



(11) **EP 1 639 061 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.01.2010 Patentblatt 2010/03

(21) Anmeldenummer: **04732568.3**

(22) Anmeldetag: **13.05.2004**

(51) Int Cl.:
C10L 10/02^(2006.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2004/000999

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2005/010131 (03.02.2005 Gazette 2005/05)

(54) **Verwendung eines Oxygenates als Additiv zur Verringerung der Partikelemission in Kraftstoffen, insbesondere in Dieselmotorkraftstoffen, Ottomotorkraftstoffen und Rapsmethylester**

Use of an oxygenate as an additive for the reduction of particulate emissions in fuels, particularly in diesel fuels, gasoline and rapeseed methyl ester

Utilisation d'un composé oxygéné servant d'additif pour carburants afin de réduire l'émission de particules, notamment dans des gazoles, des essences et de l'ester méthylique de colza

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
LT LV

(30) Priorität: **24.06.2003 DE 10328159**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.03.2006 Patentblatt 2006/13

(60) Teilanmeldung:
09173054.9

(73) Patentinhaber: **Biovalue Holding BV**
9500 AK Stadskanaal (NL)

(72) Erfinder: **Biovalue Holding BV**
9500 AK Stadskanaal (NL)

(74) Vertreter: **Derks, Wilbert**
Howrey LLP
Rembrandt Tower
Amstelplein 1, 31st Floor
1096 HA Amsterdam (NL)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 718 270 FR-A- 2 833 607
US-A- 2 619 493 US-A- 6 113 661

- **PADMAKUMARIAMMA J, STILLE J K: "Chiral 1,2-Diphosphine Ligands. Synthesis and Application to Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenations" J. ORG. CHEM., Bd. 47, Nr. 3, 1982, Seiten 468-473, XP002303687**

EP 1 639 061 B1

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).

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung

5 [0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung eines Oxygenates in Dieselmotoren, Ottomotoren und Rapsmethylester, bei denen die Zündwilligkeit erhöht wird und die Partikelemission verringert wird. Diese Verbesserungen werden erreicht durch Verwendung eines Oxygenates als Additiv für Kraftstoff, insbesondere für Dieselmotoren, Ottomotoren und/oder Rapsmethylester, in Mengen von 0,1 Vol % bis maximal 30 Vol %, welches Additiv hergestellt ist in einem Verfahren, gekennzeichnet durch

10

- a) Umsetzung von Glycerin mit einem Aldehyd oder Keton zur Herstellung eines Acetals und
- b) Veretherung der noch freien Hydroxylgruppen des in Stufe a) hergestellten Acetals mit tertiären Olefinen.

Beschreibung des Standes der Technik

15

[0002] Der Zusatz von Sauerstoffverbindungen zu Kraftstoffen in Form von Alkoholen und Ethern hat sich bewährt. Durch diesen Einsatz konnten die ökologisch bedenklichen Bleiverbindungen, die als Antiklopfmittel in Kraftstoffen dienten, abgelöst werden. Es bestand die Aufgabe, durch Derivatisierung des Glycerinmoleküls eine Verbindung herzustellen, die sich als Kraftstoffkomponente eignet.

20

[0003] Als geeignete Verbindungsklassen, die auch teilweise schon publiziert und schutzrechtlich beschrieben worden sind, boten sich folgende Verbindungsklassen an:

25

- Glycerinether
- Glycerinester
- Glycerinacetale

Glycerinether

30

[0004] Die Herstellung von Glycerinethern ist in verschiedenen Patentschriften geschützt worden. So wird in der Patentschrift US 1 968 033 die Veretherung von mehrwertigen Alkoholen beschrieben. Die Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen und tertiären Olefinen wird in der DE 4 222 183 schutzrechtlich behandelt. Eine Verfahrensvariante zur großtechnischen Herstellung von Glycerinethern ist in der EP 649 829 entwickelt worden.

