

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 705 234 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.09.2006 Patentblatt 2006/39

(51) Int Cl.:
C10L 10/04^(2006.01) **C10L 10/02^(2006.01)**
C10L 1/22^(2006.01) **C10L 1/14^(2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **05006599.4**

(22) Anmeldetag: **24.03.2005**

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

(72) Erfinder:
• **Karl, Jörn**
67063 Ludwigshafen (DE)
• **Schäper, Georg**
67149 Meckenheim (DE)

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

(74) Vertreter: **Reitstötter - Kinzebach**
Ludwigsplatz 4
67059 Ludwigshafen (DE)

(54) **Verwendung von Detergens-Additiven zur Verhinderung oder Verringerung der Bildung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Detergens-Additiven zur Verringerung oder Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in den Ein-

spritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren und insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen.

EP 1 705 234 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Detergens-Additiven zur Verringerung oder Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren und insbesondere in Common-Rail-Einspritzsystemen.

[0002] Bei in direkteinspritzenden Dieselmotoren wird der Kraftstoff durch eine direkt in den Brennraum reichende Mehrloch-Einspritzdüse des Motors eingespritzt und feinst verteilt (vernebelt), anstatt wie beim klassischen (Kammer-) Dieselmotor in eine Vor- oder Wirbelkammer eingeführt zu werden. Der Vorteil der direkteinspritzenden Dieselmotoren liegt in ihrer für Dieselmotoren hohen Leistung und einem dennoch geringen Verbrauch. Außerdem erreichen diese Motoren ein sehr hohes Drehmoment schon bei niedrigen Drehzahlen.

[0003] Zur Zeit werden im Wesentlichen drei Verfahren eingesetzt, um den Kraftstoff direkt in den Brennraum einzuspritzen: Die konventionelle Verteilereinspritzpumpe, das PumpeDüse-System (Unit-Injector-System bzw. Unit-Pump-System) und das Common-Rail-System.

[0004] Beim Common-Rail-System wird der Dieselmotorkraftstoff von einer Pumpe mit Drücken bis zu 2000 bar in eine Hochdruckleitung, der Common-Rail (wörtlich "gemeinsame Leitung") gefördert. Ausgehend von der Common-Rail laufen Sticleitungen zu den verschiedenen Injektoren, die den Kraftstoff direkt in den Brennraum injizieren. Dabei liegt auf der Common-Rail stets der volle Druck an, was eine Mehrfacheinspritzung oder eine spezielle Einspritzform ermöglicht. Bei den anderen Injektionssystemen ist dagegen nur eine Einspritzung möglich. Die Einspritzung beim Common-Rail wird im Wesentlichen in drei Gruppen unterteilt: (1.) Voreinspritzung, durch die im Wesentlichen eine weichere Verbrennung erreicht wird, so dass harte Verbrennungsgeräusche ("Nageln") vermindert werden und der Motorlauf ruhig erscheint; (2.) Haupteinspritzung, die insbesondere für einen guten Drehmomentverlauf verantwortlich ist; und (3.) Nacheinspritzung, die insbesondere für einen geringen NO_x -Wert sorgt. Bei dieser Nacheinspritzung wird der Kraftstoff in der Regel nicht verbrannt, sondern durch Restwärme im Zylinder verdampft. Das dabei gebildete Abgas/Kraftstoffgemisch wird zur Abgasanlage transportiert, wo der Kraftstoff in Gegenwart geeigneter Katalysatoren als Reduktionsmittel für die Stickoxide NO_x wirkt.

[0005] Durch die variable, zylinderindividuelle Einspritzung kann beim Common-Rail-Einspritzsystem der Schadstoffausstoß des Motors, z.B. der Ausstoß von Stickoxiden (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und insbesondere von Partikeln (Ruß) positiv beeinflusst werden. Dies ermöglicht beispielsweise, dass mit Common-Rail-Einspritzsystemen ausgerüstete Motoren der Euro 4 Norm theoretisch auch ohne zusätzlichen Partikelfilter genügen können.

