

(19)



(11)

EP 3 933 014 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.01.2022 Patentblatt 2022/01

(51) Int Cl.:
C10L 1/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **20183202.9**

(22) Anmeldetag: **30.06.2020**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **SCHWAHN, Harald**
67056 Ludwigshafen (DE)

- **LUTZ, Uwe**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **HARTMANN, Thomas**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **LOHMANN, Mathias**
67056 Ludwigshafen (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
GBI-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **ADDITIVIERUNG VON KRAFTSTOFFEN ZUR VERRINGERUNG UNKONTROLLIERTER
ZÜNDUNGEN IN VERBRENNUNGSMOTOREN**

(57) Die vorliegende Erfindung beschreibt Additive von Benzin zur Verringerung unkontrollierter Zündungen in Otto-Verbrennungsmotoren.

EP 3 933 014 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt Additive von Benzin und additivierte Otto-Kraftstoffe zur Verringerung unkontrollierter Zündungen in Otto-Verbrennungsmotoren.

[0002] Bei neueren Entwicklungen von aufgeladenen Ottomotoren, insbesondere bei Ottomotoren mit direkter Einspritzung, sogenannten DISI-Motoren (Direct Injection Spark Ignition), wird besonders bei niedrigen Drehzahlen ein Phänomen einer vorzeitigen unkontrollierten Zündung des Kraftstoffs bei relativ niedrigen Drehzahlen im Verbrennungsraum beobachtet, das als Low Speed Pre-Ignition (LSPI) bezeichnet wird. Dabei findet eine Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemischs im Verbrennungsraum noch vor der Zündung durch die Zündkerze statt. Infolge des Druckanstiegs durch den Verbrennungsvorgang, der häufig noch vor Erreichen des oberen Totpunkts, also noch in der Verdichtungsphase des Kraftstoff-Luft-Gemischs stattfindet, bilden sich Druckspitzen aus, die zumindest zu einem unrundern Lauf des Motors führen und im Extremfall zu einem Motorschaden führen können, wenn sich die Druckspitzen auf Kolben, Kolbenringe, Lager, Zylinderkopf oder Ventile auswirken.

[0003] Der Effekt des LSPI unterscheidet sich vom Klopfen dadurch, dass es sich bei dem Klopfvorgang um eine unregelmäßige Verbrennung erst nach der Zündung handelt, zumeist infolge der Ausbildung einer unregelmäßigen Flammenfront neben der gewünschten, von der Zündkerze ausgehenden kugelschalenförmigen Flammenfront.

[0004] Im Rahmen dieses Textes bezeichnet LSPI ein vorzeitiges Einsetzen der Verbrennung eines Kraftstoff-Luft-Gemischs in einem Ottomotor während der Verdichtung vor der Zündung durch die Zündkerze, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10° der Kurbelwellenumdrehung vor der Zündung, besonders bevorzugt 2 bis 9° und ganz besonders bevorzugt 3 bis 8° vor Zündung.

[0005] Als eine Ursache für den LSPI wird diskutiert, dass im Verbrennungsraum feste oder flüssige Verbrennungs- oder Ölrückstände verbleiben, die bei einem Ablösen die vorzeitige Verbrennung auslösen. Demzufolge haben sich die bisherigen Entwicklungen auf das Einbringen von Additiven in Motoröle konzentriert, um derartige Auslöser zu verringern.

[0006] So wurden Kalzium-basierte Additive im Motorenöl für vorzeitige Zündungen verantwortlich gemacht (<http://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2016-01-2292/>), besonders Kalziumsalicylat (<http://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2014-32-0092/>), sowie darüberhinaus Magnesium- und Natriumverbindungen (<http://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2015-32-0771/>).

[0007] In einer anderen Publikation (<http://www.atz-magazine.com/download/201677061036-041WVorentflammungTUWien101048online.pdf>) wird der die LSPI verstärkende Einfluß von Kalziumverbindungen in Motoröl bestätigt aber auch berichtet, Magnesiumverbindungen hätten keinen Einfluß. Molybdän Dialkyldithiocarbamat als Additiv im Motoröl habe demzufolge einen LSPI-vermindernden Effekt, Zink Dialkyldithiophosphat hingegen einen verschlechternden.

[0008] Die Anwesenheit von Zink Dialkyldithiophosphat in Motorenöl wird hingegen in einer anderen Publikation (<https://www.infineuminsight.com/articles/passenger-cars/guenching-low-speed-pre-ignition/>) in hohen Dosen als LSPI-vermindernd beschrieben, wobei der Effekt in geringen Dosen abnimmt. Der Effekt von Kalziumverbindungen in Motorenöl als LSPI-fördernd wird hier bestätigt. Weiterhin wird die Anwesenheit von Antioxidantien (alkylierte Diphenylamine, sterisch gehinderte Alkylphenole, sulfurierte Ester) in Motorenöl als statistisch nicht signifikant beschrieben.

