

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

23. Mai 2013 (23.05.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/072478 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C10L 1/18 (2006.01) C10L 10/12 (2006.01)

C10L 10/02 (2006.01) C10L 1/14 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/072877

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. November 2012 (16.11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

11189416.8 16. November 2011 (16.11.2011) EP

(71) Anmelder: UNITED INITIATORS GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Dr.-Gustav-Adolph-Str. 3, 82049 Pullach (DE).

(72) Erfinder: GUTEWORT, Sven; Waldstraße 13a, 82131
Stockdorf (DE).

(74) Anwälte: DEY, Michael et al.; Weickmann &
Weickmann, Postfach 860 820, 81635 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: TERT-BUTYL HYDROPEROXIDE (TBHP) AS A DIESEL ADDITIVE

(54) Bezeichnung : TERT. - BUTYLHYDROPEROXID (TBHP) ALS DIESELADDITIV

(57) Abstract: The invention relates to the use of TBHP as a fuel additive and in particular as an additive for diesel fuel.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von TBHP als Kraftstoffadditiv und insbesondere als
Additiv zu Dieselmotorkraftstoff.



WO 2013/072478 A1

TERT.-BUTYLHYDROPEROXID (TBHP) ALS DIESELADDITIV

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) und Abmischungen hiervon als Kraftstoffadditiv und insbesondere als Additiv zu Dieseldieselkraftstoffen.

10

Die Cetan-Zahl ist ein charakteristischer Parameter für die Verbrennungsqualität von Dieseldieselkraftstoff. Die Cetan-Zahl ist ein Maß für die Zündwilligkeit bzw. die Zündverzögerung, also die Zeit zwischen dem Beginn der Kraftstoffeinspritzung und dem Beginn der Verbrennung. Günstig ist dabei eine rasche Zündung, gefolgt von einer gleichmäßigen und möglichst vollständigen Verbrennung. Je höher die Cetan-Zahl ist, desto kürzer die Zündverzögerung und desto besser die Verbrennungsqualität.

15

Zur Erhöhung der Cetan-Zahl werden verschiedene Zusätze eingesetzt. Im kommerziellen Umfang wird derzeit nahezu ausschließlich 2-EHN (2-Ethylhexylnitrat) verwendet. Problematisch an diesem Zusatz sind seine hohe Giftigkeit, seine schlechte Lagerstabilität, sicherheitskritische Eigenschaften sowie beträchtliche Mehrkosten. Insbesondere aufgrund seiner Explosivität ist die Verwendung von 2-EHN problematisch. Weiterhin kann der Stickstoffgehalt zur erhöhten, unerwünschten NOX-Emissionen führen.

20

25

Cetan-Zahl-erhöhende Zusätze werden beispielsweise auch in US 2,763,537 beschrieben, darunter Akylnitrate, Nitrite, Nitrosoverbindungen, Diazoverbindungen und Organische Peroxide. Organische Peroxide werden derzeit mit Ausnahme von geringen Mengen an DTBP (Ditertbutylperoxid) kommerziell nicht als Dieseladditive eingesetzt. Dies aus Kosten-, Sicherheits- und Kompatibilitätsgründen.

30

- 2 -

So enthalten kommerziell verfügbare Peroxidpreparationen oftmals als Phlegmatisierungsmittel beträchtliche Mengen an Wasser, sind thermisch oder chemisch zu instabil, aufgrund der verwendeten Rohstoffe bzw. Produktionsverfahren kommerziell als Kraftstoffadditiv nicht einsetzbar oder
5 enthalten aromatische Reste, die den Schadstoffausstoß negativ beeinflussen. Mit Wasser phlegmatisierte Peroxide sind als Treibstoffzusatz aber ungeeignet, da sich Wasser nicht mit dem Treibstoff vermischt, sondern ein zweiphasiges System bildet.

10 Organische Peroxide sind thermisch labile Verbindungen, die exotherm unter Spaltung der peroxidischen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung zerfallen. Daher müssen aus sicherheitstechnischen Überlegungen heraus Organische Peroxide zur sicheren Handhabung oder zum sicheren Transport oft phlegmatisiert werden bzw. werden bereits in Verdünnung technisch
15 hergestellt.

Insofern sind einige wasserfreie Peroxide nicht oder nur mit hohem technischen Aufwand erhältlich.

20 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Kraftstoffadditiv bereitzustellen, insbesondere hinsichtlich Schadstoffausstoß, Wirksamkeit, Handhabbarkeit und Kosten.