[0006] Die Abgasvorschriften der Euro 4 Norm (EU 4), die zu einer verbesserten Luftreinheit in Europa führen sollen, verlangen die Einhaltung bestimmter Grenzwerte, die nicht nur bei Werkeinstellung, sondern auch nach 100000 km Laufzeit des Motors noch eingehalten werden müssen und unter bestimmten Prüfbedingungen gemessen werden. So beträgt der Grenzwert für den Partikel ausstoß von Dieselmotoren 0,025 g/km.

[0007] Versuche der Anmelderin haben festgestellt, dass es im Laufe des Motorenbetriebs von direkteinspritzenden Dieselmotoren und insbesondere von solchen mit einem Common-Rail-Einspritzsystem zur Bildung von Ablagerungen im Einspritzsystem kommt. Beispielsweise können sich Verkokungsablagerungen an der Einspritzdüse bilden; es kommt aber auch zu Ablagerungen an anderen Teilen des Einspritzsystems. Insbesondere kommt es zur Bildung von Ablagerungen in den Injektoren, was bewirkt, dass diese ein verändertes Ansprechverhalten zeigen, wodurch der Kraftstoff nicht mehr in der richtigen Dosierung eingespritzt wird, d.h. die eingespritzte Menge weicht nach oben oder unten von der ursprünglichen Einstellung ab. Die Ablagerungen können auch bewirken, dass der Kraftstoff nicht mehr ausreichend fein, d. h. nicht mehr mit einer ausreichend kleinen Tröpfchengröße, und/oder nicht mehr mit der richtigen Geometrie vernebelt wird. Insgesamt führt die Bildung von Ablagerungen dazu, dass mit zunehmender Kilometerzahl die Verbrennung immer suboptimaler, insbesondere immer unvollständiger und damit unter Verkokung/Rußbildung verläuft, wodurch die Partikelmenge in den Abgasemissionen des Motors zunimmt und letzten Endes die Grenzwerte der Euro 4 Norm nicht über längere Zeiträume oder nur mit Hilfe aufwendiger Partikelfilter einzuhalten sind.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Additive bereitzustellen, welche die Bildung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren, speziell in Common-Rail-Einspritzsystemen, verringern oder verhindern sollen.

[0009] Die Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Detergens-Additiven zur Verringerung oder Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieselmotoren. Insbesondere wird die Bildung von Ablagerungen in Common Rail Einspritzsystemen und dort vor allem in den Injektoren verringert oder verhindert.

[0010] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat der Begriff "Partikel" die gleiche Bedeutung wie in der Euro 4 Norm. Detergens-Additive

[0011] Vorzugsweise handelt es sich bei den Detergens-Additiven um amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20000 und mindestens eine polare Gruppierung besitzen, die ausgewählt ist unter:

EP 1 705 234 A1

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

(b) Nitrogruppen, gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen;

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

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

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

(g) Carbonsäureestergruppen;

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

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

[0012] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergens-Additiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelttes Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20000, insbesondere von 113 bis 10000, vor allem von 300 bis 5000. Als typischer hydrophober Kohlenwasserstoffrest, insbesondere in Verbindung mit den polaren Gruppierungen (a), (c), (h) und (i), kommen länger-kettige Alkyl- oder Alkenylgruppen, insbesondere der Polypropenyl-, Polybutenyl- und Polyisobutenylrest mit jeweils Mn = 300 bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 700 bis 2300, in Betracht.

[0013] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergens-Additiven seien die folgenden genannt:

[0014] Mono- oder Polyaminogruppen (a) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen oder konventionellem (d. h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000. Geht man bei der Herstellung der Additive von Polybuten oder Polyisobuten mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen (meist in der beta- und gamma-Position) aus, bietet sich der Herstellweg durch Chlorierung und anschließende Aminierung oder durch Oxidation der Doppelbindung mit Luft oder Ozon zur Carbonyl- oder Carboxylverbindung und anschließende Aminierung unter reduktiven (hydrierenden) Bedingungen an. Zur Aminierung können hier Amine, wie z. B. Ammoniak, Monoamine oder Polyamine, wie Dimethylaminopropylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin, eingesetzt werden. Entsprechende Additive auf Basis von Polypropen sind insbesondere in der WO-A-94/24231 beschrieben.

[0015] 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.

[0016] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgender Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A-196 20 262 beschrieben sind.

