

(19)



(11)

**EP 3 420 054 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**01.07.2020 Patentblatt 2020/27**

(51) Int Cl.:  
**C10L 1/223** <sup>(2006.01)</sup>      **C10L 10/00** <sup>(2006.01)</sup>  
**C10L 10/06** <sup>(2006.01)</sup>      **C10L 1/2387** <sup>(2006.01)</sup>  
**C10L 1/22** <sup>(2006.01)</sup>      **C10L 10/10** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **17761215.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2017/071324**

(22) Anmeldetag: **24.08.2017**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2018/041710 (08.03.2018 Gazette 2018/10)**

**(54) KRAFTSTOFFADDITIV ZUR REINIGUNG EINES VERBRENNUNGSMOTORS**

FUEL ADDITIVE FOR CLEANING AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

ADDITIF POUR CARBURANT PERMETTANT DE NETTOYER UN MOTEUR À COMBUSTION INTERNE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL 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 RS SE SI SK SM TR**

(74) Vertreter: **Dilg, Haeusler, Schindelmann Patentanwaltsgesellschaft mbH**  
**Leonrodstraße 58**  
**80636 München (DE)**

(30) Priorität: **01.09.2016 DE 102016116348**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A1- 1 918 355 US-A- 2 107 147**  
**US-A- 5 536 280**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.01.2019 Patentblatt 2019/01**

(73) Patentinhaber: **TUNAP GmbH & Co. KG**  
**82515 Wolfratshausen (DE)**

- "Fuel Additives: Use and Benefits", , 1. September 2013 (2013-09-01), XP055256377, Gefunden im Internet: URL:[https://www.atc-europe.org/public/Doc1\\_13\\_2013-10-01.pdf](https://www.atc-europe.org/public/Doc1_13_2013-10-01.pdf) [gefunden am 2016-03-08]
- DATABASE WPI Week 201076 Thomson Scientific, London, GB; AN 2010-L65232 XP002774951, & CN 101 812 335 A (XINGHUO SCI&TECHNOLOGY INST MANZHOU LI) 25. August 2010 (2010-08-25)

- (72) Erfinder:
- **CONRAD, Iris**  
**82515 Wolfratshausen (DE)**
  - **HOCHSTEIN, Christoph**  
**82538 Geretsried (DE)**
  - **URBAN, Alfons**  
**83670 Bad Heilbrunn (DE)**

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 3 420 054 B1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung mindestens eines gegebenenfalls alkylierten Diarylamins in einem Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv zur Reinigung des Brennraums eines Verbrennungsmotors, insbesondere eines Kraftfahrzeugmotors.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Die weltweite Verschärfung der Abgasgesetzgebung und die Forderung nach geringerem Kraftstoffverbrauch führen bei der Entwicklung von Verbrennungsmotoren, wie beispielsweise Kraftfahrzeugmotoren, zu reduziertem Hubraum ("*Downsizing*"), Direkteinspritzung und hohen Ladedrücken. International unterschiedliche Gesetzgebungen, die technisch sehr anspruchsvolle Motorentechnologie und die zunehmend ehrgeizigeren Abgasnormen sorgen ferner dafür, dass die derzeit verfügbaren Kraftstoffe nicht mehr den Anforderungen der Kraftfahrzeugmotoren genügen. Insbesondere können chemische Prozesse im Kraftstoffsystem zu Verschmutzungen, Ablagerungen, Verkokungen und Verlackungen führen. Weitere Einflussfaktoren für die vermehrte Bildung von Ablagerungen und Verunreinigungen im Motor sind beispielsweise variierende Kraftstoffqualitäten, die Beimischung von Bio-Anteilen sowie ein erhöhter Metallgehalt im Kraftstoff. Hieraus können ein erhöhter CO<sub>2</sub>-Ausstoß, ein erhöhter Verbrauch, eine höhere Störanfälligkeit des Motors sowie kostenaufwendige Reparaturen resultieren.

**[0003]** Ein weiteres Problem der derzeitigen Entwicklung ist die erhöhte Gefahr des Auftretens von Vorentflammungen während des Betriebs des Motors. Vorentflammung ist ein Selbstentzündungsphänomen, das verstärkt bei hoher Last bzw. hohen Mitteldrücken und niedriger Drehzahl ("*Low Speed Pre-Ignition, LSPi*") auftritt. Dabei setzt die Verbrennung bereits vor dem eigentlichen Zündzeitpunkt ein.

**[0004]** Die bisher bekannte klopfende Verbrennung ist hierbei von der Vorentflammung zu unterscheiden. Im Gegensatz zum Klopfen entsteht die Vorentflammung unabhängig von der von der Zündkerze eingeleiteten Verbrennung. Das klassische Klopfen beim Direkteinspritzer erfolgt daher nach dem Zündzeitpunkt, bei der Vorentflammung setzt die Druckerhöhung infolge Wärmefreisetzung jedoch bereits vor dem Zündzeitpunkt ein. Im Allgemeinen folgen auf eine Vorentflammung extreme Druckspitzen und infolge der großen Brenngeschwindigkeiten extreme Druckgradienten und hochfrequente Druckschwingungen. Das Auftreten von Vorentflammungen kann daher schnell zu einer Schädigung des Motors führen. Besonders schädigend wirken Sequenzen mit alternierendem Verbrennungsablauf. Das Schädigungspotential der Vorentflammungen ist deutlich höher als bei anderen Selbstentzündungsphänomenen, wie dem Klopfen, da schon einzelne Ereignisse durch extrem hohe Druckspitzen zur Zerstörung des Motors führen können. Dieses schränkt die Leistungsfähigkeit moderner Motoren stark ein.

**[0005]** Es konnte gezeigt werden, dass es keinen Zusammenhang zwischen der Oktanzahl bzw. der Zündwilligkeit und der Vorentflammungsneigung gibt, was bestätigt, dass es sich bei dem klassischen Klopfen und der Vorentflammung um zwei unterschiedliche Selbstentzündungsphänomene handelt (Kalghatgi G. "The outlook for fuels for internal combustion engines" International J of Engine Research 2014, Vol. 15(4) S. 383-398).

**[0006]** Die Einflussfaktoren auf die Vorentflammung sind sehr vielschichtig und die Auslösemechanismen Gegenstand aktueller Forschung. Als mögliche Ursachen werden vor allem abgelöste Öl-Kraftstoff-Tropfen oder glühende Partikel von Ablagerungen als Ursprung für Vorentflammung diskutiert (Lauer T. et al "Modellansatz zur Entstehung von Vorentflammungen" MTZ 01/2014 S. 64-70; Yasueda, S. et al "Abnormal Combustion caused by Lubricating Oil in High BMEP Gas Engines", MTZ Industrial 3 (2013), S. 34-39; Dahnz, C. et al "Irregular combustion in supercharged spark ignition engines -pre-ignition and other phenomena", International Journal of Engine Research 11 (2010), S. 485-498; Zahdeh, A. et al "Fundamental Approach to Investigate Pre-Ignition in Boosted SI Engines" SAE Technical Paper 2011-01-0340).