[0009] Hingegen wird die Anwesenheit von Diarylaminen als Additiv in einem Kraftstoff in WO 2018/041710 als LSPI-vermindernd beschrieben.

[0010] Um dem negativen Einfluß von Kalzium-enthaltenden Motorölen zu begegnen schlägt WO 19/079246 den Einsatz von Mannich-Detergentien vor.

[0011] Man sieht aus diesen angeführten Dokumenten des Standes der Technik somit, dass die Beobachtungen unterschiedlicher Arbeitsgruppen für Motoröladditive sich teilweise widersprechen, und dass die Ergebnisse für Additive in Motorölen nicht auf deren Wirkung als Additive in Kraftstoffen übertragbar ist.

[0012] Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, neue Additive für den Einsatz in Kraftstoffen zu entwickeln, die in der Lage sind, den Effekt der LSPI zu verringern oder zu unterbinden.

[0013] Die Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von (A) mindestens einer Verbindung von Metallen ausgewählt aus den Gruppen 1, 2 und 7 bis 12 des Periodensystems mit einer Löslichkeit in Toluol bei 25 °C von mindestens 0,1 g/l, bevorzugt mindestens 0,2 g/l in Ottokraftstoffen zur Verminderung und/oder Verhinderung des vorzeitigen Einsetzens der Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemischs in einem Ottomotor vor der Zündung durch die Zündkerze (LSPI).

[0014] Die erfindungsgemäßen Verbindungen (A) eignen sich aufgrund ihrer Löslichkeit als Additive in Ottokraftstoffen und sind als Additive in Ottokraftstoffen in der Lage, LSPI zu verringern.

[0015] Die benannten Gruppen des Periodensystems sind durch ihre aktuelle IUPAC-Numerierung bezeichnet.

[0016] Bei der 1. Gruppe handelt es sich um die Alkalimetallgruppe, bevorzugt hiervon sind Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Natrium und Kalium und ganz besonders bevorzugt Natrium.

[0017] Bei der 2. Gruppe handelt es sich um die Erdalkalimetallgruppe, bevorzugt sind unter diesen Magnesium, Kalzium und Barium, besonders bevorzugt ist Magnesium.

[0018] Bei der 7. Gruppe handelt es sich um die Mangangruppe, bevorzugtes Metall dieser Gruppe ist Mangan.

[0019] Bei der 8. bis 10. Gruppe handelt es sich um die Eisengruppen, bevorzugte Metalle dieser Gruppen sind Eisen,

Kobalt, Nickel,

[0020] Aus der 11. Gruppe sind Kupfer und Silber bevorzugt, besonders bevorzugt ist Kupfer.

[0021] Aus der 12. Gruppe ist Zink bevorzugt.

[0022] Unter den obigen Metallverbindungen sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Barium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink mit der oben bezeichneten Löslichkeit bevorzugt, besonders bevorzugt sind Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Mangan, Eisen und Zink, ganz besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Zink, sofern sie zusammen mit dem jeweiligen Gegenion die obige Löslichkeit erfüllen.

[0023] Es stellt eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar Zinkverbindungen einzusetzen, sofern sie zusammen mit dem jeweiligen Gegenion die obige Löslichkeit erfüllen.

[0024] Es stellt eine weitere spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar Magnesiumverbindungen einzusetzen, sofern sie zusammen mit dem jeweiligen Gegenion die obige Löslichkeit erfüllen.

[0025] Dabei können die genannten Metalle bevorzugt in folgenden möglichen Oxidationsstufen vorliegen:

Natrium +1

Kalium +1

Magnesium +2

Kalzium +2

Barium +2

Mangan +1, +2, +4, +7

Eisen +2, +3

Kobalt +2, +3

Nickel +2

Kupfer +1, +2

Zink +2

[0026] Als Gegenionen bzw. Liganden der genannten Metalle in den erfindungsgemäß kommen in Frage Halogenide, Carbonate, Hydrogencarbonate, C₁-C₁₂-Alkylcarbonate, Sulfate, Hydrogensulfate, C₁-C₁₂-Alkylsulfate, C₁-C₁₂-Alkylsulfonate, C₆-C₁₀-Arylsulfonate oder C₇-C₃₀-Alkylarylsulfonaten, Carbamate, Thiocarbamate, Dithiocarbamate, C₁-C₁₂-Dialkyldithiophosphate, Cyanate, Thiocyanate, Anionen von bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisenden organischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, Carbonyl (CO) und optional alkylsubstituiertes Cyclopentadienyl.

[0027] Unter diesen Gegenionen und Liganden sind diejenigen bevorzugt, die zusammen mit dem jeweiligen Metall in der entsprechenden Oxidationsstufe Verbindungen ergeben, die die erforderliche Löslichkeit erfüllen.

