^{26}$ steht,
X' für Y', $CONR^{25}R^{27}$, $CO_2^-(NR^{25}{}_3R^{27})^+$, $CO_2^-(NHR^{25}{}_2R^{27})^+$, R^{28}-$COOR^{27}$, $NR^{25}COR^{27}$, $R^{28}OR^{27}$, $R^{28}OCOR^{27}$, $R^{28}R^{27}$, $N(COR^{25})R^{27}$ oder $Z^-(NR^{25}{}_3R^{27})^+$ steht,
wobei
R^{25} für einen Kohlenwasserstoffrest steht,
R^{26} und R^{27} für Alkyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl mit wenigstens 10 Kohlenstoffatomen in der Hauptkette stehen,
R^{28} für C_2-C_5-Alkylen steht,
Z^- für ein Anionenäquivalent steht und
A' und B für Alkyl, Alkenyl oder zwei substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen oder gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, ein aromatisches

oder cycloaliphatisches Ringsystem bilden.

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

Geeignete Poly(meth)acrylsäureester der Gruppe (Af) 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 besonders 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, worauf hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen als Komponente (A) wenigstens einen Kaltfließverbesserer der Gruppe (Aa) oder eine Mischung aus einem oder mehreren Kaltfließverbesserern der Gruppe (Aa) und einem oder mehreren Kaltfließverbesserern ausgewählt aus den übrigen Gruppen (Ab) bis (Af). Die Kaltfließverbesserer der Gruppen (Aa) bis (Af) an sich dienen insbesondere zur Erniedrigung des CFPP-Werts von damit additivierten Brennstoffölzusammensetzungen.

Besonders bevorzugt setzt man im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Kaltfließverbesserer der Komponenten (A) einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren [Vertreter der Gruppe (Aa)];
- Ethylen-Vinylpropionat-Copolymeren [Vertreter der Gruppe (Aa)];
- N,N-Dialkylammoniumsalzen von 2-N',N'-Dialkylamidobenzoaten [Vertreter der Gruppe (Ad)], beispielsweise das Reaktionsprodukt aus 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 2 Mol Ditalgfettamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann;
- den Reaktionsprodukten von 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Mol eines Dialkylamins [Vertreter der Gruppe (Ad)], beispielsweise dem Reaktionsprodukt aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol Ditalgfettamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann;

- den Reaktionsprodukten von 1 Mol Nitrilotriessigsäure mit 3 Mol eines Dialkylamins [Vertreter der Gruppe (Ad)], beispielsweise dem Reaktionsprodukt aus 1 Mol Nitrilotriessigsäure und 3 Mol Ditalgfettamin, wobei letzteres hydriert oder nicht hydriert sein kann;
- den Reaktionsprodukten von 1 Mol eines Alkenylspirobislactons mit 2 Mol eines Dialkylamins [Vertreter der Gruppe (Ad)], beispielsweise dem Reaktionsprodukt aus 1 Mol eines Alkenylspirobislactons mit 2 Mol Ditalgfettamin und/oder Talgfettamin, wobei die beiden letzteren hydriert oder nicht hydriert sein können;
- Fumarsäure-C_{12}- bis C_{18}-alkylester-Vinylacetat- oder Fumarsäure-C_{12}- bis C_{18}-alkylester-Styrol- Kammpolymeren [Vertreter der Gruppe (Ab)], beispielsweise solche im Mol-Verhältnis beider Monomersorten von 1:1; und/oder
- Itaconsäure- C_{14}- bis C_{20}-alkylester-Kammpolymeren [Vertreter der Gruppe (Ab)].

ein.

Die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen enthalten den Kaltfließverbesserer der Komponente (A) bzw. das Gemisch verschiedener solcher Kaltfließverbesserer in einer Menge von vorzugsweise 10 bis 5000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm.