**[0007]** Glühende Partikel bzw. glühende abgelöste Ablagerungen wurden sowohl als Erst-Vorentflammungsals auch als Folge-Vorentflammungs-Auslöser identifiziert. Ablagerungen werden insbesondere durch starkes Klopfen gelöst, sodass am Ende einer Vorentflammung eine hohe Anzahl an gelösten Ablagerungen bzw. Partikeln im Brennraum frei herumfliegt, welche wiederum in den darauffolgenden Verbrennungszyklen zu weiteren Vorentflammungen führen können.

**[0008]** Aus diesem Grund sind Brennraumablagerungen von besonderem Interesse. Entscheidende Faktoren für die Bildung von Ablagerungen an Einlasskanälen und in der Brennkammer sind Kraftstoffzusammensetzung, Motoröl, die Motorkonstruktion sowie die Betriebsbedingungen des Motors.

**[0009]** Kraftstoffadditive haben ebenfalls einen wichtigen Einfluss auf die Ablagerungsbildung. Es wurde gezeigt, dass die klassischen Detergentien auf Polybutylenamin- und Polyetheramin-Basis die Ablagerungen an Einlasskanälen reduzieren, aber gleichzeitig die Ablagerungen im Brennraum erhöhen können (Stepien Z. "Intake valve and combustion chamber deposit formation - the engine and fuel related factors that impacts their growth", NAFTA-GAZ, ROK LXX, Nr.4/2014; Cheng S. S. "The Impact of Engine Operating Conditions and Fuel Compositions on the Formation of Combustion Chamber Deposits" SAE Paper 2000-01-2025; Kalghatgi G. T. "Fuel and Additive Effects on the Rates of Growth of Combustion Chamber Deposits in a Spark Ignition Engine" SAE Paper 972841).

[0010] Die US 5,536,280 betrifft Diphenylamin enthaltende Kraftstoffzusammensetzungen. Insbesondere wird offenbart, dass der Zusatz an Diphenylaminen zur Verringerung des Klopfens eines Verbrennungsmotors aufgrund der Erhöhung der Oktanzahl des Kraftstoffs führt.

[0011] Die WO 2015/042337 betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Vorentflammbarkeit in einem durch Direktein-spritzung gezündeten Verbrennungsmotor, wobei dem Motor eine Schmiermittelzusammensetzung, enthaltend ein Basisöl und ein aschefreies Antioxidans, zugeführt wird.

[0012] EP 1 918 355 A1 stellt ein Verfahren zur Verringerung des Verschleißes und zur Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in einem Verbrennungsmotor bereit, wobei das Verfahren das Verbrennen einer Kraftstoffzusammensetzung, die Benzin, Ethanol und mindestens einen Kraftstoffzusatz umfasst, in dem Motor umfasst.

[0013] US 2 107 147 A offenbart Benzin, enthaltend 0.001-1% Diphenylamin zur Vermeidung von Ablagerungen.

[0014] "Fuel Additives: Use and Benefits", (20130901), URL: <https://www.atc-europe.org/public/Doc1132013-10-01.pdf>, (20160308), 1-13 offenbart die Verwendung von Antioxidantien in Ottokraftstoffen zur Vermeidung von Ablagerungen.

[0015] Es besteht somit die Notwendigkeit, die Ablagerungsbildung in Verbrennungsmotoren, insbesondere in Kraftfahrzeugmotoren, zu reduzieren und den Motor von vorhandenen Ablagerungen zu reinigen. Insbesondere besteht ein Bedarf an Kraftstoffadditiven, welche während des Betriebs des Motors diesen von Ablagerungen reinigen und die weitere Bildung von Ablagerungen reduzieren.

[0016] Es war somit Aufgabe der Erfindung, die Ablagerungsbildung in Verbrennungsmotoren zu reduzieren und den Motor, insbesondere im laufenden Betrieb, von Ablagerungen zu reinigen.

### Kurze Beschreibung der Figuren

[0017]

**Figur 1:** Beispielhafter Motorprüflauf zur Bestimmung der Reinigungsleistung eines Kraftstoffadditivs gemäß der vorliegenden Erfindung.

**Figur 2:** Vorentflammungsneigung eines Motors mit und ohne Verwendung des erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivs bei sauberem Brennraum.

**Figur 3:** Vorentflammungsneigung eines Motors mit und ohne Verwendung des erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivs nach Verkokungslauf.

**Figur 4:** Brennraumaufnahmen eines Motors vor und nach der Verwendung des erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivs

### Zusammenfassung der Erfindung

[0018] Die gestellte Aufgabe konnte überraschend gelöst werden durch die Verwendung mindestens eines gegebenenfalls alkylierten Diarylamins in einem Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv zur Reinigung des Brennraums eines Verbrennungsmotors.

[0019] Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind in den Unteransprüchen definiert.

### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0020] Es konnte durch die vorliegende Erfindung überraschend gezeigt werden, dass durch die Verwendung mindestens eines Diarylamins, welches gegebenenfalls alkyliert sein kann, in einem Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv der Brennraum eines Verbrennungsmotors durch Verbrennung des additivierten Kraftstoffs gereinigt werden kann, ohne die Motorleistung negativ zu beeinflussen. Ferner wird durch die erfindungsgemäße Verwendung die erneute Bildung von Ablagerungen verringert bzw. vermieden. Der Begriff "*Reinigung*", sowie in der vorliegenden Erfindung verwendet, umfasst hierbei somit sowohl die Entfernung von bestehenden Ablagerungen und Verunreinigungen (sogenannter *clean up-Effekt*), wie beispielsweise Verkokungen und Verlackungen, als auch die Verhinderung bzw. Vermeidung der Entstehung erneuter Ablagerungen und Verunreinigungen (sogenannter *keep-clean-Effekt*).

[0021] Die erfindungsgemäße Reinigung des Brennraums umfasst insbesondere die Reinigung der Kolbenoberfläche und/oder die Reinigung der Einspritzdüse des Verbrennungsmotors. Die Reinigung erfolgt somit während der Verbrennung des Kraftstoffs, welcher mindestens ein Diarylamin enthaltendes Kraftstoffadditiv enthält.

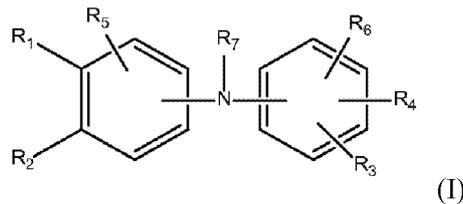
[0022] Durch die erfindungsgemäße Verwendung des mindestens einen Diarylamins in einem Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv wird nicht nur der Verbrennungsmotor von Ablagerungen gereinigt, sondern gleichzeitig die Vorentflammbarkeit des Kraftstoffs verringert. Hierdurch kann der Motor in vorteilhafter Weise vor Schädigungen geschützt und somit die maximale Betriebsdauer des Motors verlängert sowie dessen Leistung dauerhaft erhalten werden.

[0023] Der Verbrennungsmotor umfasst insbesondere Kraftfahr- und Flugzeugmotoren, bevorzugt Kraftfahrzeugmo-

toren, ist aber nicht hierauf beschränkt. Alternativ kann der Verbrennungsmotor auch ein herkömmlich in industriellen und landwirtschaftlichen Maschinen, Anlagen und Vorrichtungen eingesetzter Verbrennungsmotor sein, wie beispielsweise ein Rasenmähermotor. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Verbrennungsmotor ein Kraftfahrzeugmotor, insbesondere ein Ottomotor.