[0028] Bevorzugte Gegenionen und Liganden sind C₁-C₁₂-Alkylcarbonate, C₁-C₁₂-Alkylsulfate, C₁-C₁₂-Alkylsulfonate, C₆-C₁₀-Arylsulfonate, C₇-C₃₀-Alkylarylsulfonaten, Dithiocarbamate, C₁-C₁₂-Dialkyldithiophosphate, Anionen von bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisenden organischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, Carbonyl (CO), Dicarbonylverbindungen und optional alkylsubstituiertes Cyclopentadienyl.

[0029] Beispiele für diese Verbindungsklassen sind:

C₁-C₁₂-Alkylcarbonate: Methylcarbonat, Ethylcarbonat, n-Butylcarbonat, n-Hexylcarbonat, n-Decylcarbonat und n-Dodecylcarbonat.

C₁-C₁₂-Alkylsulfate: Methylsulfat, Ethylsulfat, n-Butylsulfat, n-Hexylsulfat, n-Decylsulfat und n-Dodecylsulfat.

C₁-C₁₂-Alkylsulfonate: p-Toluolsulfonat, Ethylsulfonat, n-Butylsulfonat, n-Hexylsulfonat, n-Decylsulfonat und n-Dodecylsulfonat.

C₆-C₁₀-Arylsulfonate: Benzolsulfonat, Sulfanilat, α-oderβ-Naphthalinsulfonat.

C₇-C₃₀-Alkylarylsulfonaten: Methylbenzolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Hexylbenzolsulfonat, Octylbenzolsulfonat, Decylbenzolsulfonat und Dodecylbenzolsulfonat.

C₁-C₁₂-Dialkyldithiophosphate: Ethyl-, 2-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, 1,3-Dimethylbutyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, 6-Methylheptyl- und 1-Methylpropyl Dialkyldithiophosphate, sowie Dialkyldithiophosphate mit Gemischen aus C₃-C₆-Alkylgruppen.

[0030] Anionen von bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisenden organischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, wie Octansäure (Caprylsäure), Pelargonsäure (Nonansäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure

(Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Palmitinsäure (Hexadecansäure), Margarinsäure (Heptadecansäure), Stearinsäure (Octadecansäure), Nonadecansäure, Arachinsäure (Eicosansäure), Behensäure (Docosansäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Cerotinsäure (Hexacosansäure), Triacotansäure (Melissinsäure), Palmitoleinsäure [(9Z)-Hexadec-9-ensäure], Ölsäure [(9Z)-Octadec-9-ensäure], Elaidinsäure [(9E)-Octadec-9-ensäure], Erucasäure [(13Z)-Docos-13-ensäure], Linolsäure [(9Z,12Z)-Octadeca-9,12-diensäure], Linolensäure [(9Z,12Z,15Z)-Octadeca-9,12,15-triensäure] und Elaeostearinsäure [(9Z,11E,13E)-Octadeca-9,11,13-triensäure], 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, Neononansäure, Neodecansäure, Neoundecansäure, Neododecansäure, Benzoessäure, α -oder β -Naphthalincarbonsäure, Salicylsäure, alkylierte Salicylsäuren, Anthranilsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure, sowie die Mono-

Ci-Cs-Alkylester der genannten Dicarbonsäuren.
[0031] Dicarbonylverbindungen: Acetoaceton, Acetessigsäure C₁-C₈-alkylester, 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion.
[0032] Optional alkylsubstituiertes Cyclopentadienyl: Cyclopentadienyl, Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Pentamethylcyclopentadienyl.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind

[0033] Zinkverbindungen: Zink octanoat, Zink ethylhexanoat, Zink dekanoat, Zink neodekanoat, Zink dodekanoat, Zink myristat, Zink palmitat, Zink stearat, Zink salicylat, Zink Dialkyldithiophosphat

[0034] Magnesiumverbindungen: Magnesium naphthenat, Magnesium phthalat, Magnesium bis(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat), Magnesium octanoat, Magnesium ethylhexanoat, Magnesium dekanoat, Magnesium neodekanoat, Magnesium dodekanoat, Magnesium myristat, Magnesium palmitat, Magnesium stearat, Magnesium C₁-C₁₂-alkylsulfonat, Magnesium C₆-C₁₀-arylsulfonat, Magnesium salicylat

[0035] Eisenverbindungen: Ferrocen, Eisenpentacarbonyl, Eisen-(III) p-Toluolsulfonat, Eisen (III) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat.