Die Erfindung betrifft deshalb einen Kraftstoff umfassend tert.-
25 Butylhydroperoxid (TBHP) als Additiv. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung einen Kraftstoff umfassend tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) als Additivbestandteil in einer Mischung von TBHP mit anderen organischen Peroxiden, insbesondere anderen organischen wasserfreien Peroxiden wie zum Beispiel Di-tert.-butylperoxid (DTBP).

30 Überraschenderweise wurde gefunden, dass tert.-Butylhydroperoxid, insbesondere in wasserfreier Form als Kraftstoffadditiv geeignet ist. Durch

- 3 -

den Einsatz von TBHP als Additiv wird insbesondere die Cetan-Zahl des Kraftstoffs erhöht und bevorzugt gegenüber dem Basiskraftstoff um einen Wert von mindestens 2, mehr bevorzugt mindestens 3, noch mehr bevorzugt mindestens 4 und am meisten bevorzugt wenigstens 5 angehoben. Die Cetan-Zahl kann beispielsweise gemäß ASTM 0613 bestimmt werden. Eine Erhöhung der Cetan-Zahl ist ein Maß für die Verbesserung der Zündwilligkeit des Kraftstoffs.

Weiterhin wurde festgestellt, dass bei gleichem Verbrauch die Schadstoffemissionen, insbesondere die Kohlenwasserstoffemission und/oder die Kohlenmonoxidemission, signifikant abgesenkt werden, wobei gleichzeitig der NO_x-Ausstoß nicht erheblich angehoben wird.

Diese Vorteile werden bei Fahrzeugen ohne Katalysator, überraschenderweise aber auch bei Fahrzeugen mit Katalysator erhalten.

Überraschenderweise konnten verminderte Schadstoffemissionen sowohl vor einem nachgeschalteten Abgaskatalysator als auch nach einem nachgeschalteten Abgaskatalysator festgestellt werden. Eine Reduktion der Schadstoffemissionen nach dem Katalysator wurde speziell in der Phase 1 (Zyklus 1 bis 4) des NEFZ-Fahrzyklus gefunden, in dem niedrige Geschwindigkeiten bis 50 km/h gefahren werden und in dem der Katalysator noch nicht die vollständige Betriebstemperatur erreicht. Insofern sind TBHP, insbesondere wasserfreies TBHP, und Abmischungen hiervon auch in Regionen von sehr hohem Interesse, in welchen die Katalysatordichte in den bestehenden Fahrzeugflotten bereits sehr hoch ist, wie z.B. Europa, da eine Vielzahl von Fahrten mit Fahrzeugen erfolgen, bei welchen der Katalysator nicht die volle Betriebstemperatur erreicht. TBHP, insbesondere wasserfreies TBHP und Abmischungen hiervon als Kraftstoffadditiv vermindern folglich den Schadstoffausstoß, insbesondere den Ausstoß von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid auch unabhängig von der Verbreitung von Abgaskatalysatoren.

- 4 -

Auch bei Fahrzeugen, die ohne Katalysator betrieben werden ist Schadstoffemission in Phase 1 (Zyklus 1 bis 4) des NEFZ-Fahrzyklus höher als in Phase 2 (Zyklus 5). In Phase 1 ist die Reduktion der Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxid-Emissionen mit Treibstoffen, die TBHP, insbesondere wasserfreies TBHP als Additiv enthalten, besonders hoch. Dies ist der gewünschte Effekt, speziell für den Kurzstreckenverkehr. Prinzipiell sind die Schadstoffemissionen von z.B. Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid bei der Verbrennung von niederwertigen Treibstoffqualitäten höher als bei höherwertigen Treibstoffqualitäten.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass TBHP als Additiv die Schadstoffemissionen von z.B. Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid bei Verwendung von höherwertigen Dieselqualitäten, wie z.B. einem handelsüblichen Euro4 Diesel, stärker reduziert als bei Verwendung von niederwertigen Dieselqualitäten, wie z.B. einem handelsüblichen US Diesel. Insofern eignet sich TBHP z.B. auch speziell als Treibstoffadditiv für Regionen, in welchen typischerweise höherwertige Treibstoffqualitäten eingesetzt werden.

Bevorzugt wird erfindungsgemäß wasserfreies TBHP als Kraftstoffadditiv eingesetzt. Wasserfrei bedeutet dabei, dass der Gehalt an Wasser in der TBHP-Zusammensetzung < 5 Gew.%, insbesondere < 1 Gew.%, noch mehr bevorzugt $< 0,3$ Gew.% ist.

