



(11) **EP 2 270 119 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.01.2011 Patentblatt 2011/01

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 (2006.01) C10L 10/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10180913.5**

(22) Anmeldetag: **08.04.2004**

(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**

(30) Priorität: **11.04.2003 DE 10316871**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:
04726498.1 / 1 615 985

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

(72) Erfinder:
• **Schwahn, Harald
69168, Wiesloch (DE)**

• **Posselt, Dietmar
69120, Heidelberg (DE)**
• **Fehr, Erich, K.
34246, Vellmar (DE)**

(74) Vertreter: **Reitstötter - Kinzebach
Patentanwälte
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)**

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 28-09-2010 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Code 62 erwähnten
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Kraftstoffzusammensetzung**

(57) Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit ei-

nem zahlengemittelten Molekulargewicht von 85 bis 20.000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, wobei die Kraftstoffzusammensetzung außerdem einen Gehalt an wenigstens einem Niedrigalkanol von etwa 5 bis 75 Vol.-% aufweist.

EP 2 270 119 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kraftstoffzusammensetzung, enthaltend in einer größeren Menge einen speziellen Niedrigalkanol-haltigen 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 Staubteilchen 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. Insbesondere sollten wirksamere Additivformulierungen gefunden werden.

[0008] Demgemäß wurde eine Kraftstoffzusammensetzung gefunden, welche in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, enthält, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (MN) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, und wobei die Kraftstoffzusammensetzung außerdem einen Gehalt an wenigstens einem Niedrigalkanol von etwa 5 bis 75 Vol.-% aufweist.

[0009] Die polare Gruppierung ist dabei ausgewählt unter:

(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,

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

(e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,

(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) 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

[0010] Das erfindungsgemäß verwendete Niedrigalkanol ist vorzugsweise ein geradkettiges oder verzweigtes, gesättigtes C₁-C₆-Mono- oder Diol, insbesondere ein C₁-C₃-Mono-Alkanol, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, oder

ein Gemisch von mehreren dieser Alkanole.

[0011] Der Alkanolgehalt beträgt, bezogen auf das Gesamtvolumen der Kraftstoffzusammensetzung maximal 75 Vol.-%, wie z. B. 5 bis 75 Vol.-%, vorzugsweise 10 bis 65 Vol.-%, insbesondere 20 bis 55 Vol.-%, wie z. B. 30 - 40 Vol.-% oder 40 - 50 Vol.-%.

[0012] Der Gehalt an weiteren Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff ist normalerweise relativ niedrig. Typische maximale Gehalte sind für tert.-Butanol 7 Vol.-%, für Isobutanol 10 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 15 Vol.-%.

[0013] 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.-%.

[0014] 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.

[0015] 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.-%.

[0016] 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.-%.

[0017] 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.

[0018] 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.

[0019] Obige Vol.-%-Angabe für Olefin-, Benzol-, Aromaten- und Sauerstoffgehalt sind jeweils bezogen auf das Volumen der mineralischen Ottokraftstoffkomponente, d. h. ohne Additive und ohne Alkanol.

[0020] Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 370C).

[0021] 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.

[0022] Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

[0023] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den Ottokraftstoffadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemitteltes Molekulargewicht (Mn) 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 Mn = 300 bis 5000, insbesondere 500 bis 2500, vor allem 750 bis 2250, in Betracht.

[0024] Als einzelne Ottokraftstoffadditive mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien die folgenden genannt.

[0025] 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 alpha - und beta-Position) oder konventionellem (d.h. mit überwiegend mittenständigen Doppelbindungen) Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 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 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 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.

[0026] 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.

[0027] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobutenepoxiden durch Umsetzung mit Aminen und nachfolgende Dehydratisierung und Reduktion der Aminoalkohole erhältlichen Verbindungen, wie sie insbesondere in DE-A 196 20 262 beschrieben sind.

[0028] 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. alpha, beta-Dinitropolyisobutan) und gemischten Hydroxynitropolyisobutanen (z.B. alpha-Nitro-beta-hydroxypolyisobutan) dar.

[0029] 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.

[0030] 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 Ventil Sitzverschleiß 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.

[0031] 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 Ventil Sitzverschleiß und können mit Vorteil in Kombination mit üblichen Kraftstoffdetergenzien wie Poly(iso)butenaminen oder Polyetheraminen eingesetzt werden.

