



(11)

EP 3 736 317 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.11.2020 Patentblatt 2020/46

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

C10L 10/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20174630.2**

(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:
**10180913.5 / 2 270 119
04726498.1 / 1 615 985**

(71) Anmelder: **BASF SE
67056 Ludwigshafen am Rhein (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 14.05.2020 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 Schwebelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in einer kleineren Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindes-

tens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem 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.

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.

5 [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.

10 [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.

15 [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).

20 [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.

25 [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 verbessерungsbedürftig.

30 [0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine wirksamere Ottokraftstoff-Ottokraftstoffadditiv-Zusammensetzung zu finden. Insbesondere sollten wirksamere Additivformulierungen gefunden werden.

35 [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.

40 [0009] Die polare Gruppierung ist dabei ausgewählt unter:

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

45 (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,

50 (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,

55 (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.-%.

5 [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.-%.

10 [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.

15 [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.-%.

20 [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, eine Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und eine Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweist.

25 [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).

30 [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.

35 [0024] Als einzelne Ottokraftstoff additive mit Detergenzwirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung seien die folgenden genannt.

40 [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, Triethylentetramin 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.

45 [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.

50 [0027] Weitere bevorzugte Monoaminogruppen (a) enthaltende Additive sind die aus Polyisobuteneponoxiden 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 $Mn = 300$ 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 Copolymeren 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.

[0031] Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze (e) enthaltende Additive sind vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobersteinsäurealkylesters, 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.

[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 $Mn = 300$ bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischen Wege oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen Polyaminen wie Ethyleniamin, 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 Ethyleniamin, 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.

[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 $Mn = 400$ 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 aro-

matische 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-Phenylen diamin, Dicyclohexylamin oder

5 Derivaten hiervon oder von Phenolen wie 2,4-Di-tert.-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)fetamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl sowie Farbstoffe (Marker). Manchmal werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstofes zugesetzt.

10 [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, Polysisobutenamine in Kombination mit alkanolgestarteten Polyetheraminen wie Tridecanol oder Isotridecanolbutoxylat-Ammoniak-Umsetzungsprodukten und alkanolgestartete Polyetheramine wie Tridecanol- oder Isotridecanolbutoxylat-Ammoniak-Umsetzungsprodukte in Kombination mit alkanolgestarteten Polyethern wie Tridecanol oder Isotridecanolbutoxylaten oder -propoxylaten, jeweils zusammen mit den genannten Korrosionsinhibitoren bzw. Schmierfähigkeitsverbesserern.

15 [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.

20 [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.

25 [0043] Bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung lässt sich überraschenderweise mit deutlich weniger Detergents 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 Detergents oder ventilsitzverschleißhemmendem Mittel bei der erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzung gegenüber herkömmlichen Kraftstoffzusammensetzungen überraschenderweise eine deutlich bessere reinigende oder reinhaltende bzw. ventilsitzverschleißhemmende Wirkung.

30 [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.

35 [0045] Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen

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

45 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;

50 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:

55 [0047] Als Ottokraftstoffadditiv wurde ein kommerzielles Additivpaket, umfassend 60 Gew.-% Detergensadditiv Polysisobutenamin ($M_n = 1000 \text{ g/mol}$) und 32 Gew.-% Trägerol (Tridecanol veräthert mit 22 Einheiten Butylenoxid) eingesetzt.

[0048] Als Ottokraftstoffe wurden die in folgenden aufgeführten mit der entsprechend angegebenen Spezifikation

EP 3 736 317 A1

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/m³]		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 Kraftstoffzusammensetzung

[0049]

Beispiel 1 (Vergleichsversuch)

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

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

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

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

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

Anwendungstechnische Untersuchungen

Beispiel 4

[0050] Ottokraftstoffe gemäß den Beispielen 1 bis 3 wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Einlasssystemsau-berkeit (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.

[0051] 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
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									

[0052] 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.