Als Detergens-Additive eignen sich für die vorliegende Erfindung als Komponente (B) vorteilhafterweise amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung besitzen, die ausgewählt ist unter

(Ba) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Bb) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

(Bc) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Bd) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(Be) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(Bf) Polyoxy-C_2-C_4-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(Bg) Carbonsäureestergruppen;

(Bh) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder

(Bi) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen

Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergens-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit in der Brennstoffölzusammensetzung sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20.000, insbesondere von 113 bis 10000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (Ba), (Bc), (Bh) und (Bi), kommen längerkettige Alkyl- oder Alkenylgruppen, insbesondere der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils Mn = 300 bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700 bis 2300, in Betracht.

Als Beispiele für obige Gruppen von Detergens-Additiven seien die folgenden genannt:

Mono- oder Polyaminogruppen (Ba) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z. B. Ammoniak, Monoamine oder Polyamine, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (Ba) enthaltende Additive sind die Hydrierungsprodukte der Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen mit einem mittleren Polymerisationsgrad P = 5 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-97/03946 beschrieben sind.

Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (Ba) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20 262 beschrieben sind.

Nitrogruppen (Bb), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades P = 5 bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α,β-Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α-Nitro-β-hydroxypolyisobuten) dar.

Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (Bc) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A-476 485 beschrieben sind.

Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (Bd) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C_2-C_{40}-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A-307 815 bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A-87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (Be) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters, wie er insbesondere in der EP-A-639 632 beschrieben ist. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

Polyoxy-C_2-C_4-alkylengruppierungen (Bf) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2-C_{60}-Alkanolen, C_6-C_{30}-Alkandiolen, Mono- oder Di-C_2-C_{30}-alkylaminen, C_1-C_{30}-Alkylcyclohexanolen oder C_1-C_{30}-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxy-

late sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

Carbonsäureestergruppen (Bg) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm^2/s bei 100 °C, wie sie insbesondere in DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des iso-Octanols, iso-Nonanols, iso-Decanols und des iso-Tridecanols. Derartige Produkte erfüllen auch Trägeröleigenschaften.

Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (Bh) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Derartige Kraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben.

Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (Bi) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die Polyisobutenyl-substituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben.

Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Kraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der oben genannten Schriften des Stands der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

Besonders bevorzugt sind Detergens-Additive aus der Gruppe (Bh). Hierbei handelt es sich vorzugsweise um die Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydriden, insbesondere von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydriden, mit Aminen. Es versteht sich von selbst, dass diese Umsetzungsprodukte nicht nur bei Einsatz von substituiertem Bernsteinsäureanhydrid, sondern auch bei Verwendung von substituierter Bernsteinsäure oder geeigneten Säurederivaten, wie Bernsteinsäurehalogenide oder -ester, erhältlich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die kältestabilisierten Brennstoffölzusammensetzungen als Detergens-Additiv der Komponente (B) ein oder mehrere von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid abgeleitete Derivate mit Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen. Besonders bevorzugte Detergens-Additive sind hierbei Polyisobutenyl-substituierte Bernsteinsäureimide, speziell die Imide mit aliphatischen Polyaminen. Besonders bevorzugte Polyamine sind dabei Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin und Pentaethylenhexamin, wobei Tetraethylenpentamin besonders bevorzugt ist. Der Polyisobutenylrest besitzt ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 500 bis 5000, besonders bevorzugt von 500 bis 2000 und insbesondere von etwa 1000.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die genannten Detergens-Additive in Kombination mit wenigstens einem Trägeröl verwendet.

Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 - 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500 °C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

Beispiele für geeignete synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit Mn = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C_2-C_4-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C_2-C_{60}-Alkanolen, C_6-C_{30}-Alkandiolen, Mono- oder Di-C_2-C_{30}-alkylaminen, C_1-C_{30}-Alkylcyclohexanolen oder C_1-C_{30}-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C_2-C_6-Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen , wie sie insbesondere in der DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z. B. Di-(n- oder iso-tridecyl)phthalat.

Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, wie z. B. etwa 5 bis 30, C_3-C_6-Alkylenoxideinheiten, wie z. B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten, oder Gemischen davon. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C_6-C_{18}-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol.

Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A-10 102 913.6 beschrieben sind.

Bevorzugte Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei Polyether besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen enthalten das Detergens-Additiv der Komponente (B) bzw. das Gemisch verschiedener Detergens-Additive in

einer Menge von vorzugsweise 10 bis 2000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 1000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 50 bis 200 Gew.-ppm, z.B. von 70 bis 150 Gew.-ppm.

