

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 277 828 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **C10L 1/18**, C10L 1/22,
C10L 1/24, C10L 10/00,
C10L 10/04

(21) Anmeldenummer: **02023972.9**

(22) Anmeldetag: **05.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
LT LV SI

(30) Priorität: **09.02.1999 DE 19905211**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
00912452.0 / 1 155 102

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schwahn, Harald
69168 Wiesloch (DE)**
• **Posselt, Dietmar
69120 Heidelberg (DE)**

(74) Vertreter: **Pohl, Michael, Dr. et al
Reitstötter, Kinzebach & Partner (GbR),
Patentanwälte,
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 25 - 10 - 2002 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Kraftstoffzusammensetzung**

(57) Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in ei-
ner größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Aro-
matengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwe-
felgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer
kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv
mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhem-

mender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv
mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest
mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 85
bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung auf-
weist.

EP 1 277 828 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen speziellen Ottokraftstoff sowie in einer kleineren Menge ausgewählte Ottokraftstoffadditive.

[0002] Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung, werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubeilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

[0003] Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoff-Verhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch magerer, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

[0004] Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren verwendet werden (vgl. z.B.: M.Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

[0005] Weiterhin taucht bei Ottomotoren älterer Bauart das Problem des Ventilsitzverschleißes beim Betreiben mit bleifreien Ottokraftstoffen auf. Hiergegen wurden ventilsitzverschleißhemmende Additive auf Basis von Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen entwickelt.

[0006] Moderne Ottomotoren erfordern für einen störungsfreien Einsatz Kraftstoffe mit einem komplexen Eigenschaftsprofil, das nur in Kombination mit entsprechenden Ottokraftstoffadditiven gewährleistet werden kann. Derartige Ottokraftstoffe bestehen in der Regel aus einem komplexen Gemisch chemischer Verbindungen und sind durch physikalische Größen charakterisiert. Das Zusammenspiel zwischen Ottokraftstoffen und entsprechenden Additiven ist aber bei den bekannten Kraftstoffzusammensetzungen hinsichtlich der reinigenden bzw. reinhaltenden und der ventilsitzverschleißhemmenden Wirkung noch verbesserungsbedürftig.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine wirksamere Ottokraftstoff-Ottokraftstoffadditiv-Zusammensetzung zu finden.

[0008] Demgemäß wurde eine Kraftstoffzusammensetzung gefunden, enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gegebenenfalls in Kombination mit einem Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung, wobei diese Ottokraftstoffadditive mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 aufweisen, das Additiv mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen, und

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

aufweist, und das Additiv mit Detergenzwirkung mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

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

(b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,

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

(f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,

(g) Carbonsäureesterguppen,

(h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und

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

aufweist.

[0009] Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 40 Vol.-%, insbesondere maximal 38 Vol.-%. Bevorzugte Bereiche für den Aromatengehalt liegen bei 20 bis 42 Vol.-%, insbesondere bei 25 bis 40 Vol.-%.

[0010] Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt vorzugsweise maximal 100 Gew.-ppm, insbesondere maximal 50 Gew.-ppm. Bevorzugte Bereiche für den Schwefelgehalt liegen bei 0,5 bis 150 Gew.-ppm, insbesondere bei 1 bis 100 Gew.-ppm.

[0011] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, vorzugsweise maximal 18 Vol.-%, insbesondere maximal 10 Vol.-%, auf. Bevorzugte Bereiche für den Olefingehalt liegen bei 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere bei 7 bis 18 Vol.-%.

[0012] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-%, insbesondere maximal 0,9 Vol.-%, auf. Bevorzugte Bereiche für den Benzolgehalt liegen bei 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere bei 0,6 bis 0,9 Vol.-%.

[0013] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Ottokraftstoff einen Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2,7 Gew.-%, vor allem von 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, auf.

[0014] Besonders bevorzugt wird ein Ottokraftstoff, welcher gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 Gew.-ppm, einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweist.