**[0024]** Der Kraftstoff ist insbesondere ein herkömmlich in den zuvor genannten Verbrennungsmotoren eingesetzter Kraftstoff, bevorzugt ein Ottokraftstoff, wie beispielsweise handelsübliches Normal- oder Superbenzin. Das Diarylamin kann dem Kraftstoff entweder direkt zugesetzt werden, oder aber, insbesondere in Kombination mit anderen Zusätzen, in einem Kraftstoffadditiv enthalten sein.

**[0025]** Das Diarylamin zur Verwendung gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst insbesondere mindestens ein Diarylamin gemäß der allgemeinen Formel (I):



wobei  $R_1$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff,  $C_{1-14}$ -Alkyl,  $C_{2-14}$ -Alkenyl oder  $C_{5-12}$ -Aryl. Derartige Diarylamine sind beispielsweise in der WO 2015/042337 beschrieben, worauf hiermit vollumfänglich Bezug genommen wird.

**[0026]** Der Begriff "Alkyl" umfasst hierbei nichtaromatische Kohlenwasserstoffe. Ein Alkylrest kann sowohl geradkettig als auch verzweigt oder ringförmig ("Cycloalkyl") sein. Der Alkylrest umfasst insbesondere Reste aus  $C_{1-10}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_{1-6}$ -Alkyl, besonders bevorzugt  $C_{1-4}$ -Alkyl. Der Alkylrest kann insbesondere ausgewählt sein aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, und t-Butyl, Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3,3-Dimethylpropyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, 3,3-Dimethylbutyl, und 2, 3-Dimethylbutyl. Alkylreste können ferner substituiert oder nicht-substituiert sein. Ferner können die Alkylreste ein oder mehrere Heteroatome enthalten ("Heteroalkyl"). In einem Heteroalkylrest sind ein oder mehrere C-Atome ausgetauscht durch ein Heteroatom, beispielsweise durch Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor.

**[0027]** Der Begriff "Alkenyl" betrifft einen ungesättigten Alkylrest, der mindestens eine C-C-Doppelbindung enthält, welche nicht Teil einer aromatischen Gruppe ist. Ferner kann ein Alkenylrest sowohl geradkettig, verzweigt oder ringförmig ("Cycloalkenyl") sein. Der Alkenylrest umfasst insbesondere  $C_{2-10}$ -Alkenyl, bevorzugt  $C_{2-6}$ -Alkenyl, besonders bevorzugt  $C_{2-4}$ -Alkenyl. Der Alkenylrest kann insbesondere ausgewählt sein aus  $-C(CH_3)=CH_2$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-CH=C(CH_2CH_3)_2$ ,  $-CH=CHCH_3$ ,  $-C(CH_3)=CHCH_3$ . Alkenylreste können ferner substituiert oder nicht-substituiert sein. Ferner können die Alkenylreste ein oder mehrere Heteroatome enthalten.

**[0028]** Ein "Cycloalk(en)ylrest" betrifft einen monocyclischen oder polycyclischen Alk(en)ylrest, welcher nicht aromatisch ist und wenigstens drei Kohlenstoffatome umfasst. Typische Cycloalk(en)ylreste umfassen insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopent(en)yl und Cyclohex(en)yl, Cyclohept(en)yl und Cyclooct(en)yl. Cycloalk(en)ylreste können substituiert oder nicht-substituiert sein.

**[0029]** Der Begriff "Aryl" betrifft einen Rest mit aromatischer Struktur und umfasst insbesondere planare Ringe mit delokalisiertem  $[pi]$ -Elektronensystem, enthaltend  $4n+2$   $[pi]$ -Elektronen, wobei  $n$  eine ganze Zahl ist. Der Arylrest kann 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr als neun C-Atome enthalten, welche auch substituiert sein und/oder Heteroatome enthalten können ("Heteroaryl"). Arylreste und Heteroarylreste können monocyclisch oder heterocyclisch sein. Beispiele für Arylgruppen umfassen Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Binaphthyl, Pyrenyl, Phenanthryl, Anthracenyl, Fluorenyl und Indenyl. Beispiele für Heteroarylgruppen umfassen Pyrrolyl, Imidazolyl, Furyl, Thienyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Tetrazolyl, Pyridyl, Triazolyl, Indolyl, Isoindolyl, Benzofuranyl, Dipenzofuranyl, Benzothienyl und Benzimidazolyl.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausführungsform bilden zwei am benachbarten C-Atom liegende Reste aus  $R_1$  bis  $R_6$  zusammen einen 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Ring. Beispielsweise bilden  $R_1$  und  $R_2$ ,  $R_1$  und  $R_5$ ,  $R_2$  und  $R_5$  und/oder zwei aus  $R_4$ ,  $R_5$  und  $R_6$  einen 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Ring

**[0031]** Ferner ist es bevorzugt, dass  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden,  $R_3$  bis  $R_6$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff und  $C_{1-6}$ -Alkyl, und  $R_7$  Wasserstoff ist.

**[0032]** Besonders bevorzugt ist das mindestens eine Diarylamin ein Diphenylamin. Vorzugsweise werden mono- und dialkylierte Diphenylamine wie z.B. 4-tert-Butyldiphenylamin, 4,4'-Di-tert-butylidiphenylamin, 4-tert-octyldiphenylamin, 4,4'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4,4'-Diocetylidiphenylamin oder 4,4'-Di-(1-phenylethyl)diphenylamin und Mischungen davon verwendet. Weitere übliche Diphenylamine umfassen eines oder mehrere aus Octyl-, Dioctyl-, Nonyl-, Dinonyl-, Decyl und Didecyldiphenylamin. Ein weiteres bevorzugtes Diphenylamin ist styrolisiertes Diphenylamin.

**[0033]** Die Konzentration des mindestens einen Diarylamins im Kraftstoff beträgt üblicherweise von 0,001 bis 5 Gew.%,

bevorzugt 0,005 bis 2 Gew. %, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs.

**[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Kraftstoff bzw. das Kraftstoffadditiv ferner ein oder mehrere Polyetheramine. Üblicherweise in Ottomotoren eingesetzte Polyetheramine sind beispielsweise die in der DE 37 32 908 A1, worauf hiermit vollumfänglich Bezug genommen wird, offenbarten Polyetheramine.

**[0035]** Ein bevorzugtes Polyetheramin kann durch die Formel  $R(OCH_2CH(R^1))_nA$  dargestellt werden, wobei R ausgewählt ist aus  $C_{1-14}$ -Alkyl,  $R^1$  ausgewählt ist aus Wasserstoff und  $C_{1-14}$ -Alkyl, n eine Zahl von 2-40 sein kann. Bevorzugte Alkylreste sind wie zuvor für das Diarylamin definiert. A ist insbesondere ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus  $-OCH_2CH_2NR^2R^2$ ,  $OCH_2CH_2NR^3(CH_2)_mOR^4$ , oder  $-NR^5R^5$ , worin  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig Wasserstoff,  $C_{1-14}$ -Alkyl oder  $C_{1-14}$ -Alkenyl und m eine Zahl zwischen 2 und 12 sein kann. Ein bevorzugtes Polyetheramin ist Poly-1,2-butylenoxid-3-aminopropyl- $C_{11-14}$ -isoalkylether. Das Polyetheramin hat üblicherweise ein Molekulargewichtsmittel ( $M_w$ ) von 500-3000, wie durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

**[0036]** Der Kraftstoff enthält das Polyetheramin oder die Mischung von Polyetheraminen üblicherweise in einer Menge von 10 bis 700 ppm, bevorzugt von 20 bis 400 ppm, besonders von 50 bis 200 ppm. Das Gewichtsverhältnis von Diarylamin zu Polyetheramin im Kraftstoff oder im Kraftstoffadditiv beträgt üblicherweise von 1:1 bis 30:1, bevorzugt von 3:1 bis 16:1. In diesem Mengenbereichen und -verhältnissen kann die Verwendung von Polyetheramin die Reinigungsleistung des Diarylamins bei gleichzeitiger Verringerung der Vorentflammbarkeit weiter erhöhen, während höhere Mengen an Polyetheramin die Reinigungsleistung sowie die Vorentflammbarkeit gegenüber nicht-additiviertem Kraftstoff verschlechtern können.