Manganverbindungen: Methylcyclopentadienyl mangan tricarbonyl

[0036] Bevorzugte Verbindungen (A) sind Zink octanoat, Zink ethylhexanoat, Zink dekanoat, Zink neodekanoat, Zink dodekanoat, Zink myristat, Zink palmitat, Zink stearat, Zink salicylat, Zink Dialkyldithiophosphat, Magnesium naphthenat, Magnesium phthalat, Magnesium bis(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat), Magnesium octanoat, Magnesium ethylhexanoat, Magnesium dekanoat, Magnesium neodekanoat, Magnesium dodekanoat, Magnesium myristat, Magnesium palmitat, Magnesium stearat, Magnesium C₁-C₁₂-alkylsulfonat, Magnesium C₆-C₁₀-arylsulfonat und Magnesium salicylat.

[0037] Die Metallverbindungen werden in den Ottokraftstoffen üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 500, bevorzugt 0,5 bis 250, besonders bevorzugt 1 bis 150, ganz besonders bevorzugt 2 bis 100 und insbesondere 5 bis 75 Gew.ppm zugesetzt, bezogen auf die Gesamtmasse des zu additivierenden Kraftstoffes ohne weitere Additive.

[0038] Die Metallverbindungen werden dem Ottokraftstoff üblicherweise als Lösung in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch oder als Lösung in einem Alkanol oder Polyalkylenglykol zugesetzt, bevorzugt in einem Kraftstoff (siehe unten).

[0039] Beispiele dafür sind Lösungsmittel der Solvesso® Serie, Toluol, Xylol oder geradkettige und verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Paraffine oder Naphthene, Kraftstoffe, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), Tridekanol Isomerengemische, 2-Ethylhexanol, 2-Propylheptanol, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole, oder gemischte Polypropylen-/ -butylenglykole.

(B) Weitere Additivkomponenten

[0040] Die erfindungsgemäßen Metallverbindungen (A) können den zu additivierenden Kraftstoffen einzeln oder im Gemisch mit weiteren wirksamen Additivkomponenten (Co-Additiven) zugesetzt werden und bilden so erfindungsgemäße Kraftstoffadditivzusammensetzungen.

B1) Detergensadditive

[0041] Als Beispiele können Additive mit Detergenswirkung und/oder mit Ventilsitzverschleißhemmender Wirkung (im folgenden bezeichnet als Detergensadditive) genannt werden. Dieses Detergensadditiv besitzt mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20 000 und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus:

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

Eigenschaften hat;

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

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

(d) Carboxylgruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

10 (e) Sulfonsäuregruppen oder deren Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen;

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

15 (g) Carbonsäureestergruppen;

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

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

[0042] Der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest in den obigen Detergensadditiven, welcher für die ausreichende Löslichkeit im Kraftstoff sorgt, hat ein zahlengemittelt 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 700 bis 2300, in Betracht.

[0043] Als Beispiele für obige Gruppen von Detergensadditiven seien die folgenden genannt: 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] Nitrogruppen (b), ggf. 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. alpha,beta-Dinitropolyisobuten) und gemischten Hydroxynitropolyisobutenen (z.B. alpha-Nitro-betahydroxypolyisobuten) dar.

[0047] 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.

[0048] 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 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.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 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 Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Derartige Ottokraftstoffadditive sind insbesondere in US-A-4 849 572 beschrieben.

[0053] 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 Mn = 300 bis 5000 stammen. Derartige "Polyisobuten-Mannichbasen" sind insbesondere in der EP-A-831 141 beschrieben.

[0054] Zur genaueren Definition der einzelnen aufgeführten Ottokraftstoffadditive wird hier auf die Offenbarungen der obengenannten Schriften des Standes der Technik ausdrücklich Bezug genommen.

B2) Trägeröle und weitere Komponenten:

[0055] Die erfindungsgemäßen Additiv-Formulierungen können darüber hinaus mit noch weiteren üblichen Komponenten und Additiven kombiniert werden. Hier sind in erster Linie Trägeröle ohne ausgeprägte Detergenzwirkung zu nennen.

[0056] 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.

[0057] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxylaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.

[0058] Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit Mn = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).

[0059] 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 EPA-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.

[0060] Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der 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 Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z.B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)-phthalat.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der DE-A-10 102 913 beschrieben sind

B3) Weitere Co-Additive

[0064] Weitere übliche Additive sind Korrosionsinhibitoren, beispielsweise auf Basis von zur Filmbildung neigenden Ammoniumsalzen organischer Carbonsäuren oder von heterocyclischen Aromaten im Falle von 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; Schmierfähigkeitsverbesserer (andere als die erfindungsgemäßen Triazole) wie bestimmte Fettsäuren, Alkenylbernsteinsäureester, Bis(hydroxyalkyl)fettamine, Hydroxyacetamide oder Ricinusöl; sowie Farbstoffe (Marker). Gegebenenfalls werden auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes des Kraftstoffes zugesetzt.

[0065] Die Komponenten bzw. Additive können dem Kraftstoff einzeln oder als vorher zubereitetes Konzentrat (Additivpaket) zusammen mit der erfindungsgemäßen Metallverbindung (A) zugegeben werden.