35

[0005] Neben dieser allgemeinen Beschreibung für die Herstellung von Glycerinethern sind spezielle Katalysatorsysteme für die Umsetzung zu dieser Produktklasse in verschiedenen Patentschriften untersucht worden. In der DE 1 224 294 werden für die Umsetzung saure Festbettkatalysatoren eingesetzt.

40

[0006] Als Nebenprodukt fallen Glycerinether bei der Abtrennung von tertiären Olefinen aus der C₄-Fraktion bei der Rohöldestillation an. Dies wird in der Patentschrift US 1 968 601 behandelt.

[0007] In der Patentschrift US 4 605 787 wird die Herstellung von Alkyltertiäralkylethern beschrieben, wobei als Katalysatorsysteme saure Zeolithe verwendet werden. Die Glycerinether werden auch als Phasenvermittler bei der Umsetzung von Glycerin und Isobuten in der DE 1 224 294 eingesetzt.

45

[0008] In der WO 94/01389 wird die Herstellung von Polyalkylethern aus Polyhydroxyverbindungen mit einem höheren Molekulargewicht beschrieben.

[0009] Nicht nur die einzelnen Verfahrensschritte zur Herstellung von Glycerinethern sind schutzrechtlich bearbeitet worden, sondern auch ihr Einsatz als Kraftstoffkomponente in Dieselmotoren und Benzin.

[0010] Es ist bekannt, dass die Zugabe von Oxygenaten in Kraftstoffen eine Qualitätsverbesserung ergibt.

[0011] EP-A-0 718 270 offenbart, dass Gemische, die durch Umsetzung von Glycerin und i-Buten in Gegenwart von Aceton erhalten werden und die 2,2-Dimethyl-4-tert.-butoxymethyl-1,3-dioxolan enthalten, die Oktanzahlen von Super-Ottomotoren erhöhen.

50

[0012] In der WO 81/00721 wird ein Kraftstoffgemisch beschrieben, welches durch den Zusatz von Alkoholen, Wasser, Ethern und Pflanzenöl modifiziert worden ist. Auch die Patentschrift US 4 353 710 befasst sich mit der Modifizierung von Dieselmotoren mit Ethern und Estern.

[0013] Der Zusatz von Ethern in Dieselmotoren ist in der DE 3 140 382 beschrieben worden.

55

[0014] Die Verbesserung der Dieselmotorenqualität durch den Zusatz von aliphatischen Polyethern konnte in der Patentschrift US 2 655 440 nachgewiesen werden. Ein Gemisch von Alkohol und oxygenierten Kohlenwasserstoffen mit einem Molekulargewicht von 250 - 500 wurde in der Patentschrift US 4 753 661 eingesetzt zur Verbesserung der Benzinqualität und der Dieselmotorenqualität.

[0015] Die in der US 5 308 365 beschriebene Erfindung bezieht sich auf eine Dieselmotorenqualität mit geringem Schwefelgehalt durch Zugabe von Dialkyl- und Trialkylderivaten des Glycerins.

[0016] Der Einsatz dieser Glycerinether soll dazu dienen, die Hydrophilie zu beseitigen, die Erniedrigung der Siedetemperatur in den Bereich des Siedediagramms der Kraftstoffkomponente zu bringen und die Absenkung der Dichte unter Beibehaltung der Cetanzahl zu erreichen.

[0017] Der Nachteil dieser Substanzen ist, dass ein Glycerinethergemisch anfällt mit maximal 11 % an Triether. Der Rest besteht aus Mono- und Diether, die auf Grund der noch vorhandenen Hydroxylgruppen teilweise nicht löslich sind in den einzelnen Kraftstoffkomponenten.

[0018] Durch die sterische Hinderung ist eine 100 %ige Umsetzung zu Triethern nicht möglich. Die Umsetzungsreaktion zu Glycerinethern ist nahezu thermoneutral und stark entropisch. Das führt dazu, dass mit zunehmender Temperatur die Ausbeute vermindert wird und eine Oligomerisierung eintritt. Bei einer Absenkung der Reaktionstemperatur wird aber die Umsetzung soweit verlangsamt, dass kaum noch ein nennenswerter Umsatz stattfindet.