**[0037]** Neben dem erfindungsgemäß zu verwendenden Diarylamin und optionalen Polyetheramin kann der Kraftstoff bzw. das Kraftstoffadditiv noch weitere übliche Zusätze enthalten, wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxydantien oder Detergentien. Weitere optionale Zusätze umfassen Reibkraftminderer (friction modifier), Schmierfähigkeitsverbesserer (lubricity improver), Oktan Booster für Ottokraftstoffe bzw. Cetanzahl-Verbesserer für Dieselmotoren, sowie Farbstoffe.

**[0038]** Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

**[0039]** Als Antioxydantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Typische phenolische Antioxydantien sind sterisch gehinderte Phenole wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol oder C7-C9-verzweigtes Alkyl-[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat.

**[0040]** Als Vergaser-, Injector- und Ventildetergents (sogenannte "Deposit Control Additives") sind ferner gegebenenfalls Amide und Imide des Polyisobutylenbernsteinsäureanhydrids, Polybutenamine, Polybutenpolyamine sowie langkettige Carbonamide und -imide in den Kraftstoffen enthalten.

**[0041]** Reibkraftminderer umfassen insbesondere Glycerinmonooleate. Schmierfähigkeitsverbesserer sind bevorzugt Fettsäuren, Fettsäureester und Fettsäureamide. Übliche Oktanbooster umfassen insbesondere organische Verbindungen wie beispielsweise Methylterbutylether (MTBE), Ethylterbutylether (ETBE), N-Methylanilin und metallorganische Verbindungen wie Ferrocene oder Methylcyclopentadienylmangantricarboxyl (MMT). Ein typischer Cetanbooster ist beispielsweise 2-Ethylhexylnitrat

**[0042]** Als Trägeröle für Konzentrate der erfindungsgemäß zu verwendenden Additive können Mineralöle, aber auch Brightstock und Syntheseöle wie Polyalphaolefin, Trimellithsäureester oder Polyether eingesetzt werden.

**[0043]** Der Zeitpunkt der Zugabe des Kraftstoffadditivs zum Kraftstoff ist keiner Einschränkung unterworfen. Üblicherweise kann das Kraftstoffadditiv sowohl als sogenanntes "Raffinerie-Package", wobei der Kraftstoff bereits vor dessen kommerzieller Vermarktung mit dem Kraftstoffadditiv versetzt wird, als auch als sogenanntes "Aftermarket Package", wobei der Kraftstoff üblicherweise erst kurz vor dessen Verbrennung, beispielsweise kurz vor oder nach dem Betanken eines Kraftfahrzeugs, mit dem Kraftstoffadditiv versetzt wird, in geeigneter Dosierung eingesetzt werden.

## Beispiele

**[0044]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

**[0045]** Folgende Kraftstoffadditive wurden verwendet:

Diarylamin: Mischung eines Reaktionsprodukts aus Diphenylamin und 2,4,4-Trimethylpenten.

Polyetheramin: Poly-1,2-butylenoxid-3-aminopropyl- $C_{11-14}$ -isoalkylether ( $M_w$ : 2500).

**[0046]** Die Endkonzentration an Diphenylamin-Derivat im Kraftstoff betrug 0,14 Gew.-%.

**[0047]** Es wurde der Einfluss der Vorentflammungsneigung sowie die Reinigungsleistung bei Verwendung eines Kraftstoffs gemäß der folgenden Beispiele (Additiv-Variante) ermittelt. Als Vergleichsbeispiel diente ein Kraftstoff ohne Additiv.

**Beispiel 1:** Additiv-Variante 1) 1400 ppm Diphenylamin-Derivat + 100 ppm Polyetheramin

**Beispiel 2:** Additiv-Variante 2) 1400 ppm Diphenylamin-Derivat

**Beispiel 3:** Additiv-Variante 3) 1400 ppm Diphenylamin-Derivat + 500 ppm Polyetheramin **Vergleichsbeispiel 1:** Kraftstoff ohne Additiv

5

#### Motorprüflauf

**[0048]** Der Motorprüflauf wurde an einem 2-1-Direkteinspritzer mit Turboaufladung und Indizierkopf durchgeführt.

10 **[0049]** Als Prüfkraftstoff wurde ein von der Daimler AG spezifizierter Schlechtkraftstoff verwendet. Im ersten Schritt wurde ein Reinigungszyklus mit E5 RON95 Kraftstoff gefahren. Dieser Reinigungszyklus hat das Ziel den Brennraum komplett abzureinigen und einen "Null-Zustand" herzustellen.

15 **[0050]** Im Anschluss wurden Vorentflammungsdauerläufe (VEDL sauber), zum einen mit unadditiviertem Prüfkraftstoff sowie mit Prüfkraftstoff, der mit dem jeweils zu testendem Additiv versetzt wurde, durchgeführt und die Anzahl der Vorentflammungen mittels Drucksensoren für jeden Zylinder registriert. Der Vorentflammungsdauerlauf bestand aus mehreren aufeinander folgenden gleichartigen Zyklen. Ein Zyklus dauerte 20 Minuten, davon 15 min bei Vollastbetrieb mit für Vorentflammungen typischen Randbedingungen, d.h. Drehzahl < 2000 1/min und vollständig geöffneter Drosselklappe, sowie 5 min Teillast bei unveränderter Drehzahl und nahezu geschlossener Drosselklappe. Es wurden jeweils 3 Läufe über eine Stunde durchgeführt. Dieser Prüflauf sollte den Einfluss des Additivs gegenüber dem unadditivierten Kraftstoff auf die Anzahl der Vorentflammungen bei sauberem Brennraum zeigen.

20 **[0051]** Im dritten Schritt folgte ein erneuter Reinigungslauf mit E5 RON95 Kraftstoff, um den Null-Zustand wieder herzustellen. Dieser "Null-Zustand" wurde endoskopisch dokumentiert und im Anschluss mit den weiteren Untersuchungen verglichen.

25 **[0052]** Anschließend wurde ein 36h-Verkokungsdauerlauf (VKDL) durchgeführt. Mit diesem Dauerlauf wird ein typischer Stadtzyklus simuliert, wobei die Kühlmitteltemperatur auf 70 °C begrenzt wird, um reproduzierbar Verkokungen im Brennraum aufzubauen. Dieser Verkokungsdauerlauf erfolgte sowohl mit additiviertem Prüfkraftstoff als auch mit unadditiviertem Kraftstoff als Referenz. Das Ausmaß der Verschmutzung wurde mittels Endoskop visuell beurteilt und mit Bildern vor dem Verkokungsdauerlauf verglichen. Begutachtet wurden der Brennraum mit Kolbenoberfläche und Einspritzdüsen Spitze.