[0066] Die genannten Detergensadditive mit den polaren Gruppierungen (a) bis (i) werden dem Kraftstoff üblicherweise in einer Menge von 10 bis 5000 Gew.-ppm, insbesondere 50 bis 1000 Gew.-ppm, zugegeben. Die sonstigen erwähnten Komponenten und Additive werden, wenn gewünscht, in hierfür üblichen Mengen zugesetzt.

(C) Kraftstoffe

[0067] Die erfindungsgemäßen Additivzusammensetzungen sind in allen herkömmlichen Ottokraftstoffen, wie sie beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. 1990, Band A16, S. 719 ff. beschrieben sind, verwendbar.

[0068] Zum Beispiel ist die Verwendung in einem Ottokraftstoff mit einem Aromatengehalt von maximal 60, wie z.B. maximal 42 oder maximal 35 Vol.-% und/oder einem Schwefelgehalt von maximal 2000, wie z.B. maximal 150 oder maximal 10 Gew.-ppm möglich.

[0069] Der Aromatengehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 10 bis 50, wie z.B. 30 bis 42 Vol.-%, insbesondere 32 bis 40 Vol.-%, oder maximal 35 Vol.-%. Der Schwefelgehalt des Ottokraftstoffes beträgt beispielsweise 2 bis 500, wie z.B. 5 bis 100 Gew.-ppm, oder maximal 10 Gew.-ppm.

[0070] Weiterhin kann der Ottokraftstoff beispielsweise einen Olefingehalt bis zu 50 Vol.-%, wie z.B. von 6 bis 21 Vol.-%, insbesondere 7 bis 18 Vol.-%; einen Benzolgehalt von bis zu 5 Vol.-%, wie z.B. 0,5 bis 1,0 Vol.-%, insbesondere 0,6 bis 0,9 Vol.-% und/oder einen Sauerstoffgehalt von bis zu 25 Vol.-%, wie z.B. bis zu 10 Gew.-% oder 1,0 bis 2,7 Gew.-%, insbesondere von 1,2 bis 2,0 Gew.-%, aufweisen.

[0071] Insbesondere können solche Ottokraftstoffe beispielhaft genannt werden, welche gleichzeitig einen Aromatengehalt von maximal 38 oder 35 Vol.-%, einen Olefingehalt von maximal 21 Vol.-%, einen Schwefelgehalt von maximal 50 oder 10 Gew.-ppm, einen Benzolgehalt von maximal 1,0 Vol.-% und einen Sauerstoffgehalt von 1,0 bis 2,7 Gew.-% aufweisen.

[0072] Der Gehalt an Alkoholen und Ethern im Ottokraftstoff kann über einem weiten Bereich variieren. Beispiele typischer maximaler Gehalte sind für Methanol 15 Vol.-%, für Ethanol 85 Vol.-%, für Isopropanol 20 Vol.-%, für tert.-Butanol 15 Vol.-%, für Isobutanol 20 Vol.-% und für Ether mit 5 oder mehr C-Atomen im Molekül 30 Vol.-%. Denkbar sind auch reine Alkanole, besonders reines Methanol oder Ethanol.

[0073] Der Sommer-Dampfdruck des Ottokraftstoffes beträgt üblicherweise maximal 70 kPa, insbesondere 60 kPa (jeweils bei 37°C).

[0074] Die ROZ des Ottokraftstoffes beträgt in der Regel 75 bis 105. Ein üblicher Bereich für die entsprechende MOZ liegt bei 65 bis 95.

[0075] Die genannten Spezifikationen werden nach üblichen Methoden bestimmt (DIN EN 228).

[0076] Die so additivierten Kraftstoffe sind dementsprechend ebenfalls zur Verminderung und/oder Verhinderung des vorzeitigen Einsetzens der Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemischs in einem Ottomotor vor der Zündung durch die Zündkerze (LSPI) geeignet.

[0077] Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher beschrieben:

Experimenteller Teil:

[0078] Die Tests auf LSPI wurden in einem 4-Zylinder Ottomotor aus Großserie mit 1,6 Liter Hubraum (Bohrung 85,8 mm, Hub 77,0 mm) und Turbolader bei einer maximalen Leistung von 125 kW und einem Emissionsstandard gemäß Euro 4-Norm durchgeführt. Der Motor kann gemäß Herstellerempfehlung mit Kraftstoffen mit einer ROZ von 91 bis 98 betrieben werden.

Die 7-Loch Injektoren waren seitlich im Brennraum angeordnet und wurden bei einem maximalen Kraftstoffdruck von 120 bar betrieben.

[0079] Alle vier Zylinder wurden mit speziellen Indizierzündkerzen mit integriertem Druckaufnehmer ausgerüstet und mit SMETEC Combi Combustion Analyser ausgewertet.