Wenn ein Trägeröl mitverwendet wird, so wird dieses den Brennstoffölzusammensetzungen in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 100 Gew.-ppm zugesetzt.

Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen eine Kombination aus den drei beschriebenen Additiv-Komponenten (A), (B) und (C) in den Mengen von 10 bis 5000 Gew.-ppm, bevorzugt von 20 bis 2000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 1000 Gew.-ppm und insbesondere von 100 bis 700 Gew.-ppm, z.B. von 200 bis 500 Gew.-ppm, des Kaltfließverbesserers (A), 10 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt von 20 bis 1000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 50 bis 200 Gew.-ppm, z.B. von 70 bis 150 Gew.-ppm, des Detergens-Additivs (B) und 1 bis 2000 Gew.-ppm, bevorzugt von 5 bis 1000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 200 Gew.-ppm, z.B. von 30 bis 100 Gew.-ppm, des Kältestabilisierungsverstärkers (C).

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Brennstoffölzusammensetzungen weitere übliche Coadditive enthalten, insbesondere Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Schmierfähigkeitsverbesserer, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Metalldesaktivatoren, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Marker, Lösungsvermittler und/oder Farbstoffe. Diese üblichen Coadditive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

Unter Brennstoffölzusammensetzungen sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung im Bereich von 120-500°C siedende Mitteldestillatkraftstoffe verstanden werden. Solche Mitteldestillatkraftstoffe sind insbesondere Dieselkraftstoff, Heizöl oder Kerosin, wobei Dieselkraftstoff und Heizöl besonders bevorzugt sind.

Bei den Heizölen handelt es sich beispielsweise um schwefelarme oder schwefelreiche Erdölraffinate oder um Stein- oder Braunkohledestillate, die üblicherweise einen Siedebereich von 150 bis 400 °C aufweisen. Bei den Heizölen kann es sich um Standard-Heizöl gemäß DIN 51603-1 handeln, das einen Schwefelgehalt von 0,005 bis 0,2 Gew.-% besitzt, oder es handelt sich um schwefelarme Heizöle mit einem Schwefelgehalt von 0 bis 0,005 Gew.-%. Als Beispiele für Heizöl sei insbesondere Heizöl für häusliche Ölfeuerungsanlagen oder Heizöl EL genannt. Die Qualitätsanforderungen für solche Heizöle sind beispielsweise in DIN 51603-1 festgelegt (vgl. auch Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A12, S. 617 ff., worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird).

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

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Dieselkraftstoffen um solche mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der beschriebenen Verbindungen I als Kältestabilisierungsverstärker (C) in Brennstoffölzusammensetzungen, welche mindestens einen Kaltfließverbesserer (A) sowie mindestens ein Detergenz-Additiv (B) enthalten.

Die Zugabe der Verbindungen I als Kältestabilisierungsverstärker (C) zu Brennstoffölzusammensetzungen werden unerwünschte Wechselwirkungen zwischen Detergens-Additiven und Kaltfließverbesserern wirksam unterdrückt. Insbesondere senken die Verbindungen I den durch die Detergentien angehobenen oder nicht mehr ausreichend erniedrigten CFPP-Wert und/oder CP-Wert wieder ab. Zusätzlich hat die Zugabe der Verbindungen I in der Regel auch eine Erhöhung der Performance des Detergens-Additivs in der Injektorreinhaltung des mit der Brennstoffölzusammensetzung betriebenen Verbrennungsmotors zur Folge.