Glycerinester

[0019] Die Herstellung von Glycerinestern wird in der DDR-Patentschrift 156 803 beschrieben. Dabei geht es um die Herstellung von Triacetin.

[0020] Die Veresterung zu niederen Glycerinestern führt zwar den Siedepunkt in den Bereich des Dieselkraftstoffes, aber ohne einen längeren Acylrest wird kein ausreichendes Zündverhalten erreicht. Andererseits ist das Siedeverhalten des Triacetins zu hoch und schließt daher einen Einsatz im Ottokraftstoff aus. Bei Glycerinestern, die im Siedebereich der herkömmlichen Kraftstoffkomponenten liegen, ist die Löslichkeit in den Kraftstoffen nicht mehr gewährleistet.

[0021] Der Nachteil dieser Substanzklasse liegt in den unzureichenden physikalischen Eigenschaften, die einen Einsatz in Ottokraftstoffen ausschließt und der mangelnden Zündwilligkeit in Dieselkraftstoffen.

Glycerinacetale

[0022] Die Herstellung von Glycerinacetaten wird in den Veröffentlichungen von R. R. Tink, E. Y. Speneer, J. M. Roxburgh - Can. J. Techn. 29 243 (1951) und

R. R. Tink; A.C. Neish - Ca. J. Techn. 29 243 (1951)

am Beispiel der Umsetzung von Glycerin mit Butyraldehyd beschrieben.

[0023] Dioxolane mit längeren Alkylresten, deren Herstellung von C. Piantadosi (J. Org. Chem. 80; 6613 (1958)) beschrieben wird, kommen aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht in Frage.

[0024] Ausschlaggebend für eine Zumischung in Dieselkraftstoff, Ottokraftstoff und Rapsmethylester ist seine Löslichkeit in diesen Kraftstoffkomponenten. Dies ist durch die vorhandene Hydroxylgruppe jedoch sehr problematisch. Wenn auch die Siedelage des Glycerins in seinen Acetalen drastisch abgesenkt wird, die Dichte liegt in allen Fällen deutlich über 1,02 g/ml.

[0025] Der Einsatz dieser Acetale im Dieselkraftstoff war enttäuschend wegen seines schlechten Zündverhaltens.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0026] Glycerin als extrem hydrophile Substanz ist weder mit Ottokraftstoff (OK) noch mit Dieselkraftstoff (DK) und Rapsmethylester (RME) mischbar. Die Aufgabe besteht darin, Glycerin so zu derivatisieren, dass die Produkte als Kraftstoffkomponenten in DK, OK und Rapsmethylester eingesetzt werden können. Dazu ist es notwendig, sie mit Kraftstoffen verträglich zu machen, um die Kraftstoffnormen zu erfüllen.

[0027] Die Verträglichkeit zu den DK, OK und RME wird erreicht durch eine vollständige Umsetzung der am Molekül des Glycerins vorhandenen Hydroxylgruppen. Einerseits durch die Umsetzung zum Acetal und der Veretherung der noch vorhandenen Hydroxylgruppe durch ein tertiäres Olefin.

[0028] Die so dargestellten Derivate sind in jedem Verhältnis mischbar mit DK, OK und RME.

[0029] Der Zusatz solcher Substanzen ergab eine geringere Partikelemission und eine bessere Zündwilligkeit als reiner DK, OK und RME.

[0030] Das Verfahren zur Herstellung eines Oxygenates als Additiv für Kraftstoffe, insbesondere für Dieselkraftstoffe, Ottokraftstoffe und Rapsmethylester, ist **gekennzeichnet durch**

a) Umsetzung von Glycerin mit einem Aldehyd oder Keton zur Herstellung eines Acetals und

b) Veretherung der noch freien Hydroxylgruppen des in Stufe a) hergestellten Acetals mit tertiären Olefinen.