30 **[0053]** Abschließend erfolgte erneut ein Vorentflammungsdauerlauf (VEDL verkokt) um die Anzahl der Vorentflammungen bei verkoktem Brennraum zu bestimmen.

**[0054]** Vor den Vorentflammungsdauerläufen erfolgte jeweils ein Ölwechsel um einen Einfluss des Motoröls auszuschließen.

**[0055]** Der Motorprüflauf zur Bestimmung der Reinigungsleistung eines Kraftstoffadditivs gemäß der vorliegenden Erfindung wie zuvor beschrieben ist in Figur 1 schematisch dargestellt.

35

#### Bestimmung der Vorentflammungsneigung bei sauberem Brennraum

40 **[0056]** Die Zahl der Vorentflammungen bei sauberem Brennraum ist in Figur 2 gezeigt. Es zeigte sich, dass die Anzahl der Vorentflammungen bei sauberem Brennraum im ersten Zyklus mit Additiv des Beispiels 1 und 2 sowie unadditiviertem Kraftstoff null waren und erst während des zweiten Zyklus mit allen Additiven anstieg. Mit dem Additiv des Beispiels 3 wurden bei der zweiten Messung bereits im ersten Zyklus 2 Vorentflammungsereignisse gezählt. Nach drei Zyklen wurde mit unadditiviertem Kraftstoff (Vergleichsbeispiel) ein Vorentflammungsereignis gezählt, mit dem Additiv des Beispiels 1 elf, mit dem Additiv des Beispiels 2 vier und mit dem Additiv des Beispiels 3 bis zu fünfzehn Ereignisse. Je höher der Anteil an Polyetheramin war, desto mehr Vorentflammungsereignisse wurden registriert, insbesondere bereits im ersten Zyklus. Ein Anstieg der Ereignisse erfolgte allerdings bei sauberem Brennraum mit allen Additiven gegenüber unadditiviertem Kraftstoff. D.h. Polyetheramin hat eine höhere Tendenz zur Vorentflammung als Diphenylamin.

45

#### Bestimmung der Brennraumsauberkeit

50 **[0057]** Die endoskopischen Aufnahmen des Brennraums vor bzw. nach dem Verkokungsdauerlauf (VKDL 36 h) zeigten, dass bei erfindungsgemäßer Verwendung von Diphenylamin enthaltenden Additiven weniger Ablagerungen im Brennraum gebildet wurden als ohne Additiv. Die Additive der Beispiele 1 und 2 schienen vergleichbar, bei Beispiel 3, mit dem höchsten Anteil an Polyetheramin wurden mehr Ablagerungen beobachtet.

55 **[0058]** Ein Vergleich der Injektorspitzen zeigte, dass insbesondere das Additiv des Beispiels 1 eine Minderung der Ablagerungen an den Injektoren erzielte.

Bestimmung der Vorentflammungsneigung nach Verkokung

[0059] Bei dem zweiten Vorentflammungsdauerlauf (VEDL verkocht nach 36h VKDL) konnte mit Additiv der Beispiele 1 und 2 eine deutliche Reduzierung der Vorentflammungsereignisse beobachtet werden (Figur 3). Die Zahl der Vorentflammungen halbierte sich reproduzierbar gegenüber nicht additiviertem Prüfkraftstoff. Diese Halbierung bestätigt die Reinigungswirkung der beiden Additive. Hier zeigte sich ein Keep-Clean-Effekt. Das Additiv des Beispiels 3 führte zu einer Erhöhung der Vorentflammungsereignisse, da auch die Reinigungswirkung geringer ausfällt und so der negative Effekt der Additive auf die Vorentflammung nicht mehr durch die Reinigung kompensiert werden kann.

[0060] Zusammenfassend konnte in der vorliegenden Erfindung überraschend beobachtet werden, dass durch Reinigung bzw. Reduzierung der Ablagerungen des Brennraums eines Kraftfahrzeugmotors auch die Vorentflammungsneigung reduziert wird. Die erfindungsgemäße Verwendung von Diphenylamin-Derivaten führt hierbei zu einer hohen Reinigungsleistung bezüglich Brennraumablagerungen, ohne hierbei die Motorleistung zu beeinflussen. Durch die Reinigung wird der generelle negative Effekt der Additive auf die Vorentflammung kompensiert und umgekehrt. Polyetheramine können bei Verwendung in einem gewissen Masseverhältnis zum Diphenylamin bzw. Diphenylamin-Derivat deren Reinigungsleistung bezüglich Injektorablagerungen weiter erhöhen. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass das Additiv des Beispiels 1 mit geringem Polyetheramin-Anteil von 100 ppm eine bessere Reinigungsleistung bezüglich Injektoren erzielt als reines Diphenylamin (Beispiel 2). Bei hohem Anteil an Polyetheramin nehmen jedoch sowohl die Ablagerungen an Injektoren als auch die Ablagerungen im Brennraum zu, wie die Ergebnisse mit dem Additiv des Beispiels 3 zeigen. Hier ist die Reinigung nicht ausreichend um den negativen Einfluss auf die Vorentflammung zu kompensieren.

[0061] Obwohl somit durch die zuvor dargestellten Beispiele gezeigt werden konnte, dass die erfindungsgemäße Verwendung von Diphenylamin-Derivaten zu einer hohen Reinigungsleistung führt, ist die kombinierte Verwendung von Diphenylamin-Derivaten und Polyetheramin wie zuvor beschrieben bevorzugt, da diese eine Kombination aus guter Reinigungswirkung im Brennraum als auch an den Injektoren bei gleichzeitiger Verringerung der Vorentflammung ermöglicht.

**Beispiel 4:**

[0062] Für Beispiel 4 wurde folgendes Kraftstoffadditiv (Additiv-Variante 4) verwendet:

- Diarylamin: Styrolisiertes Diphenylamin
- Polyetheramin: Poly-1,2-butylenoxid-3-aminopropyl-C<sub>11-14</sub>-isoalkylether (Mw: 2500).

[0063] Die Endkonzentration an Diphenylamin-Derivat im Kraftstoff betrug 1600 ppm, an Polyetheramin 100 ppm.

[0064] Es wurde die Reinigungsleistung der Additiv-Variante 4 am Fahrzeug nach Fahrbetrieb mit additiviertem Kraftstoff untersucht.

Versuchsdurchführung:

[0065] Der Praxisreinigungsversuch wurde mit einem Volkswagen VW Polo 4 Zylinder TSI, 1,2 Liter Direkteinspritzer durchgeführt. Der Anfangskilometerstand betrug 40986 km. Das Fahrzeug wurde mit handelsüblichem E5 RON95 Kraftstoff, dem Additiv-Variante 4 in entsprechender Konzentration zugesetzt wurde, betrieben. Der Brennraum des Fahrzeugs wurde vor Versuchsbeginn endoskopisch beurteilt und dokumentiert (Figur 4a: Brennraumaufnahmen vor Praxisversuch, exemplarisch von einem Zylinder). Nach einer Laufleistung von 764 km mit gemischtem Fahrprofil (Stadt, Überland, Autobahn) mit additiviertem Kraftstoff wurde der Brennraum erneut endoskopisch untersucht.