5 Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung enthaltend in einer größeren Menge einen Ottokraftstoff mit einem Schwefelgehalt von maximal 150 Gew.-ppm, sowie in Kombination eine kleinere Menge mindestens ein Ottokraftstoffadditiv mit Detergenzirkung oder mit ventilsitzverschleißhemmender Wirkung, wobei dieses Ottokraftstoffadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlgemittelten Molekulargewicht (MN) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung aufweist, und wenigstens ein Niedrigalkanol in einem Anteil von etwa 5 bis 75 Vol.-%, wobei diese Kombination der Zusätze eine Verringerung der Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors, bestimbar nach CEC F-05-A-93, bewirkt.
- 15 2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die polare Gruppierung ausgewählt ist unter:
 - (a) Mono- oder Polyaminogruppen mit bis zu 6 Stickstoffatomen, wobei mindestens ein Stickstoffatom basische Eigenschaften hat,
 - (b) Nitrogruppen, ggf. in Kombination mit Hydroxylgruppen,
 - 20 (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,
 - 25 (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
 - 30 (i) durch Mannich-Umsetzung von substituierten Phenolen mit Aldehyden und Mono- oder Polyaminen erzeugte Gruppierungen.
3. 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;
- 35 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; enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (c) Umsetzungsprodukte von Polyisobuteneopxiden, erhältlich aus überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisendem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000, mit Ammoniak, Mono- oder Polyaminen;
- 40 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (d) Copolymeren 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;
- 45 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (e) Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze eines Sulfobornsteinsäurealkylesters;
- 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;
- 50 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (g) Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langketigen Alkanolen oder Polyolen;
- enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (h) Derivate von Polyisobutylenebernsteinsäureanhydrid, erhältlich durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit Mn = 300 bis 5000 mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Wege oder über das chlorierte Polyisobuten; oder
- 55 enthaltend als Ottokraftstoffadditiv mit polaren Gruppierungen (i) Umsetzungsprodukte von polyisobutensubstituierten Phenolen mit Formaldehyd und Mono- oder Polyaminen.

4. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Olefingehalt von maximal 21 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
5. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
- 10 6. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Sauerstoffgehalt von maximal 2,7 Gew.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
- 15 7. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend einen Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 42 Vol.-% bezogen auf das Volumen des nicht-additivierten Niedrigalkanol-freien Ottokraftstoffs.
- 20 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.
- 25 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 Brennraumablagerungen und/oder zur Verringerung von Ablagerungen im Einlasssystem eines Ottomotors.
- 30 12. Verwendung einer Kombination aus Niedrigalkohol und Additiv mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung gemäß der Definition in Anspruch 1 als Ventilsitzverschleißhemmer für Ottokraftstoffe.

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 20 17 4630

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10 X	WO 01/85874 A (BASF AG ; POSSELT DIETMAR (DE); SCHWAHN HARALD (DE)) 15. November 2001 (2001-11-15) * Seite 4 - Seite 10; Ansprüche 1,9 * * Seite 11, Zeile 1 - Zeile 20 *	1-8,10 9,11,12	INV. C10L1/14 C10L10/00
15 X,P	----- WO 03/076554 A1 (SHELL INT RESEARCH [NL]; GRAUPNER OLAF [DE] ET AL.) 18. September 2003 (2003-09-18) * Seite 6, Zeile 29 - Zeile 34; Anspruch 1 * -----	1-4,6-8, 10	
20 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	
25 X	----- EP 1 277 828 A2 (BASF AG [DE]) 22. Januar 2003 (2003-01-22)	1-8,10	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
30 A	* Absätze [0015], [0018]; Ansprüche 1-10; Tabelle 1 *	9,11,12	C10L
35			
40			
45			
50 1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 9. September 2020	Prüfer Klaes, Daphne
	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument
55	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		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

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

EP 20 17 4630

5 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.

09-09-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	WO 0185874 A 15-11-2001	-----		
15	WO 03076554 A1 18-09-2003	AT 334180 T 15-08-2006		
		AU 2003219078 A1 22-09-2003		
		BR 0308327 A 28-12-2004		
		CA 2478968 A1 18-09-2003		
20		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		
25		JP 2005520018 A 07-07-2005		
		NZ 535013 A 24-03-2005		
		US 2005172545 A1 11-08-2005		
		WO 03076554 A1 18-09-2003		
		ZA 200406974 B 01-07-2005		
	-----	-----	-----	-----
30	WO 03074637 A 12-09-2003	-----		
	EP 1277828 A2 22-01-2003	AR 022534 A1 04-09-2002		
		AU 766424 B2 16-10-2003		
		BR 0008087 A 06-11-2001		
		CA 2359723 A1 17-08-2000		
35		CZ 20012854 A3 15-05-2002		
		DE 19905211 A1 10-08-2000		
		EE 200100420 A 16-12-2002		
		EP 1155102 A1 21-11-2001		
		EP 1277828 A2 22-01-2003		
		EP 1612257 A2 04-01-2006		
40		HR P20010661 A2 30-04-2003		
		HU 0200270 A2 29-05-2002		
		IL 144375 A 31-08-2004		
		JP 2002536531 A 29-10-2002		
		KR 20010111491 A 19-12-2001		
		MY 121511 A 28-01-2006		
45		NZ 513306 A 31-01-2003		
		PL 349860 A1 23-09-2002		
		RU 2238300 C2 20-10-2004		
		SK 10852001 A3 04-06-2002		
		TR 200102283 T2 21-12-2001		
50		WO 0047698 A1 17-08-2000		
		ZA 200107409 B 29-01-2003		
	-----	-----	-----	-----

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 Patentdokumente

- 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, Miner-
alöladditive. G. Thieme Verlag, 1978, 223 [0004]