Anwendungsbeispiele

Als Additivekomponenten wurden folgende Substanzen eingesetzt:

A1 = handelsübliches Ethylen-Vinylacetat-Copolymer ("EVA") (Kaltfließverbesserer der Gruppe (Aa)]

A2 = handelsübliches Reaktionsprodukt aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4 Mol hydriertem Ditalgfettamin (Kaltfließverbesserer der Gruppe (Ad), insbesondere wirksam als Paraffindispergator ("WASA")]

B1 = handelsübliches Polyisobutenylbernsteinsäureimid auf Basis eines aliphatischen Polyamins [Detergens-Komponente mit der Gruppierung (Bh)]

C1 = Halbamid aus Maleinsäure und Tridecylamin (HOOC-CH=CH-CO-NH-$C_{13}H_{27}$) (als Kältestabilisierungsverstärker)

Es wurden herkömmliche schwefelarme Dieselkraftstoffe als Mitteldestillatbrennstoffe der folgenden Spezifikationen verwendet:

DK1: AKS-Unterphase: CP = -2,2°C, CFPP = -21°C; Dichte d_{15} = 834,8 kg/m³, IBP (initial boiling point) = 183°C, FBP (final boiling point) = 356°C

DK2: AKS-Unterphase: CP = -1,4°C, CFPP = -23°C; Dichte d_{15} = 834,6 kg/m³, IBP (initial boiling point) = 135°C, FBP (final boiling point) = 359°C

DK3: AKS-Unterphase: CP = -1,6°C, CFPP = -20°C; Dichte d_{15} = 832,4 kg/m³, IBP (initial boiling point) = 140°C, FBP (final boiling point) = 359°C

DK4: AKS-Unterphase: CP = -1,5°C, CFPP = -18°C; Dichte d_{15} = 834,4 kg/m³, IBP (initial boiling point) = 143°C, FBP (final boiling point) = 355°C

Der Cloud Point (CP) wurde nach ASTM D 2500 und der Cold Filter Plugging Point (CFPP) nach DIN EN 116 bestimmt.

Die Kraftstoffe DK1 bis DK4 wurden jeweils zuerst mit A1 + A2 additiviert und die resultierenden CP- und CFPP-Werte wurden bestimmt [jeweils in der Unterphase nach dem Aral Kurzzeit-Sedimentationstest ("AKS")]. Danach wurde jeweils B1 zugesetzt und die CP- und CFPP-Bestimmungen (jeweils in der Unterphase nach dem Aral Kurzzeit-Sedimentationstest) wurden wiederholt. Danach wurde jeweils C1 zugesetzt und die CP- und CFPP-Bestimmungen (jeweils in der Unterphase nach dem Aral Kurzzeit-Sedimentationstest) wurden ein drittes Mal durchgeführt. Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der Bestimmungen:

Additivierung mit A1 + A2

Kraftstoff	DK1	DK2	DK3	DK4
Dosierung A1 [Gew.-ppm]	350	350	300	350
Dosierung A2 [Gew.-ppm]	150	200	150	200
CP [°C]	-3,8	-2,4	-1,9	-2,1
CFPP [°C]	-23	-24	-25	-25

Additivierung mit A1 + A2 + B1

Kraftstoff	DK1	DK2	DK3	DK4
Dosierung A1 [Gew.-ppm]	350	350	300	350
Dosierung A2 [Gew.-ppm]	150	200	150	200
Dosierung B1 [Gew.-ppm]	910	910	910	1510
CP [°C]	-3,9	-3,7	-3,2	-2,9
CFPP [°C]	-23	-25	-24	-25

Additivierung mit A1 + A2 + B1 + C1

Kraftstoff	DK1	DK2	DK3	DK4
Dosierung A1 [Gew.-ppm]	350	350	300	350
Dosierung A2 [Gew.-ppm]	150	200	150	200
Dosierung B1 [Gew.-ppm]	910	910	910	1510
Dosierung C1 [Gew.-ppm]	390	390	390	650
CP [°C]	-4,6	-5,0	-4,1	-4,3
CFPP [°C]	-23	-26	-25	-26

Aus der Absenkung der CFPP-Werte und/oder der CP-Werte nach der jeweiligen Zugabe von C1 zu A1 + A2 + B1 wird die vorteilhafte Wirkung von C1 ersichtlich.