[0015] Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für Methanol 3 Vol.-%, für Ethanol 5 Vol.-%, für Isopropanol 10 Vol.-%, für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

[0016] Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

[0017] Die Research-Octan-Zahl ("ROZ") des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 90 bis 100. Ein üblicher Bereich für die entsprechende Motor-Octan-Zahl ("MOZ") liegt bei 80 bis 90.

[0018] Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

[0019] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den Ottokraftstoffadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000, insbesondere von 113 bis 10 000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils $M_N = 300$ bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 750 bis 2250, in Betracht.

[0020] Als einzelne Ottokraftstoffadditive mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien die folgenden genannt.

[0021] Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder von hochreaktivem (d.h. mit überwiegend endständigen Doppelbindungen - meist in der α - und β -Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000. Derartige Additive auf Basis von hochreaktivem Polyisobuten, welche aus dem Polyisobuten, welches bis zu 20 Gew.-% n-Buten-Einheiten enthalten kann, durch Hydroformylierung und reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethyltetramin oder Tetraethylenpentamin hergestellt werden können, sind insbesondere aus der EP-A 244 616 bekannt. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der β - und γ -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 die gleichen Amine wie oben für die reduktive Aminierung des hydroformylierten hochreaktiven Polyisobutens eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A 94/24231 beschrieben.

[0022] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) 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.

[0023] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

[0024] Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen, (b) 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 Nitropolyisobutanen (z.B. α -, β -Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z.B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobutan) dar.

[0025] Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A 476 485 beschrieben sind.

[0026] Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C_2 - C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, 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.

[0027] Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) 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.

[0028] Polyoxy- C_2 - bis C_4 -alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C_2 - bis C_{60} -Alkanolen, C_6 - bis C_{30} -Alkandiolen, Monoo- 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, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0029] Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, insbesondere solche mit einer Mindestviskosität von 2 mm²/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.

[0030] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

[0031] Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A 831 141 beschrieben.

[0032] Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

[0033] Die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung kann darüber hinaus noch weitere übliche Komponenten und Additive enthalten. Hier sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenzwirkung zu nennen, beispielsweise mineralische Trägeröle (Grundöle), insbesondere solche der Viskositätsklasse "Solvent Neutral (SN) 500 bis 2000", und synthetische Trägeröle auf Basis von Olefinpolymerisaten mit $M_N = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert), von Polyalphaolefinen oder Polyinternalolefinen.

[0034] Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Solvent Naphtha, in Betracht.

[0035] Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten bei Buntmetallkorrosionsschutz, Antioxidantien oder Stabilisatoren, beispielsweise auf Basis von Aminen wie p-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin oder Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Ditert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure,

Demulgatoren, Antistatikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl, Schmierfähigkeitsverbesserer (Lubricity-Additive) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Manchmal werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

[0036] Für die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung kommen weiterhin insbesondere Kombinationen des beschriebenen Ottokraftstoffes mit einer Mischung aus Ottokraftstoffadditiven mit der polaren Gruppierung (f) und Korrosionsinhibitoren und/oder Schmierfähigkeitsverbesserern auf Basis von Carbonsäuren oder Fettsäuren, welche als monomere und/oder dimere Species vorliegen können, in Betracht. Typische Mischungen dieser Art enthalten Polyisobutenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, Polyisobutenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyetheraminen wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxyat-Ammoniak-Umsetzungsprodukten und alkanolgestartete Polyetheramine wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxyat-Ammoniak-Umsetzungsprodukte in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, jeweils zusammen mit den genannten Korrosionsinhibitoren bzw. Schmierfähigkeitsverbesserern.

[0037] Die genannten Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) sowie die sonstigen erwähnten Komponenten werden dem Ottokraftstoff zudosiert und entfalten dort ihre Wirkung. Die Komponenten bzw. Additive können dem Ottokraftstoff einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat ("Additivpaket") zugegeben werden.