Bestimmung der Brennraumreinigung:

[0066] Die endoskopischen Aufnahmen zeigen, dass bei allen Zylindern am Kolbenboden eine Reduzierung der Ablagerungsmenge festzustellen ist. Darüber hinaus konnte überraschenderweise nach Verwendung des additivierten Kraftstoffes bei allen Zylindern in einem bestimmten Bereich des Kolbenbodens eine komplette Entfernung der Ablagerungen beobachtet werden (Figur 4b: Brennraumaufnahmen nach Additiv-Anwendung im Praxisversuch). Es wird angenommen, dass dies der Bereich ist, bei dem eine Benetzung der Oberfläche durch den Einspritzstrahl erfolgt.

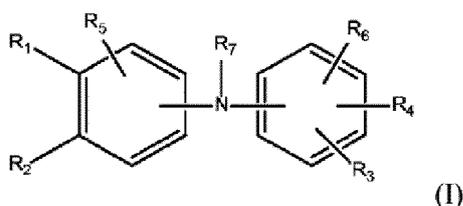
**Patentansprüche**

1. Verwendung mindestens eines Diarylamins, welches alkyliert sein kann, in einem Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv

zur Reinigung des Brennraums eines Verbrennungsmotors, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigung sowohl die Entfernung von bestehenden Ablagerungen und Verunreinigungen als auch die Verhinderung bzw. Vermeidung der Entstehung erneuter Ablagerungen und Verunreinigungen umfasst.

- 5 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Reinigung des Brennraums die Reinigung der Kolbenoberfläche und/oder die Reinigung der Einspritzdüse umfasst.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Verbrennungsmotor ein Kraftfahrzeugmotor ist.
- 10 4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur gleichzeitigen Verringerung der Vorentflammbarkeit des Kraftstoffs.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Diarylamin ausgewählt ist aus Diarylaminen der allgemeinen Formel (I):

15



20

wobei  $R_1$  bis  $R_7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff,  $C_{1-14}$ -Alkyl,  $C_{2-14}$ -Alkenyl oder  $C_{5-12}$ -Aryl.

25

6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei zwei am benachbarten C-Atom liegende Reste aus  $R_1$  bis  $R_6$  zusammen einen 5-, 6-, oder 7-gliedrigen Ring bilden.
- 30 7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, wobei  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen 5-, oder 6-gliedrigen Ring bilden,  $R_3$  bis  $R_6$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff und  $C_{1-6}$ -Alkyl, und  $R_7$  Wasserstoff ist.
8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das mindestens eine Diarylamin ausgewählt ist aus Diphenylaminen, umfassend eines oder mehrere aus Octyl-, Dioctyl-, Nonyl-, Dinonyl-, Decyl und Didecyldiphenylamin.
- 35 9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Konzentration des mindestens einen Diarylamins von 0,001 bis 5 Gew.%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs, beträgt.
- 40 10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kraftstoffadditiv ferner ein oder mehrere Polyetheramine umfasst.
11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das Gewichtsverhältnis von Diarylamin zu Polyetheramin im Kraftstoff oder im Kraftstoffadditiv von 3:1 bis 16:1 beträgt.
- 45 12. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Kraftstoff ein Ottokraftstoff ist.

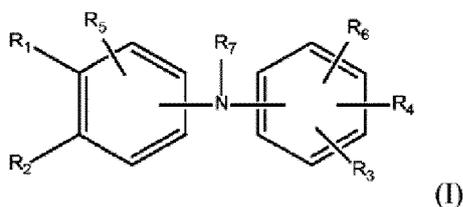
50

## Claims

50

1. Use of at least one diarylamine, which can be alkylated, in a fuel or fuel additive for cleaning the combustion chamber of an internal combustion engine, **characterized in that** the cleaning includes both the removal of existing deposits and dirt and the prevention or avoidance of the occurrence of anew deposits and dirt.
- 55 2. The use according to claim 1, wherein the cleaning of the combustion chamber includes the cleaning of the piston surface and/or the cleaning of the injection nozzle.
3. The use according to claim 1 or 2, wherein the internal combustion engine is a motor vehicle engine.

4. The use according to any one of the preceding claims, for simultaneously reducing the pre-ignitability of the fuel.
5. The use according to any one of the preceding claims, wherein the at least one diarylamine is selected from diarylamines of general formula (I):

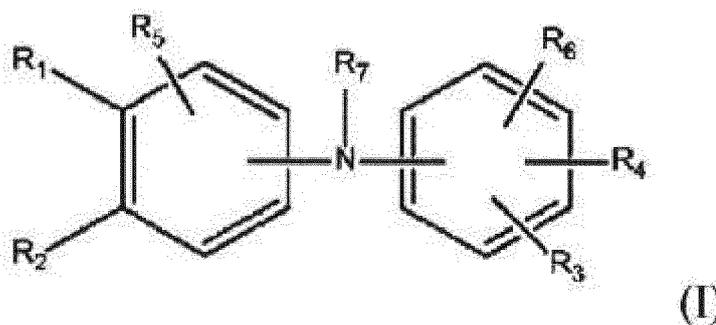


15 wherein  $R_1$  to  $R_7$  independently of one another are selected from hydrogen,  $C_{1-14}$  alkyl,  $C_{2-14}$  alkenyl or  $C_{5-12}$  aryl.

6. The use according to claim 5, wherein two groups from  $R_1$  to  $R_6$  on the adjacent C atom together form a 5-, 6- or 7-membered ring.
7. The use according to claim 5 or 6, wherein  $R_1$  and  $R_2$  together form a 5- or 6-membered ring,  $R_3$  to  $R_6$  independently of one another are selected from hydrogen and  $C_{1-6}$  alkyl, and  $R_7$  is hydrogen.
8. The use according to any one of the preceding claims, wherein the at least one diarylamine is selected from diphenylamines comprising one or more of octyl-, dioctyl-, nonyl-, dinonyl-, decyl- and didecyldiphenylamine.
9. The use according to any one of the preceding claims, wherein the concentration of the at least one diarylamine is 0.001 to 5 wt% in relation to the total weight of the fuel.
10. The use according to any one of the preceding claims, wherein the fuel additive further comprises one or more polyetheramines.
11. The use according to claim 10, wherein the weight ratio of diarylamine to polyetheramine in the fuel or in the fuel additive is from 3:1 to 16:1.
12. The use according to any one of the preceding claims, wherein the fuel is a petrol fuel.