[0031] In dem Verfahren enthält der Aldehyd oder das Keton in Stufe a) drei bis sieben Kohlenstoffatome, wobei bevorzugt Acetaldehyd, Aceton oder Butyraldehyd einsetzbar sind.

[0032] In dem Verfahren ist das tertiäre Olefin in Stufe b) ausgewählt aus der Gruppe, die i-Butene, 2-Methyl-1-buten,

2-Methyl-2-buten, isomere Hexene mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der Doppelbindung, isomere Heptene mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der Doppelbindung und Kohlenwasserstoffgemische, die i-Butene enthalten, wie im Raffinat 1 der Rohödestillation, und besonders bevorzugt C₄- und/oder C₅-tert. Alkene umfasst.

[0033] Die Ausgangsstoffe zur Herstellung des Oxygenates sind vorzugsweise derart gewählt, dass sich das hergestellte Oxygenat vollständig im Kraftstoff, insbesondere im Dieselmotorkraftstoff, Ottokraftstoff und/oder Rapsmethylester löst.

[0034] Die Ausgangsstoffe zur Herstellung des oxygenates sind vorzugsweise derart gewählt, dass die Zugabe des hergestellten Oxygenates zum Kraftstoff, insbesondere zum Dieselmotorkraftstoff, Ottokraftstoff und/oder Rapsmethylester, den Flammpunkt des Kraftstoffs, insbesondere des Dieselmotorkraftstoffs, Ottokraftstoffs und/oder Rapsmethylesters, nicht negativ beeinflusst.

[0035] Die Ausgangsstoffe zur Herstellung des Oxygenates sind vorzugsweise derart gewählt, dass die Zugabe des hergestellten Oxygenates zum Kraftstoff, insbesondere zum Dieselmotorkraftstoff, Ottokraftstoff und/oder Rapsmethylester, die Wasserlöslichkeit des Kraftstoffs, insbesondere des Dieselmotorkraftstoffs, Ottokraftstoffs und/oder Rapsmethylesters, nicht erhöht.

[0036] Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung des nach dem Verfahren hergestellten Oxygenat als Additiv zur Verringerung der Partikelemission für Kraftstoffe, insbesondere für Dieselmotorkraftstoffe, Ottokraftstoffe und Rapsmethylester, in Mengen von 0,1 Vol % bis maximal 30 Vol %.

Beispiel für die Herstellung

[0037] In einer ersten Reaktionsstufe wird z.B. Glycerin mit Aceton zum 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan umgesetzt. Anschließend wird das 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan in einer säurekatalysierten Reaktion mit Isobuten verethert.

Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan

[0038] In einem 5 Liter-Kolben werden 600 g Glycerin (wasserfrei), 3600 g Aceton und 2,5 g p-Toluolsulfonsäure unter kräftigem Rühren vermischt. Die Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 60 g Kaliumcarbonat (wasserfrei) vermischt. Nach weiterem Rühren von ca. 1 Stunde wird die Reaktionsmischung filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert.

[0039] Nach einem Vorlauf von Aceton, das in eine weitere Reaktion eingesetzt werden kann, destilliert man bei einem Druck von 15 Torr das 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan in einem Siedebereich von 82 - 84° C ab.

[0040] Die Ausbeuten lagen bei 550 - 600 g. Nach gaschromatischer Prüfung besaß die Substanz eine Reinheit von > 98 % und einen Brechungsindex von n = 1,432.

Herstellung von 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan-tert butylether

[0041] 300 g des 2,2 Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolans werden in einem Autoklaven mit 2,5 g p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und auf -30°C abgekühlt. Anschließend werden 600 g Isobuten zugegeben. Diese Mischung wird unter Verwendung eines Magnetrührers auf 90°C zur Reaktion gebracht.

[0042] Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur gekühlt und nach Öffnen des Einlaßventiles das nicht umgesetzte Isobuten abgezogen, wobei es zwecks Wiederverwendung durch Tiefkühlung in einer Kühlfalle kondensiert wird. Die im Druckgefäß zurückbleibende Reaktionsmischung wird mit Natriumtertiärbutilat (5,0 g) versetzt und 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert und das Filtrat fraktioniert.