Während der Spitzendruck der Motorkonfiguration bei 1600 U/min und wide open throttle (WOT) 60 bar beträgt, wurde eine Druckspitze über 90 bar als jeweils ein LSPI-Ereignis bewertet.

[0080] Zur Bestimmung von LSPI wurde folgender Zyklus an einem obigen Motor auf einem Prüfstand durchlaufen:

- Der Motor wurde mechanisch gereinigt (Zylinderkopf, Kolbenböden, Ansaugtrakt) und mit frischem Motoröl befüllt
- In einem Reinigungslauf (A) wurden bei hoher Last (4500 U/min, WOT) für 45 min etwaige noch vorhandene Reste von Brennraumablagerungen abgebrannt
- Das Motoröl wurde erneut gewechselt, um sicherzustellen, dass das Motoröl während der Messung auf LSPI keine Ablagerungen oder Additivbestandteile aus vorherigen Zyklen enthält
- Nach Neustart lief der Motor für 5 min in einem Aufwärmprogramm (B) (1600 U/min bei 8 bar Mitteldruck und 102 Nm, 70 °C Kühlmitteltemperatur)
- Dann erfolgte für 15 min die erste LSPI-Programmphase (C) (1600 U/min bei WOT, 70 °C Kühlmitteltemperatur)
- Anschließend erfolgte für 5 min die erste Erholungsphase (D) (2000 U/min bei 2 bar Mitteldruck und 25 Nm, 70 °C Kühlmitteltemperatur)
- LSPI-Programmphase (C) und die Erholungsphase (D) wurden abwechselnd jeweils noch neunmal wiederholt, so dass die Gesamtzeit für die LSPI-Programmphasen (C) bei 150 min lag
- Während der Programmphasen (C) und (D) wurden die zu untersuchenden Benzinadditive eingesetzt; im Falle der Messung eines Basiswertes entfiel der Einsatz eines Benzinadditivs
- In einem weiteren Reinigungslauf (E) wurden bei hoher Last (4500 U/min, WOT) für 45 min etwaige Brennraumablagerungen abgebrannt
- Der Motor wurde dann für 36 Stunden in einer Verkokungsphase (F) dass betrieben: jeweils im Zyklus dass 1500 U/min bei 5 bar Mitteldruck und 65 Nm, dass 2500 U/min bei 5 bar Mitteldruck und dass 65 Nm, Leerlauf; die Kühlmitteltemperatur betrug 70 °C; die Bedingungen in dieser Phase waren so, dass Brennraumablagerungen aufgebaut wurden
- In der nächsten Phase (G) über acht Stunden, bei Bedingungen wie bei (F), wurde der Motor mit einem Kraftstoff betrieben, der die zu untersuchenden Benzinadditive enthielt; Phase (G) entfiel im Falle der Messung eines Basiswertes, d.h. es folgte direkt Phase (H)
- Das Motoröl wurde gewechselt.
- Dann erfolgten zehn LSPI-Programmphasen (H) und Erholungsphasen (I), die den bereits beschriebenen zehn LSPI-Programmphasen (C) und Erholungsphasen (D) entsprechen, so dass die Gesamtzeit für die LSPI-Programmphasen (H) wieder bei 150 min lag
- Während der Programmphasen (H) und (I) wurden die zu untersuchenden Benzinadditive eingesetzt; im Falle der Messung eines Basiswertes entfiel der Einsatz der zu untersuchenden Benzinadditive

Eingesetzte Betriebsmittel

[0081] Bei dem eingesetzten Motoröl handelte es sich um ein handelsübliches Öl der Qualität 5W-30.

- Für die Reinigungsläufe (A) und (E) wurde ein handelsüblicher, unadditiver Kraftstoff der Qualität ROZ 95 gemäß EN 228 eingesetzt
- Für die Programmphasen (B), (C), (D), (F), (G), (H) und (I) wurde ein dassMethylcyclopentadienyl mangan tricarbonyl (MMT) dass, aber ansonsten unadditiver Kraftstoff eingesetzt, der der Qualität eines Kraftstoffs im chinesischen Markt entspricht.

Dass

Eingesetzte Additive

- Additiv 1: Zink neodekanoat, gut löslich in Kraftstoff
- Additiv 2: Magnesium naphthenat, gut löslich in Kraftstoff
- Additiv 3: Octyliertes/butyliertes Diphenylamin als aminisches Antioxidans (Vergleich gemäß WO 2018/041710)

Additiv	Dosierung [mg Metall/kg Kraftstoff]	LSPI-Ereignisse in Programmphase	
		(C)	(H)
keines (Vergleich)	--	21	56
1 (Zn)	50	1	10
1 (Zn)	20	3	11
1 (Zn)	10	5	14
2 (Mg)	50	0	18
2 (Mg)	20	8	35
3 (Vergleich)	1500 (gesamt)	23	51

[0083] Man sieht, dass die erfindungsgemäßen Zink- und Magnesiumverbindungen über den gesamten Dosierungsbereich eine deutliche Verringerung der LSPI-Ereignisse zeigen, wohingegen Additiv 3 gemäß WO 2018/041710 im Kraftstoff keine signifikante Veränderung gegenüber dem unadditiven Kraftstoff zeigt.