[0032] 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, Mono- oder Di- C_2 - C_{30} -alkylaminen, C_1 - C_{30} -Alkylcyclohexanolen oder C_1 - C_{30} -Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A 310 875, EP-A 356 725, EP-A 700 985 und US-A 4 877 416 beschrieben. Im Falle von Polyethern erfüllen solche Produkte auch Trägeröleigenschaften. Typische Beispiele hierfür sind Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylate, Isononylphenolbutoxylate sowie Polyisobutenolbutoxylate und -propoxylate sowie die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit Ammoniak.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 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.

[0036] Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

[0037] 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.

[0038] Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel (bei Bereitstellung von Additivpaketen) kommen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Solvent Naphtha, in Betracht.

[0039] 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-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure, Demulgatoren, Antistatistikmittel, Metallocene wie Ferrocen oder Methylcyclopentadienylmangantricarboxyl, 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.

[0040] 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.

[0041] 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.

[0042] 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.

[0043] Bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung läßt sich überraschenderweise mit deutlich weniger Detergens oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel die gleiche reinigende oder Reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung erzielen wie bei vergleichbaren Kraftstoffzusammensetzungen ohne Niedrig-Alkanolzusatz. Weiterhin resultiert bei Einsatz der gleichen Mengen an Detergens oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung gegenüber herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen überraschenderweise eine deutlich bessere reinigende oder Reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung.

[0044] 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.

[0045] Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen

i) die Verwendung eines Niedrigalkanols in schwefelarmen Ottokraftstoffen zur Verbesserung der Wirkung eines Additivs mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition;

ii) ein Verfahren zur Verbesserung der Additiv-Wirkung eines Additivs mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition in schwefelarmen Ottokraftstoffen, wobei man den Ottokraftstoff mit einer wirksamen Menge eines Niedrigalkohols versetzt;

iii) die Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und wenigstens einem Additiv mit Detergenswirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition zur Verringerung von Brennraumablagerungen und/oder zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors.

iv) die Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und Additiv mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß obiger Definition als Ventilsitzverschleißhemmer für Ottokraftstoffe.

[0046] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele:

[0047] Als Ottokraftstoffadditiv wurde ein kommerzielles Additivpaket, umfassend 60 Gew.-% Detergensadditiv Polyisobutenamin (Mn = 1000 g/mol) und 32 Gew.-% Trägerol (Tridecanol veräthert mit 22 Einheiten Butylenoxid) eingesetzt.

[0048] Als Ottokraftstoffe wurden die in folgenden aufgeführten mit der entsprechend angegebenen Spezifikation eingesetzt, wobei OK 1 (Parameter siehe Tabelle 1) einen typischen handelsüblichen Kraftstoff darstellt.

Tabelle 1

Spezifikation	OK 1
Aromatengehalt [Vol.-%]	39,8
Paraffingehalt [Vol.-%]	47,7
Olefingehalt [Vol.-%]	12,5
Schwefelgehalt [Gew.-ppm]	35
Dichte [15 °C] [kg/m ³]	743,6
Siedebeginn	34,5 °C
10 % Volumen	50 °C
50 % Volumen	85 °C
90 % Volumen	150,5 °C
Siedeende	189,0 °C
OK 2 = OK 1 + 10 Vol.-% EtOH	
OK 3 = OK 1 + 50 Vol.-% EtOH	

Herstellung der Kraftstoffzusammensetzungen**Beispiel 1 (Vergleichsversuch)**

[0049] 150 bzw. 200 mg Additivpaket, wurden in 1 kg OK 1 gemäß Tabelle 1 gelöst.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0050] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber OK 2 anstelle von OK 1 verwendet wurde.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0051] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber OK 3 anstelle von OK 1 verwendet wurde.

Anwendungstechnische Untersuchungen**Beispiel 4**

[0052] Ottokraftstoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3 wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Einlasssystemsaußerkeit (IVD) sowie auf die Brennraumablagerungen (TCD) untersucht. Dies geschah mit Hilfe von Motorentests, die in Prüfstandsversuchen mit einem Mercedes-Benz-Motor M102 E gemäß CEC F-05-A-93 durchgeführt wurden. Die IVD-Werte für additivierte und nicht additivierte Kraftstoffe sind in folgender Tabelle 2 zusammengefaßt.

[0053] Weiterhin wurde in derselben Versuchsreihe die Menge der Brennraumablagerungen (TCD) für jeden der 4 Zylinder des Motors ermittelt. Der jeweilige Mittelwert ist ebenfalls in Tabelle 2 angegeben. Zur Bestimmung des TCD-Wertes wurde analog zur Vorschrift CEC F-20-A-98 verfahren.