[0017] Nitrogruppen (b), gegebenenfalls in Kombination mit Hydroxylgruppen, enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte aus Polyisobutenen des mittleren Polymerisationsgrades P = 5 bis 100 oder 10 bis 100 mit Stickoxiden oder Gemischen aus Stickoxiden und Sauerstoff, wie sie insbesondere in WO-A-96/03367 und WO-A-96/03479 beschrieben sind. Diese Umsetzungsprodukte stellen in der Regel Mischungen aus reinen Nitropolyisobutenen (z. B. α,β -Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z. B. α -Nitro- β -hydroxypolyisobuten) dar.

[0018] Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen (c) enthaltende Additive sind insbesondere Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus vorzugsweise überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen, wie sie insbesondere in EP-A-476 485 beschrieben sind.

[0019] Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (d) enthaltende Additive sind vorzugsweise Copolymere von C₂-C₄₀-Olefinen mit Maleinsäureanhydrid mit einer Gesamt-Molmasse von 500 bis 20000, deren Carboxylgruppen ganz oder teilweise zu den Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und ein verbleibender Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen oder Aminen umgesetzt sind. Solche Additive sind insbesondere aus der EP-A-307 815

bekannt. Derartige Additive dienen hauptsächlich zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiß und können, wie in der WO-A-87/01126 beschrieben, mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0020] 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.

[0021] Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen (f) enthaltende Additive sind vorzugsweise Polyether oder Polyetheramine, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-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.

[0022] Carbonsäureestergruppen (g) enthaltende Additive sind vorzugsweise Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren 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 Tricarbon-säuren 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.

[0023] Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen (h) enthaltende Additive sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Alkyl- oder Alkenyl-substituiertem Bernsteinsäureanhydrid und insbesondere die entsprechenden Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide von Monoaminen, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Amingruppen aufweisen, oder Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Derartige Kraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben. Durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen (i) enthaltende Additive sind vorzugsweise Umsetzungsprodukte von Polyisobuten-substituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin oder Dimethylaminopropylamin. Die Polyisobutenylsubstituierten Phenole können aus konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben.

[0024] Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Kraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der oben genannten Schriften des Stands der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

[0025] Besonders bevorzugt sind Detergens-Additive aus der Gruppe (h). Hierbei handelt es sich vorzugsweise um die Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituierten Bernsteinsäureanhydriden, insbesondere von Polyisobutenylbernsteinsäureanhydriden, mit Aminen. Es versteht sich von selbst, dass diese Umsetzungsprodukte nicht nur bei Einsatz von substituiertem Bernsteinsäureanhydrid, sondern auch bei Verwendung von substituiertes Bernsteinsäure oder geeigneten Säurederivaten, wie Bernsteinsäurehalogenide oder -ester, erhältlich sind.

[0026] Besonders bevorzugte Detergens-Additive sind Polyisobutenyl-substituierte Bernsteinsäureimide, speziell die Imide mit aliphatischen Polyaminen. Besonders bevorzugte Polyamine sind dabei Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin und Pentaethylenhexamin, wobei Tetraethylenpentamin besonders bevorzugt ist. Der Polyisobutenylrest besitzt ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von vorzugsweise 500 bis 5000, besonders bevorzugt von 500 bis 2000 und insbesondere von etwa 1000.

[0027] Es versteht sich von selbst, dass die Detergens-Additive allein oder in Kombination mit wenigstens einem der vorstehend genannten Detergens-Additive eingesetzt werden können.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Detergens-Additiv in Kombination mit wenigstens einem Trägeröl verwendet.

Trägeröle

[0029] Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 - 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500 °C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.

[0030] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkyphenolgestarteten Polyethern, alkyphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

[0031] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit $M_n = 400$ bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0032] Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben. Beispielsweise können als Polyetheramine Poly-C₂-C₆-Alkylenoxidamine oder funktionelle Derivate davon verwendet werden. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0033] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbon-säuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z. B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)phthalat.

[0034] Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0035] Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 5 bis 35, wie z. B. etwa 5 bis 30, C₃-C₆-Alkylenoxideinheiten, wie z. B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten, oder Gemischen davon. Nichtlimitierende Beispiele für geeignete Starteralkohole sind langkettige Alkanole oder mit langkettigem Alkyl-substituierte Phenole, wobei der langkettige Alkylrest insbesondere für einen geradkettigen oder verzweigten C₆-C₁₈-Alkylrest steht. Als bevorzugte Beispiele sind zu nennen Tridecanol und Nonylphenol.