[0038] Die genannten Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Ottokraftstoff üblicherweise in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 5 bis 3000 Gew.-ppm, vor allem 10 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

[0039] Bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung läßt sich überraschenderweise mit deutlich weniger Detergenz oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel die gleiche reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung erzielen wie bei herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen des Standes der Technik. Weiterhin resultiert bei Einsatz der gleichen Mengen an Detergenz oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung gegenüber herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen überraschenderweise eine deutlich bessere reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung.

[0040] Weiterhin zeigt die erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzung zusätzlich dahingehend Vorteile, daß weniger Ablagerungen im Brennraum des Ottomotors gebildet werden und daß weniger Additiv über die Kraftstoffverdünnung in das Motorenöl eingetragen wird.

[0041] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele:

[0042] Als Ottokraftstoffe wurden die in Tabelle 1 aufgeführten mit der entsprechend angegebenen Spezifikation eingesetzt, wobei OK 1 einen typischen handelsüblichen Kraftstoff darstellt.

Tabelle 1

Spezifikation	OK1 (zum Vergleich)	OK2 (erfindungsgemäß)
Aromatengehalt [Vol.-%]	48,4	41,8
Benzolgehalt [Vol.-%]	2,0	1,0
Olefingehalt [Vol.-%]	22,6	7,8
Sauerstoffgehalt [Gew.-%]	0,5	1,7
Schwefelgehalt [Gew.-ppm]	245	90
Sommer-Dampfdruck (bei 37°C) [kPa]	78,4	69,3

Herstellung der Kraftstoffzusammensetzungen

Beispiel 1 (Vergleichsversuch)

- 5 **[0043]** 700 mg eines Polyisobutenamins, hergestellt durch Hydroformylierung und anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak von hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 1000$ und Verdünnung zu gleichen Gew.-Teilen mit C_{10} - C_{14} -Paraffin (Kerocom® PIBA der Fa. BASF Aktiengesellschaft), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

- 10 **[0044]** 700 mg des gleichen Polyisobutenamins wie in Beispiel 1 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 3 (Vergleichsversuch)

- 15 **[0045]** 600 mg einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend in einer üblichen Menge ein Detergenz mit Carbatgruppen gemäß Gruppierung (f), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

- 20 **[0046]** 600 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 3 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 5 (Vergleichsversuch)

- 25 **[0047]** 400 mg einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend ein Detergenz, hergestellt durch Chlorierung und anschließende Aminierung von Polyisobuten mit $M_N = 950$ mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen, wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

- 30 **[0048]** 400 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 5 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 7 (Vergleichsversuch)

- 35 **[0049]** 750 mg einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend 50 Gew.-% des gleichen Polyisobutenamins wie in Beispiel 1 sowie mineralische und synthetische Trägeröle und Korrosionsschutz jeweils in hierfür üblichen Mengen (Keropur® 3222 der Fa. BASF Aktiengesellschaft), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

- 40 **[0050]** 350 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 7 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 9 (Vergleichsversuch)

- 45 **[0051]** 500 mg einer handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe, enthaltend 60 Gew.-% des gleichen Polyisobutenamins wie in Beispiel 1 sowie mineralisches Trägeröl und Korrosionsschutz jeweils in hierfür üblichen Mengen (Keropur® 3233 der Fa. BASF Aktiengesellschaft), wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

- 50 **[0052]** 500 mg der gleichen handelsüblichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 9 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 11 (Vergleichsversuch)

[0053] 700 mg einer Mischung aus 50 Gew.-% des gleichen Polyisobutenamins wie in Beispiel 1 und 50 Gew.-% eines handelsüblichen Verschleißschutzadditivs (Kerocom® 3280 der Fa. BASF Aktiengesellschaft) wurden in 1 kg OK1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 12 (erfindungsgemäß)

[0054] 700 mg der gleichen Additivzusammensetzung für Ottokraftstoffe wie in Beispiel 11 wurden in 1 kg OK2 gemäß Tabelle 1 gelöst.