Tabelle 2

Kraftstoff	OK 1			OK 2			OK 3		
Additivmenge [mg/kg]	0	150	200	0	150	200	0	150	200

(fortgesetzt)

Kraftstoff	OK 1			OK 2			OK 3		
IVD ¹⁾ [mg/Ventil]	269	85	23	293	98	15	239	31	3
TCD ²⁾ [mg/Zylinder]	1778	1864	1807	1677	1668	1713	1056	1248	764
¹⁾ Intake Valve Deposits									
²⁾ Total Combustion Deposits									

[0054] Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, beobachtet man bei Zumischung größerer Mengen Ethanols (d. h. > 10 %) zum Ottokraftstoff eine überraschend geringe Ausbildung von Ventil- bzw. Verbrennungsraum-(Zylinder-)Ablagerungen.

Patentansprüche

- Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (MN) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, und wobei die Kraftstoffzusammensetzung außerdem einen Gehalt an wenigstens einem Niedrigalkanol von etwa 5 bis 75 Vol.-% aufweist.
- Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die polare Gruppierung ausgewählt ist unter:
 - Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,
 - Hydroxylgruppen in Kombination mit Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
 - Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen,
 - Polyoxy-C2- bis C4-alkylengruppierungen, die durch Hydroxylgruppen, Mono- oder Polyaminogruppen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat, oder durch Carbamatgruppen terminiert sind,
 - Carbonsäureestergruppen,
 - aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen und
 - durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen.
- Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 2, enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (a) Polyalkenmono- oder Polyalkenpolyamine auf Basis von Polypropen, Polybuten oder Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000; und/oder 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; und/oder enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (c) Umsetzungsprodukte von Polyisobutenepoxiden, erhältlich aus überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen; und/oder enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (d) Copolymere von C₂-C₄₀-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; und/oder enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (e) Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobernsteinsäurealkylesters; und/oder enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (f) Polyether oder Polyetheramine, erhältlich durch Umsetzung von C₂-C₃₀-Alkanolen, C₆-C₆₀-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; und/oder
 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (g) Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit
 langkettigen Alkanolen oder Polyolen; und/oder
 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (h) Derivate von Polyisobutenylbernsteinsäureanhy-
 drid, erhältlich durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000 mit
 Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten; und/oder
 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (i) Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstitu-
 ierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen.

4. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Olefin-
 gehalt von maximal 21 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additiven Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
5. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Benzolge-
 halt von maximal 1,0 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additiven Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
6. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Sauer-
 stoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additiven Niedrigalkanol-freien Otto-
 kraftstoffs.
7. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Aroma-
 tengehalt von maximal 42 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additiven Niedrigalkanol-freien Ottokraft-
 stoffs.
8. Kraftstoffzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend die Ottokraftstoffadditive mit den polaren
 Gruppierungen (a) bis (i) in einer Menge von 1 bis 5000 Gew.-ppm.
9. Verwendung eines Niedrigalkanols in schwefelarmen Ottokraftstoffen zur Verbesserung der Wirkung eines Additivs
 mit Detergenswirkung oder mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1.
10. Verfahren zur Verbesserung der Additiv-Wirkung eines Additivs mit Detergenswirkung oder mit
 Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1 in schwefelarmen Ottokraftstoffen,
 wobei man den Ottokraftstoff mit einer wirksamen Menge eines Niedrigalkohols versetzt.
11. Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und wenigstens einem Additiv mit Detergenswirkung oder mit
 Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1 zur Verringerung von Brennraumab-
 lagerungen und/oder zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors.
12. Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und Additiv mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß
 der Definition in Anspruch 1 als Ventilsitzverschleißhemmer für Ottokraftstoffe.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 10 18 0913