Patentansprüche

1. Verwendung von (A) mindestens einer Verbindung von Metallen ausgewählt aus den Gruppen 1, 2 und 7 bis 12 des Periodensystems mit einer Löslichkeit in Toluol bei 25 °C von mindestens 0,1 g/l in Ottokraftstoffen zur Verminderung und/oder Verhinderung des vorzeitigen Einsetzens der Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemischs in einem Ottomotor vor der Zündung durch die Zündkerze (LSPI).
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Kalzium, Barium, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Silber und Zink.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Mangan, Eisen und Zink.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Magnesium und Zink.
5. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle in den Ver-

bindungen (A) Gegenionen oder Liganden tragen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogeniden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, C₁-C₁₂-Alkylcarbonaten, Sulfaten, Hydrogensulfaten, C₁-C₁₂-Alkylsulfaten, C₁-C₁₂-Alkylsulfonaten, C₆-C₁₀-Arylsulfonaten, C₇-C₃₀-Alkylarylsulfonaten, Carbamaten, Thiocarbamaten, Dithiocarbamaten, C₁-C₁₂-Dialkyldithiophosphate, Cyanaten, Thiocyanaten, Anionen von bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisenden organischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, Carbonyl (CO) und optional alkylsubstituiertem Cyclopentadienyl.

6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalle in den Verbindungen (A) Gegenionen oder Liganden tragen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₁₂-Alkylcarbonaten, C₁-C₁₂-Alkylsulfaten, C₁-C₁₂-Alkylsulfonaten, C₆-C₁₀-Arylsulfonaten, C₇-C₃₀-Alkylarylsulfonaten, Dithiocarbamaten, C₁-C₁₂-Dialkyldithiophosphaten, Anionen von bis zu 30 Kohlenstoffatomen aufweisenden organischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, Carbonyl (CO), Dicarbonylverbindungen und optional alkylsubstituiertes Cyclopentadienyl.

7. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinkoctanoat, Zink ethylhexanoat, Zink dekanoat, Zink neodekanoat, Zink dodekanoat, Zink myristat, Zink palmitat, Zink stearat, Zink salicylat, Zink Dialkyldithiophosphat, Magnesiumnaphthenat, Magnesium phthalat, Magnesium bis(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat), Magnesiumoctanoat, Magnesium ethylhexanoat, Magnesium dekanoat, Magnesium neodekanoat, Magnesium dodekanoat, Magnesium myristat, Magnesium palmitat, Magnesium stearat, Magnesium C₁-C₁₂-alkylsulfonat, Magnesium C₆-C₁₀-arylsulfonat, Magnesium salicylat, Ferrocen, Eisenpentacarbonyl, Eisen-(III) p-Toluolsulfonat, Eisen (III) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat und Methylcyclopentadienyl mangan tricarbonyl.

8. Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinkoctanoat, Zink ethylhexanoat, Zink dekanoat, Zink neodekanoat, Zink dodekanoat, Zink myristat, Zink palmitat, Zink stearat, Zink salicylat, Zink Dialkyldithiophosphat, Magnesiumnaphthenat, Magnesium phthalat, Magnesium bis(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat), Magnesiumoctanoat, Magnesium ethylhexanoat, Magnesium dekanoat, Magnesium neodekanoat, Magnesium dodekanoat, Magnesium myristat, Magnesium palmitat, Magnesium stearat, Magnesium C₁-C₁₂-alkylsulfonat, Magnesium C₆-C₁₀-arylsulfonat und Magnesium salicylat.

9. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche in einem Ottokraftstoff für aufgeladene Ottomotoren mit direkter Einspritzung.

10. Kraftstoff, enthaltend eine Hauptmenge eines fossilen und/oder alkoholischen Ottokraftstoffes (C), 0,1 bis 500 Gew.ppm mindestens einer Verbindung (A) wie beschrieben in einem der Ansprüche 1 bis 8 sowie optional mindestens eine weitere Additivkomponente, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Detergensadditiven, Trägerölen und Co-Additiven.

11. Kraftstoff gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Detergensadditiv mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20 000 besitzt und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

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

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

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

(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 Poly-aminogruppen, 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.