[0043] Nach einem relativ geringen Vorlauf geht das Endprodukt bei 20 Torr in einen Siedebereich von 82 - 85° C über.

[0044] Die beschriebenen Umsetzungen wurden mehrfach wiederholt und ergaben durchschnittliche Ausbeuten von 300 g.

[0045] Nach gaschromatografischer Prüfung wurde bei der beschriebenen Umsetzung eine Reinheit von > 95 % und einen von der Reinheit abhängigen Brechungsindex n_D = 1.4190 - 1.4260 erhalten.

[0046] Um ein Produkt mit einer Reinheit von > 99 % zu erhalten, wurde das Destillat mit Phenylisocyanat versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde erneut im Vakuum fraktioniert. Das gewünschte Produkt fiel hierbei in einer mittels Gaschromatographie überprüften Reinheit von > 99 % an.

Der Einsatz von 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan tert butylether (STBE) als Kraftstoffkomponente

[0047] Die oben beschriebene Substanz wurde als Additiv Dieselmotorkraftstoffen, Ottokraftstoffen und Rapsmethylester beigemischt. Dabei konnten wir feststellen, dass die Partikelemission verringert wird in Form der Trübung und die Zündwilligkeit in Form von dp max. anstieg.

EP 1 639 061 B1

	Trübung [%]	dp max bar/° kW
DK handelsüblich	2,20	6,68
DK + 20% STBE	1,16	8,13
RME	1,03	5,61
RME + 20 % STBE	0,00	6,43

Patentansprüche

1. Verwendung eines Oxygenates als Additiv zur Verringerung der Partikelemission für Kraftstoffe, insbesondere für Dieselmotoren, Ottomotoren und/oder Rapsmethylester, in Mengen von 0,1 Vol % bis maximal 30 Vol %, welches Additiv hergestellt ist in einem verfahren, **gekennzeichnet durch**
 - a) Umsetzung von Glycerin mit einem Aldehyd oder Keton zur Herstellung eines Acetals und
 - b) Veretherung der noch freien Hydroxylgruppen des in Stufe a) hergestellten Acetals mit tertiären Olefinen.
2. Verwendung eines Oxygenates als Additiv nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Aldehyd oder das Keton in Stufe a) drei bis sieben Kohlenstoffatome enthält, wobei bevorzugt Acetaldehyd, Aceton oder Butyraldehyd einsetzbar sind.
3. Verwendung eines Oxygenates als Additiv nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das tertiäre Olefin in Stufe b) ausgewählt ist aus der Gruppe, die i-Butene, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl- 2-buten, isomere Hexene mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der Doppelbindung, isomere Heptene mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der Doppelbindung und Kohlenwasserstoffgemische, die i-Butene enthalten, wie im Raffinat 1 der Rohöldestillation, und besonders bevorzugt C4- und/oder C5-tert. Alkene umfasst.
4. Verwendung eines Oxygenates als Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ausgangsstoffe zur Herstellung des Oxygenates derart gewählt sind, dass sich das hergestellte Oxygenat vollständig im Kraftstoff, insbesondere im Dieselmotorenkraftstoff, Ottomotorenkraftstoff und/oder Rapsmethylester löst.
5. Verwendung eines Oxygenates Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das hergestellte Additiv 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan-tert butylether ist.