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,P	WO 03/074637 A (BASF AG ;POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 12. September 2003 (2003-09-12) * Seite 7, Zeile 22 - Seite 11, Zeile 13; Anspruch 1 * * Seite 12, Zeile 36 - Seite 13, Zeile 27 *	1-8,10	INV. C10L1/14 C10L10/00
X	WO 01/85874 A (BASF AG ;POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) * Seite 4, Zeile 13 - Zeile 22 * * Seite 6, Zeile 14 - Zeile 42 * * Seite 7, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 36 * * Seite 10, Zeile 40 - Seite 11, Zeile 21; Anspruch 1 *	1-12	
A	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199941 Thomson Scientific, London, GB; Class E14, AN 1999-489048 XP002284918, & JP 11 209765 A (NAKATA Y) 3. August 1999 (1999-08-03) * Zusammenfassung *	1-12	
A	DD 140 359 A (BOCZEK ALFRED;DOESCHER LUTZ; SCHMIDT HARALD; WELKER JUERGEN) 27. Februar 1980 (1980-02-27) * das ganze Dokument *	1-12	
X	EP 1 277 828 A2 (BASF AG [DE]) 22. Januar 2003 (2003-01-22) * Absätze [0011] - [0015]; Anspruch 1 *	1-12	
X,P	WO 03/076554 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; GRAUPNER OLAF [DE]; MUNDT MATTHIAS [DE]; SCHU) 18. September 2003 (2003-09-18) * Seite 6, Zeilen 10-34; Ansprüche 1,2 *	1-4,6-8, 10	
2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 23. November 2010	Prüfer Bertrand, Samuel
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 10 18 0913

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

23-11-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03074637 A	12-09-2003	AT 402989 T	15-08-2008
		AU 2003219018 A1	16-09-2003
		BR 0308149 A	11-01-2005
		CA 2478643 A1	12-09-2003
		CN 1639308 A	13-07-2005
		DE 10209830 A1	18-09-2003
		EP 1495096 A1	12-01-2005
		ES 2307917 T3	01-12-2008
		HR 20040921 A2	31-12-2004
		JP 2005527655 T	15-09-2005
		MX PA04008390 A	26-11-2004
		NZ 534860 A	27-10-2006
		PL 203764 B1	30-11-2009
		US 2005155280 A1	21-07-2005
		ZA 200408006 A	05-10-2005
WO 0185874 A	15-11-2001	AR 033821 A1	07-01-2004
		AT 328053 T	15-06-2006
		AU 6592501 A	20-11-2001
		AU 2001265925 B2	16-02-2006
		BR 0110543 A	01-04-2003
		CA 2406762 A1	17-10-2002
		CZ 20023608 A3	18-06-2003
		DE 10021936 A1	08-11-2001
		EE 200200624 A	15-06-2004
		EP 1278814 A2	29-01-2003
		HR 20020957 A2	28-02-2005
		HU 0301874 A2	28-08-2003
		IL 152357 A	25-07-2005
		JP 2003532783 T	05-11-2003
		MX PA02010048 A	10-03-2003
		NO 20025285 A	04-11-2002
		NZ 521875 A	28-05-2004
		PL 358461 A1	09-08-2004
		SK 15502002 A3	02-05-2003
		US 2003140552 A1	31-07-2003
JP 11209765 A	03-08-1999	KEINE	
DD 140359 A	27-02-1980	KEINE	
EP 1277828 A2	22-01-2003	EP 1612257 A2	04-01-2006
WO 03076554 A1	18-09-2003	AT 334180 T	15-08-2006
		AU 2003219078 A1	22-09-2003
		BR 0308327 A	28-12-2004

EPO FORM P0461

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

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

EP 10 18 0913

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

23-11-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03076554 A1		CA 2478968 A1	18-09-2003
		CN 1643117 A	20-07-2005
		DE 60307060 T2	15-02-2007
		DK 1481041 T3	27-11-2006
		EP 1481041 A1	01-12-2004
		ES 2268344 T3	16-03-2007
		JP 4383893 B2	16-12-2009
		JP 2005520018 T	07-07-2005
		NZ 535013 A	24-03-2005
		US 2005172545 A1	11-08-2005
		ZA 200406974 A	01-07-2005

EPO FORM P0461

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

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 Patentedokumente

- EP 244616 A [0025]
- WO 9424231 A [0025]
- WO 9703946 A [0026]
- DE 19620262 A [0027]
- WO 9603367 A [0028]
- WO 9603479 A [0028]
- EP 476485 A [0029]
- EP 307815 A [0030]
- WO 8701126BE A [0030]
- EP 639632 A [0031]
- EP 310875 A [0032]
- EP 356725 A [0032]
- EP 700985 A [0032]
- US 4877416 A [0032]
- DE 3838918 A [0033]
- US 4849572 A [0034]
- EP 831141 A [0035]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.Rossenbeck.** Katalysatoren, Tenside, Mineralöladditive. G. Thieme Verlag, 1978, 223 [0004]