[0055] Anwendungstechnische Untersuchungen

Beispiel 13 (Vergleichsversuch)

[0056] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 1 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor gemäß CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 14 (erfindungsgemäß)

[0057] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 2 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zu Beispiel 13 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine komplette Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 15 (Vergleichsversuch)

[0058] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 3 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 16 (erfindungsgemäß)

[0059] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 4 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zum Beispiel 15 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine praktisch komplette Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 17 (Vergleichsversuch)

[0060] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 5 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

[0061] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 6 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zum Beispiel 17 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine praktisch komplette Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 19 (Vergleichsversuch)

[0062] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 7 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 20 (erfindungsgemäß)

[0063] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 8 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe) von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß deutlich weniger Kraftstoffadditiv im Vergleich zu Beispiel 19 zur größenordnungsmäßig gleichen Reinhaltung der Einlaßventile benötigt wird.

Beispiel 21 (Vergleichsversuch)

[0064] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 9 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 22 (erfindungsgemäß)

[0065] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 10 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zu Beispiel 21 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine deutlich bessere Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Beispiel 23 (Vergleichsversuch)

[0066] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 11 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert.

Beispiel 24 (erfindungsgemäß)

[0067] Ottokraftstoff gemäß Beispiel 12 wurde hinsichtlich seiner Eignung für die Einlaßsystemsauberkeit untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Erwartungsgemäß wurden die Einlaßventilablagerungen im Vergleich zum nicht additivierten Grundwert laut unten stehender Tabelle 2 deutlich reduziert. Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Vergleich zu Beispiel 23 mit der gleichen Menge Kraftstoffadditiv eine deutlich bessere Reinhaltung der Einlaßventile erreicht wird.

Tabelle 2

Additiv	Dosierung [mg/kg]	Einlaßventilablagerungen [mg/Ventil]				
		Ventil 1	Ventil 2	Ventil 3	Ventil 4	im Mittel
Beispiel 13	700	40	157	7	87	73 (547)

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Additiv	Dosierung [mg/kg]	Einlaßventilablagerungen [mg/Ventil]				
Beispiel 14	700	0	0	0	0	0 (239)
Beispiel 15	600	19	60	86	34	50 (274)
Beispiel 16	600	0	1	0	2	1 (239)
Beispiel 17	400	0	75	17	182	69 (402)
Beispiel 18	400	0	2	2	0	1 (239)
Beispiel 19	750	31	120	111	30	73 (592)
Beispiel 20	350	46	68	38	67	55 (239)
Beispiel 21	500	181	95	26	68	93 (475)
Beispiel 22	500	27	33	14	77	38 (239)
Beispiel 23	700	123	12	98	55	72 (558)
Beispiel 24	700	82	12	23	22	35 (239)
(in Klammern der Grundwert des nicht additvierten Kraftstoffes)						

Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% und einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gegebenenfalls in Kombination mit einem Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung, wobei diese Ottokraftstoffadditive mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_N) von 85 bis 20 000 aufweisen, das Additiv mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen, und

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

aufweist, und das Additiv mit Detergenzwirkung mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

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

(b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,

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

(f) Polyoxy-C₂- bis C₄-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wo-

bei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,

(g) Carbonsäureestergruppen,

(h) aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und

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

aufweist.

2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (a) Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000.

3. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (b) Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades $P = 5$ bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff.

4. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (c) Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen.

5. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (d) Copolymere von C_2 - C_{40} -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20 000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind.

6. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (e) Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters.

7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (f) Polyether oder Polyetheramine, erhältlich durch Umsetzung von C_2 - C_{30} -Alkanolen, C_6 - C_{60} -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.

8. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (g) Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen.

9. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (h) Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, erhältlich durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_N = 300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten.

10. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (i) Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen.

11. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%.

12. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 11, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-%.

13. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 12, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-%.

EP 1 277 828 A2

14. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 13, enthaltend die Ottokraftstoffadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55