[0036] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A-10 102 913.6 beschrieben sind.

[0037] Bevorzugte Trägeröle sind synthetische Trägeröle, wobei Polyether besonders bevorzugt sind.

[0038] Das Detergens-Additiv, gegebenenfalls in Kombination mit einem Trägeröl, wird dem Einspritzsystem vorzugsweise mit dem Dieseldieselkraftstoff zugeführt.

[0039] Dabei wird dem Dieseldieselkraftstoff das Detergens-Additiv bzw. das Gemisch verschiedener Detergens-Additive in einer Menge von vorzugsweise 10 bis 2000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 20 bis 1000 Gew.-ppm, stärker bevorzugt von 50 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 50 bis 200 Gew.-ppm, z.B. von 70 bis 150 Gew.-ppm, zugegeben.

[0040] Wenn ein Trägeröl verwendet wird, so wird dieses dem Dieseldieselkraftstoff in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 1000 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von 10 bis 500 Gew.-ppm und insbesondere von 20 bis 100 Gew.-ppm zugesetzt.

[0041] Außerdem kann der Dieseldieselkraftstoff weitere übliche Coadditive enthalten, wie Kaltfließverbesserer, Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, Dehazer, Antischaummittel, Cetanzahlverbesserer, Verbrennungsverbesserer, Antioxidantien oder Stabilisatoren, Antistatika, Metallocene, Farbstoffe und dergleichen.

[0042] Diese üblichen Coadditive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

Dieseldieselkraftstoffe

[0043] Bei den Dieseldieselkraftstoffen handelt es sich beispielsweise um Erdölraffinate, die üblicherweise einen Siedebereich von 100 bis 400 °C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360 °C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch so genannte "Ultra Low Sulfur Diesel" oder "City Diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-

Punkt von beispielsweise maximal 345 °C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285 °C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Dieseldieselkraftstoffen sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ("gas to liquid" (GTL) Kraftstoffe) erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Dieseldieselkraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen, wie Biodiesel oder Bioethanol.

[0044] Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Dieseldieselkraftstoffen um solche mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel.

[0045] Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Detergens-Additiven wird erreicht, dass in den Abgasemissionen von direkteinspritzenden Dieseldieselmotoren, insbesondere von Dieseldieselmotoren mit einem Common-Rail-Einspritzsystem, nach 100000 km Motorenbetrieb vorzugsweise höchstens die 2,5-fache Menge, besonders bevorzugt höchstens die 2,2-fache Menge und insbesondere höchstens die 2-fache Partikelmenge im Vergleich zu der Werkeinstellung enthalten ist. Insbesondere bleiben dabei die im Ausstoß enthaltenen Partikelmengen deutlich unter dem Grenzwert der Euro 4 Norm. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die direkt hinter dem Motor ("engine out") entnommenen Abgasemissionen, d. h. vor einem eventuell eingebauten Partikelfilter, der ja die Partikelmenge im Ausstoß reduzieren würde. Mit Werkeinstellung ist derjenige Zustand des direkteinspritzenden Dieseldieselmotors bzw. des Einspritzsystems gemeint, wie er am Werk, d. h. vor der Auslieferung an die Händler bzw. Endverbraucher, eingestellt ist (sozusagen Kilometer 0). Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Detergens-Additiven wird nicht nur eine Einhaltung der Grenzwerte für Partikelemissionen gemäß Euro 4 Norm auch ohne zusätzlichen Partikelfilter über eine Motorlaufzeit von 100000 km gewährleistet, sondern auch für eine deutlich darüber hinaus gehende Betriebszeit.