### Revendications

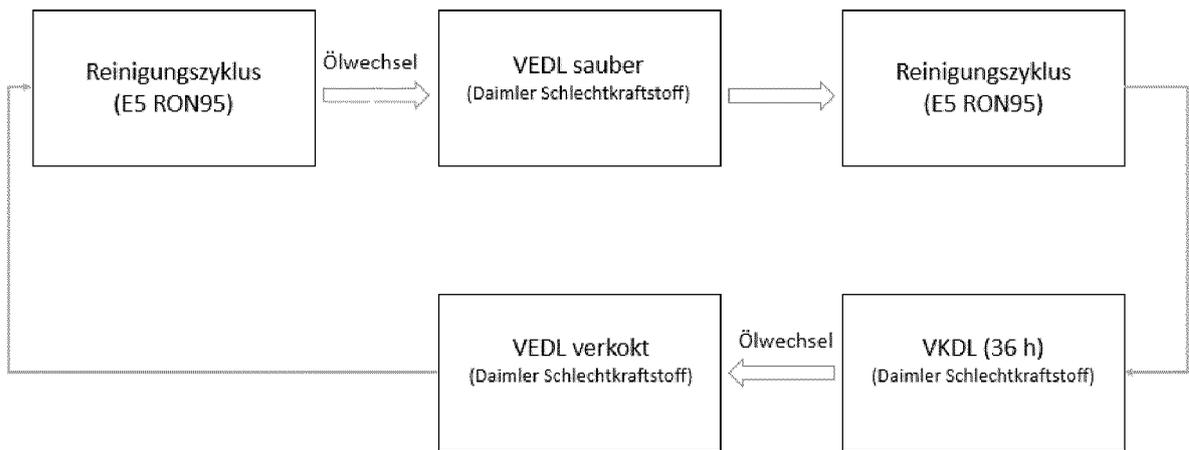
1. Utilisation d'au moins une diarylamine, qui peut être alkylée, dans un carburant ou additif de carburant pour le nettoyage de l'espace de combustion d'un moteur à combustion interne, **caractérisée en ce que** le nettoyage comporte non seulement le retrait de dépôts et d'impuretés existants mais aussi l'empêchement ou l'évitement de l'apparition de nouveaux dépôts et impuretés.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le nettoyage de l'espace de combustion comporte le nettoyage de la surface de piston et/ou le nettoyage de la buse d'injection.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le moteur à combustion interne est un moteur de véhicule automobile.
4. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, pour la diminution simultanée de possibilité de préallumage du carburant.
5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'au moins une diarylamine est sélectionnée parmi des diarylamines de la formule générale (I) :



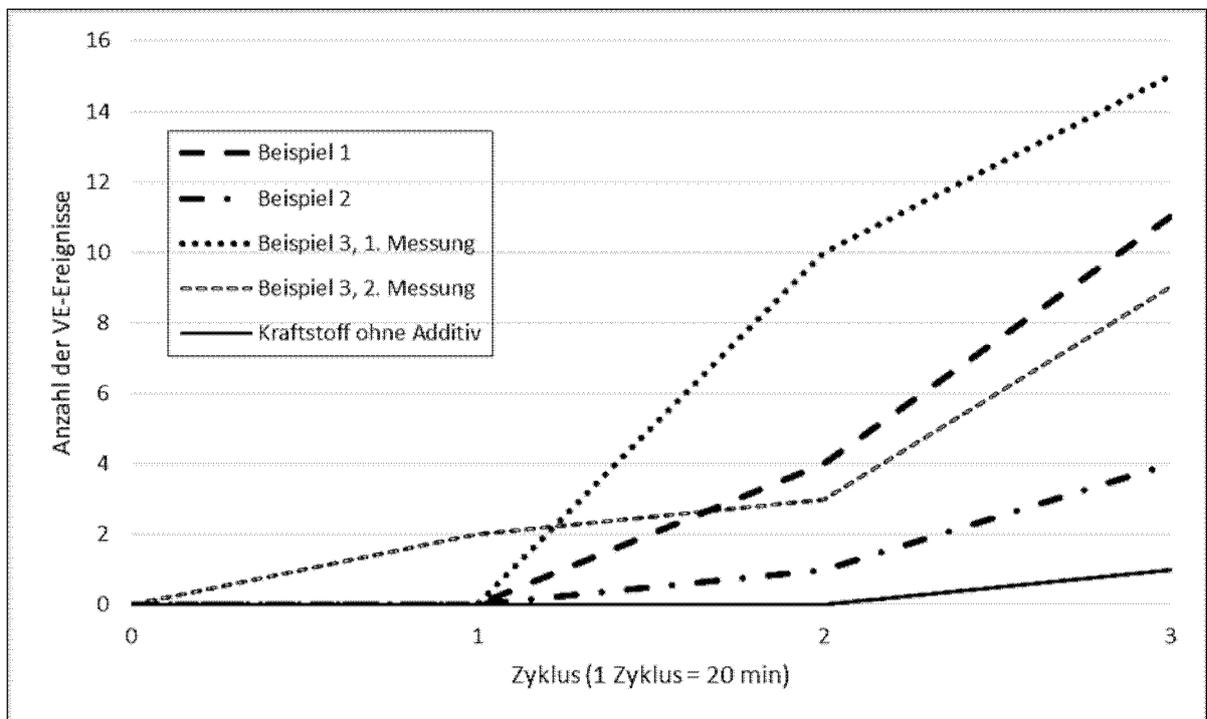
15 dans laquelle  $R_1$  à  $R_7$  sont sélectionnées indépendamment l'une de l'autre parmi hydrogène,  $C_{1-14}$ -alkyle,  $C_{2-14}$ -alcényle ou  $C_{5-12}$ -aryle.

- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle deux restes de  $R_1$  à  $R_6$  se trouvant sur l'atome C contigu forment ensemble un anneau à 5, 6 ou 7 chaînons.
  7. Utilisation selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  forment ensemble un anneau à 5 ou 6 chaînons,  $R_3$  à  $R_6$  sont sélectionnés indépendamment les uns des autres parmi hydrogène et  $C_{1-6}$ -alkyle, et  $R_7$  est de l'hydrogène.
  8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'au moins une diarylamine est sélectionnée parmi des diphenylamines, comprenant un ou plusieurs octyl-, dioctyl-, nonyl-, dinonyl-, decyl- et didecyldiphénylamine.
  9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la concentration d'au moins une diarylamine est comprise entre 0,001 et 5 % en poids, de préférence entre 0,05 et 1 % en poids, par rapport au poids total du carburant.
  10. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle l'additif de carburant comporte de plus une ou plusieurs polyétheramines.
  11. Utilisation selon la revendication 10, dans laquelle le rapport de poids entre la diarylamine et la polyétheramine dans le carburant ou dans l'additif de carburant est compris entre 3:1 et 16:1.
  12. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le carburant est un carburant d'essence.