12. Kraftstoff gemäß Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindung (A) ausgewählt ist aus der

Gruppe bestehend aus Zinkoctanoat, Zink ethylhexanoat, Zink dekanat, Zink neodekanoat, Zink dodekanoat, Zink myristat, Zink palmitat, Zink stearat, Zink salicylat, Zink Dialkyldithiophosphat, Magnesiumnaphthenat, Magnesium phthalat, Magnesium bis(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat), Magnesiumoctanoat, Magnesium ethylhexanoat, Magnesium dekanat, Magnesium neodekanoat, Magnesium dodekanoat, Magnesium myristat, Magnesium palmitat, Magnesium stearat, Magnesium C₁-C₁₂-alkylsulfonat, Magnesium C₆-C₁₀-arylsulfonat und Magnesium salicylat.

13. Verwendung eines Kraftstoffs gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12 zur Verminderung und/oder Verhinderung des vorzeitigen Einsetzens der Verbrennung des Kraftstoff-Luft-Gemischs in einem Ottomotor vor der Zündung durch die Zündkerze (LSPI).

14. Kraftstoffadditivzusammensetzung, enthaltend mindestens eine Verbindung (A) wie beschrieben in einem der Ansprüche 1 bis 8, mindestens ein Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, mindestens einem Alkanol und mindestens einem Polyalkylenglykol, sowie optional mindestens einem Detergensadditiv, das mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (Mn) von 85 bis 20 000 besitzt und mindestens eine polare Gruppierung ausgewählt aus

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

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

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

(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 Poly-aminogruppen, 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.

15. Kraftstoffadditivzusammensetzung gemäß Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** Verbindung (A) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinkoctanoat, Zink ethylhexanoat, Zink dekanat, Zink neodekanoat, Zink dodekanoat, Zink myristat, Zink palmitat, Zink stearat, Zink salicylat, Zink Dialkyldithiophosphat, Magnesiumnaphthenat, Magnesium phthalat, Magnesium bis(2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat), Magnesiumoctanoat, Magnesium ethylhexanoat, Magnesium dekanat, Magnesium neodekanoat, Magnesium dodekanoat, Magnesium myristat, Magnesium palmitat, Magnesium stearat, Magnesium C₁-C₁₂-alkylsulfonat, Magnesium C₆-C₁₀-arylsulfonat und Magnesium salicylat.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 20 18 3202

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 (IPC)
X	US 2019/338213 A1 (GAO ZHISHENG [US] ET AL) 7. November 2019 (2019-11-07) * Absatz [0180] - Absatz [0225]; Ansprüche 1,3,12,13; Abbildungen 1,2; Beispiele Bsp. 1, blend 7 *	1-15	INV. C10L1/12
X	US 2007/266622 A1 (HU SHI B [CN]) 22. November 2007 (2007-11-22) * Beispiele 3,4,5,6; Tabellen 4,5,6 *	10,11, 14,15	
A,D	WO 2018/041710 A1 (TUNAP GMBH & CO KG [DE]) 8. März 2018 (2018-03-08) * Seite 4; Abbildung 2 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 16. November 2020	Prüfer Pöllmann, Klaus
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 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	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 20 18 3202

5 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.

16-11-2020

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2019338213 A1	07-11-2019	KEINE	
15	US 2007266622 A1	22-11-2007	CN 1368540 A	11-09-2002
			CN 1531584 A	22-09-2004
			US 2004065002 A1	08-04-2004
			US 2007266622 A1	22-11-2007
			WO 02061018 A1	08-08-2002
20	WO 2018041710 A1	08-03-2018	AU 2017320601 A1	07-03-2019
			BR 112019004115 A2	28-05-2019
			CN 109642172 A	16-04-2019
			DE 102016116348 A1	01-03-2018
			DK 3420054 T3	28-09-2020
25			EP 3420054 A1	02-01-2019
			JP 2019529604 A	17-10-2019
			SG 11201901353Q A	28-03-2019
			US 2020165533 A1	28-05-2020
			WO 2018041710 A1	08-03-2018
30			ZA 201901350 B	26-08-2020
35				
40				
45				
50				
55				

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

- WO 2018041710 A [0009] [0082] [0083]
- WO 19079246 A [0010]
- WO 9703946 A [0044]
- DE 19620262 A [0045]
- WO 9603367 A [0046]
- WO 9603479 A [0046]
- EP 476485 A [0047]
- EP 307815 A [0048]
- WO 8701126 A [0048]
- EP 639632 A [0049]
- EP 310875 A [0050] [0059]
- EP 356725 A [0050] [0059]
- EP 700985 A [0050] [0059]
- US 4877416 A [0050] [0059]
- DE 3838918 A [0051] [0060]
- US 4849572 A [0052]
- EP 831141 A [0053]
- DE 3826608 A [0061]
- DE 4142241 A [0061]
- DE 4309074 A [0061]
- EP 0452328 A [0061]
- EP 0548617 A [0061]
- DE 10102913 A [0063]