Beispiel

[0046] Ein Motor mit einem Common-Rail-Einspritzsystem wurde mit einem Dieseldieselkraftstoff gemäß EN 590, der mit 90 Gew.-ppm Keroacom PIBSI (ein Detergens-Additiv der BASF AG, der ein Polyisobutylbernsteinsäureimid enthält) additiviert war, 70000 km betrieben. Zum Vergleich wurde ein baugleicher Motor mit einem Dieseldieselkraftstoff gemäß EN 590, der kein Detergens-Additiv enthielt, unter gleichen Bedingungen ebenfalls 70000 km betrieben. Die im Ausstoß enthaltenen Partikelmengen wurden direkt hinter dem Motor ("engine out") gemessen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Dieseldieselkraftstoff	Partikelmenge bei 0 km [g/km]	Partikelmenge nach 70000 km [g/km]
ohne Detergensadditiv	0,008	0,019
mit Detergensadditiv	0,008	0,011

[0047] Wie die Ergebnisse zeigen, führt die Verwendung von Detergensadditiven zu einer verringerten Partikelmenge in den Abgasen.

Patentansprüche

1. Verwendung von Detergens-Additiven zur Verringerung ode Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in den Einspritzsystemen von direkteinspritzenden Dieseldieselmotoren.
2. Verwendung nach Anspruch 1, zur Verringerung oder Verhinderung der Bildung von Ablagerungen in Common-Rail-Einspritzsystemen.
3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei den Detergens-Additiven um die Umsetzungsprodukte von Alkyl- oder Alkenyl-substituierten Bernsteinsäuren oder Derivaten davon mit Aminin handelt.
4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei es sich bei den Detergens-Additiven um Polyisobutenyl-substituierte Bernsteinsäureimide handelt.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Detergens-Additive in Kombination mit wenigstens einem Trägeröl verwendet werden.

EP 1 705 234 A1

6. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in den Abgasemissionen der Dieselmotoren enthaltene und direkt hinter dem Motor gemessene Partikelmenge nach 100000 km Motorenbetrieb um einen Faktor von höchstens 2,5 höher ist als bei der Werkeinstellung und gleichzeitig der Grenzwert für die Partikelmenge der Euro 4 Norm nicht überschritten wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 102 39 841 A1 (BASF AG) 11. März 2004 (2004-03-11) * das ganze Dokument *	1-6	C10L10/04 C10L10/02 C10L1/22 C10L1/14
X	WO 03/091364 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V; CLARK, RICHARD, HUGH;) 6. November 2003 (2003-11-06) * Seite 1, Zeile 22 - Seite 2, Zeile 7 * * Seite 6, Zeile 19 - Seite 7, Zeile 17 * * Seite 9, Zeile 1 - Zeile 17 * * Seite 11, Zeile 16 - Zeile 26 *	1-6	
A	WO 95/10582 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC; CAPROTTI, RINALDO) 20. April 1995 (1995-04-20) * Seite 1, Zeile 20 - Seite 2, Zeile 6 * * Seite 2, Zeile 17 - Zeile 21 * * Seite 4, Zeile 8 - Zeile 19 * * Seite 5, Zeile 34 - Zeile 36 * * Seite 6, Zeile 25 - Zeile 34 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. April 2005	Prüfer Keipert, 0
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03/82 (P04/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 00 6599

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28-04-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10239841 A1	11-03-2004	AU 2003264123 A1 WO 2004024851 A1	30-04-2004 25-03-2004
-----	-----	-----	-----
WO 03091364 A	06-11-2003	AU 2003229732 A1 BR 0309479 A CA 2483200 A1 WO 03091364 A2 EP 1497398 A2	10-11-2003 01-02-2005 06-11-2003 06-11-2003 19-01-2005
-----	-----	-----	-----
WO 9510582 A	20-04-1995	WO 9510582 A1	20-04-1995
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EP 1 705 234 A1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9424231 A [0014]
- WO 9703946 A [0015]
- DE 19620262 A [0016]
- WO 9603367 A [0017]
- WO 9603479 A [0017]
- EP 476485 A [0018]
- EP 307815 A [0019]
- WO 8701126 A [0019]
- EP 639632 A [0020]
- EP 310875 A [0021] [0032]
- EP 356725 A [0021] [0032]
- EP 700985 A [0021] [0032]
- US 4877416 A [0021] [0032]
- DE 3838918 A [0022] [0033]
- US 4849572 A [0023]
- EP 831141 A [0023]
- DE 3826608 A [0034]
- DE 4142241 A [0034]
- DE 4309074 A [0034]
- EP 0452328 A [0034]
- EP 0548617 A [0034]
- DE 10102913 A [0036]