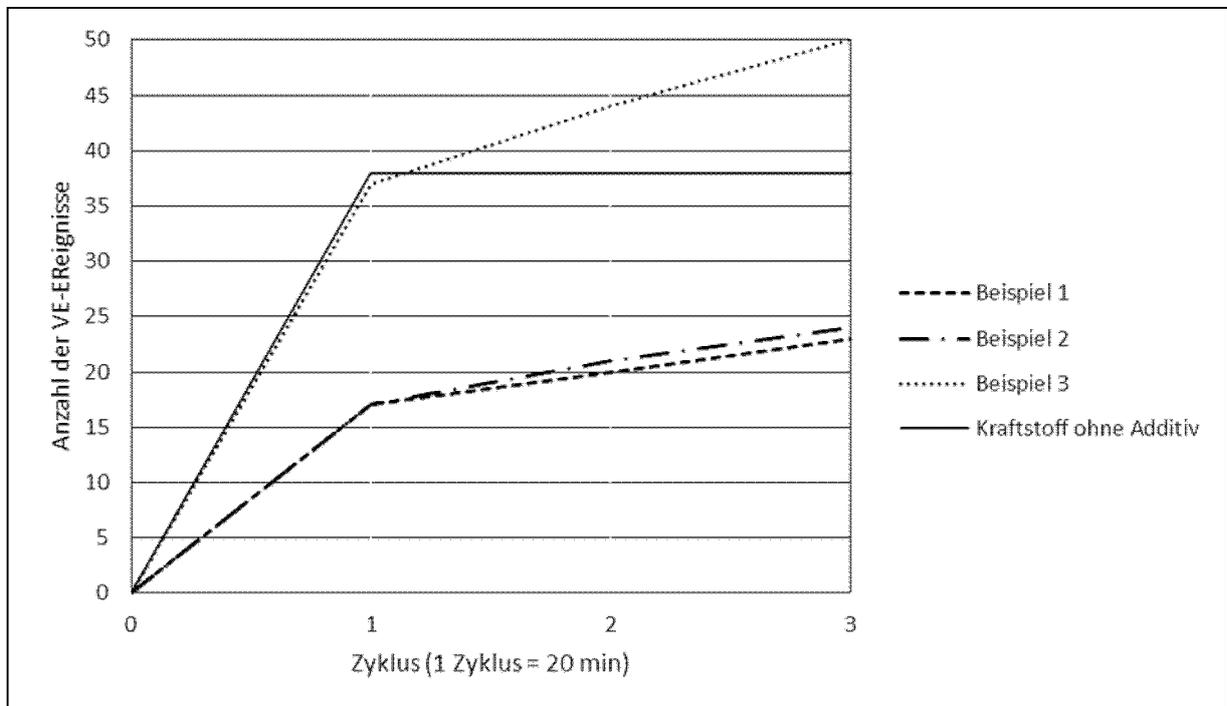
Figur 1:



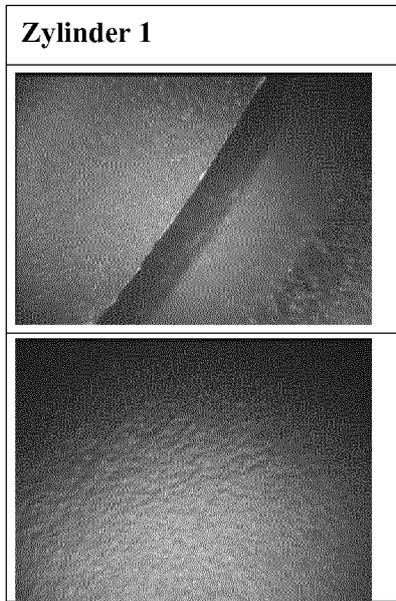
Figur 2:



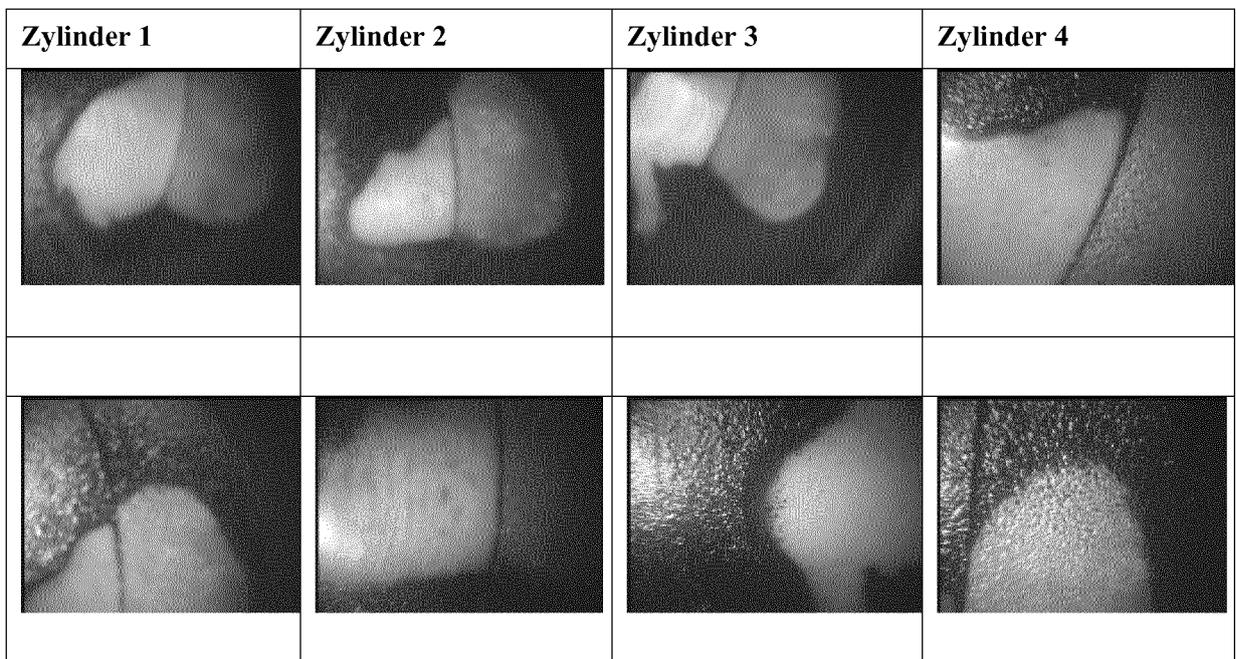
Figur 3:



Figur 4a:



Figur 4b:



## 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

- US 5536280 A [0010]
- WO 2015042337 A [0011] [0025]
- EP 1918355 A1 [0012]
- US 2107147 A [0013]
- DE 3732908 A1 [0034]

### In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **KALGHATGI G.** The outlook for fuels for internal combustion engines. *International J of Engine Research*, 2014, vol. 15 (4), 383-398 [0005]
- **LAUER T. et al.** Modellansatz zur Entstehung von Vorentflammungen. *MTZ 01/2014*, 64-70 [0006]
- **YASUEDA, S. et al.** Abnormal Combustion caused by Lubricating Oil in High BMEP Gas Engines. *MTZ Industrial*, 2013, vol. 3, 34-39 [0006]
- **DAHNZ, C. et al.** Irregular combustion in supercharged spark ignition engines -pre-ignition and other phenomena. *International Journal of Engine Research*, 2010, vol. 11, 485-498 [0006]
- **ZAHDEH, A. et al.** Fundamental Approach to Investigate Pre-Ignition in Boosted SI Engines. *SAE Technical Paper 2011-01-0340* [0006]
- **STEPIEN Z.** Intake valve and combustion chamber deposit formation - the engine and fuel related factors that impacts their growth. *NAFTA-GAZ* [0009]
- **CHENG S. S.** The Impact of Engine Operating Conditions and Fuel Compositions on the Formation of Combustion Chamber Deposits. *SAE Paper 2000-01-2025* [0009]
- **KALGHATGI G. T.** Fuel and Additive Effects on the Rates of Growth of Combustion Chamber Deposits in a Spark Ignition Engine. *SAE Paper 972841* [0009]
- *Fuel Additives: Use and Benefits*, 01. September 2013, 1-13, [https://www.atc-europe.org/public/Doc113\\_2013-10-01.pdf](https://www.atc-europe.org/public/Doc113_2013-10-01.pdf) [0014]