Claims

1. Use of an oxygen-containing compound as additive for the reduction of particle emission for fuels, in particular for Diesel fuels, gasoline, and/or rapeseed methyl ester, in amounts from 0.1 vol % to a maximum of 30 vol %, which additive is produced in a process **characterised by**
 - a) Reaction of glycerine with an aldehyde or ketone to produce an acetal, and
 - b) Etherification of the still free hydroxyl groups of the acetal produced in step a) with tertiary olefins.
2. Use of an oxygen-containing compound as additive according to Claim 1, **characterised in that** the aldehyde or the ketone in step a) contains three to seven carbon atoms, wherein preferably acetaldehyde, acetone or butyraldehyde can be used.
3. Use of an oxygen-containing compound as additive according to one of Claims 1 or 2, **characterised in that** the tertiary olefin in step b) is selected from the group comprising i-butenes, 2-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene, isomeric hexenes with a tertiary carbon atom at the double bond, isomeric heptenes with a tertiary carbon atom at the double bond and hydrocarbon mixtures which contain i-butenes, such as in raffinate 1 of crude oil distillation, and particularly preferred C4 and/or C5 tert. alkenes.
4. Use of an oxygen-containing compound as additive according to one of Claims 1 to 3, **characterised in that** the raw materials for producing the oxygen-containing compound are selected in such a way that the oxygen-containing compound produced dissolves completely in the fuel, in particular in diesel fuel, gasoline, and/or rapeseed methyl

ester.

- 5
5. Use of an oxygen-containing compound according to one of Claims 1 to 4, **characterised in that** the additive produced is 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3 dioxolan-tert butylether.

Revendications

- 10
1. Utilisation d'un composé oxygéné comme additif pour réduire l'émission de particules pour carburants, en particulier pour gazoles, essences et/ou méthylester de colza, en des quantités de 0,1 vol % à 30 vol % au maximum, lequel additif est produit dans un procédé **caractérisé par**

- 15
- a) la réaction du glycérol avec un aldéhyde ou une cétone pour produire un acétal et
 - b) l'éthérification des groupes hydroxyle encore libres de l'acétal produit dans l'étape a) avec des oléfines tertiaires.

- 20
2. Utilisation d'un composé oxygéné comme additif selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** l'aldéhyde ou la cétone dans l'étape a) contient trois à sept atomes de carbone, l'acétaldéhyde, l'acétone ou le butyraldéhyde étant utilisable de préférence.

- 25
3. Utilisation d'un composé oxygéné comme additif selon l'une des revendications 1 et 2 **caractérisée en ce que** l'oléfine tertiaire dans l'étape b) est choisie dans le groupe qui comprend le i-butène, le 2-méthyl-1-butène, le 2-méthyl-2-butène, les hexènes isomères avec un atome de carbone tertiaire au niveau de la double liaison, les heptènes isomères avec un atome de carbone tertiaire au niveau de la double liaison et les mélanges d'hydrocarbures qui contiennent du i-butène, comme dans le produit raffiné 1 de la distillation du pétrole brut, et de manière particulièrement préférée les C4- et/ou C5-tert.alcènes.

- 30
4. Utilisation d'un composé oxygéné comme additif selon l'une des revendications 1 à 3 **caractérisée en ce que** les produits de départ pour la production du composé oxygéné sont choisis de telle manière que le composé oxygéné produit se dissout totalement dans le carburant, en particulier dans le gazole, l'essence et/ou le méthylester de colza.

- 35
5. Utilisation d'un additif composé oxygéné selon l'une des revendications 1 à 4 **caractérisée en ce que** l'additif produit est le 2,2-diméthyl-4-hydroxyméthyl-1,3-dioxolane-tertbutyléther.

40

45

50

55

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 1968033 A [0004]
- DE 4222183 [0004]
- EP 649829 A [0004]
- DE 1224294 [0005] [0007]
- US 1968601 A [0006]
- US 4605787 A [0007]
- WO 9401389 A [0008]
- EP 0718270 A [0011]
- WO 8100721 A [0012]
- US 4353710 A [0012]
- DE 3140382 [0013]
- US 2655440 A [0014]
- US 4753661 A [0014]
- US 5308365 A [0015]
- DD 156803 [0019]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **R. R. Tink ; E. Y. Speneer ; J. M. Roxburgh.** *Can. J. Techn.*, 1951, vol. 29, 243 [0022]
- **R. R. Tink ; A.C. Neish.** *Ca. J. Techn.*, 1951, vol. 29, 243 [0022]
- **C. Piantadosi.** *J. Org. Chem.*, 1958, vol. 80, 6613 [0023]