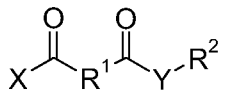
Patentansprüche

1. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen, enthaltend einen größeren Gewichtsteil eines im Bereich von 120-500°C siedenden Mitteldestillatbrennstoffes und kleinere Gewichtsanteile

   (A) mindestens eines Kaltfließverbesserers,

   (B) mindestens eines Detergens-Additivs und

   (C) mindestens eines Kältestabilisierungsverstärkers der allgemeinen Formel I



(I)

   in der

   R^1 einen Hydrocarbylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bezeichnet,

   R^2 einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

   X für OH, OR^3 oder NR^4R^5 steht, wobei R^3 einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydrocarbylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeuten,

   Y für O, S oder NR^6 steht, wobei R^6 Wasserstoff oder einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

   mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist.

2. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend

   (A) 10 bis 5000 Gew.-ppm mindestens eines Kaltfließverbesserers,
   (B) 10 bis 2000 Gew.-ppm mindestens eines Detergens-Additivs und
   (C) 1 bis 2000 Gew.-ppm mindestens eines Kältestabilisierungsverstärkers I.

3. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend als Kaltfließverbesserer einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus

(Aa) Copolymeren von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer;
(Ab) Kammpolymeren;
(Ac) Polyoxyalkylenen;
(Ad) polaren Stickstoffverbindungen;
(Ae) Sulfocarbonsäuren oder Sulfonsäuren oder deren Derivaten; und/oder
(Af) Poly(meth)acrylsäureestern.

4. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach Anspruch 3, enthaltend als Kaltfließverbesserer einen oder mehrere Vertreter ausgewählt aus

- Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren;
- Ethylen-Vinylpropionat-Copolymeren;
- N,N-Dialkylammoniumsalzen von 2-N',N'-Dialkylamidobenzoaten;
- den Reaktionsprodukten von 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Mol eines Dialkylamins;
- den Reaktionsprodukten von 1 Mol Nitrilotriessigsäure mit 3 Mol eines Dialkylamins;
- den Reaktionsprodukten von 1 Mol eines Alkenylspirobislactons mit 2 Mol eines Dialkylamins;
- Fumarsäure-C_{12}- bis C_{18}-alkylester-Vinylacetat- oder Fumarsäure-C_{12}- bis C_{18}-alkylester-Styrol-Kammpolymeren; und/oder
- Itaconsäure- C_{14}- bis C_{20}-alkylester-Kammpolymeren.

5. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als Detergens-Additiv eine oder mehrere amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung besitzen, die ausgewählt ist unter

(Ba) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Bb) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

(Bc) Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat;

(Bd) (Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;
(Be) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(Bf) Polyoxy-C_2-C_4-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind;

(Bg) Carbonsäureestergruppen;

(Bi) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen; und/oder

(Bi) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugten Gruppierungen.

6. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach Anspruch 5, enthaltend als Detergens-Additiv ein oder mehrere von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid abgeleitete Derivate mit Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen.

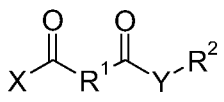
7. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend mindestens einen solchen Kältestabilisierungsverstärker I, bei dem mindestens einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist.

8. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend mindestens einen solchen Kältestabilisierungsverstärker I, bei dem X für OH steht.

9. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 8, enthaltend mindestens einen solchen Kältestabilisierungsverstärker I, der sich von Maleinsäure ableitet.

10. Kältestabilisierte Brennstoffölzusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 9, enthaltend als Kältestabilisierungsverstärker I mindestens ein Halbamid der Maleinsäure, bei dem mindestens einer der Reste R^2 oder R^6 mindestens 12 Kohlenstoffatome aufweist.

11. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

in der

R^1 einen Hydrocarbylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bezeichnet,

R^2 einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

X für OH, OR^3 oder NR^4R^5 steht, wobei R^3 einen Hydrocarbylrest mit 1 30 Kohlenstoffatomen bezeichnet und R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Hydrocarbylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeuten,

Y für O, S oder NR^6 steht, wobei R^6 Wasserstoff oder einen Hydrocarbylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet,

mit der Maßgabe, dass mindestens einer der Reste R^2, R^3, R^4, R^5 oder R^6 mindestens 4 Kohlenstoffatome aufweist,

als Kältestabilisierungsverstärker (C) in Brennstoffölzusammensetzungen, welche mindestens einen Kaltfließverbesserer (A) sowie mindestens ein Detergens-Additiv (B) enthalten.