Durch den Einsatz von wasserfreiem TBHP, welches mit Kraftstoff und insbesondere mit Dieseltreibstoff mischbar ist, wird vermieden, dass sich eine unerwünschte, zweite wässrige Phase bildet. Bevorzugt wird TBHP als Additiv in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel eingesetzt. Es können polare und unpolare Lösungsmittel verwendet werden. Beispiele für geeignete unpolare Lösungsmittel sind Alkyle und insbesondere aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Isododecan, Isooktan, Decan, Nonan

- 5 -

oder/und n-Oktan bzw. Mischungen verschiedener Aliphaten. Beispiele für polare Lösungsmittel sind insbesondere sauerstoffenthaltende Lösungsmittel, wie beispielsweise Alkohole oder/und Ether. Bevorzugt werden Alkylalkohole als Lösungsmittel eingesetzt, insbesondere C1-C8-Alkylalkohole, mehr
5 bevorzugt C2-C6-Alkylalkohole, noch mehr bevorzugt Butanol und am meisten bevorzugt tert.-Butanol. Durch Verwendung von Alkoholen und insbesondere von tert.-Butanol wird der Sauerstoffanteil in dem Kraftstoffadditiv weiter erhöht, was wünschenswert ist und zu einer durch die Sauerstoffanreicherung verbesserten Verbrennung und somit Reduzierung
10 des Schadstoffausstoßes beiträgt.

Gerade bei Einsatz eines Kraftstoffadditivs umfassend TBHP in tert.-Butanol (TBA) wurde eine signifikante Verringerung des Ruß- und Schadstoffausstoßes beobachtet.

15 Die Menge an TBHP im Additiv beträgt vorzugsweise mindestens 10 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 30 Gew.%, noch mehr bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 50 Gew.%. Reines TBHP ist aus sicherheitstechnischen Überlegungen nicht bevorzugt. Die Menge an TBHP im Additiv beträgt deshalb vorzugsweise bis zu 90 Gew.%, mehr
20 bevorzugt bis zu 75 Gew.% und am meisten bevorzugt bis zu 60 Gew.%. Der Anteil an wasserfreien organischen Lösungsmitteln, insbesondere an Alkoholen und bevorzugt an tert-Butanol, beträgt entsprechend mindestens 10 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 25 Gew. % und am meisten bevorzugt mindestens 40 Gew.% und bis zu 90 Gew.%, mehr bevorzugt bis
25 zu 70 Gew.% und am meisten bevorzugt bis zu 50 Gew. %.

Als besonders geeignet und somit am meisten bevorzugt hat sich ein Additiv gezeigt, welches 30 bis 70 Gew.% TBHP in 70 bis 30 Gew.% tert-Butanol
30 enthält. Noch mehr bevorzugt ist ein Additiv, welches 50 bis 60 Gew.-% TBHP in 50 bis 40 Gew.-% tert-Butanol enthält. Am meisten bevorzugt ist ein Additiv, welches 55 Gew.-% TBHP und 45 Gew.-% TBA enthält. Durch die Phlegmatisierung von TBHP in einem sauerstoffhaltigen Lösungsmittel,

- 6 -

bevorzugt in einem Alkohol und insbesondere in tert.-Butanol, wird die Sicherheit während der technischen TBHP-Produktion, dem Transport und der weiteren Handhabung erhöht.

- 5 Weitere besonders bevorzugte Lösungsmittel sind Ether und Polyether, besonders bevorzugt aliphatische oder cyclische Ether und/oder Polyether.

Anhand der Phlegmatisierung mit einem sauerstoffhaltigen Lösungsmittel, bevorzugt einem Alkohol und insbesondere tert.-Butylalkohol, wird zur
10 Reduktion von Schadstoffen im Abgas auch der Sauerstoffgehalt des Additivs erhöht. Beispielsweise ist in einem Gemisch aus 55 Gew.% TBHP und 45 Gew.% TBA ein Sauerstoffgehalt von etwa 29,3 Gew.% Sauerstoff, davon etwa 9,8 Gew.% Aktivsauerstoff enthalten.

15 Der erfindungsgemäße Kraftstoff kann als Basiskraftstoff bekannte Kraftstoffe oder Treibstoffe enthalten, wie beispielsweise Ottokraftstoffe, insbesondere Benzin, Super etc., Dieselmkraftstoffe wie beispielsweise Diesel, Biodiesel oder ähnliche, aber auch sehr niedrige Dieselqualitäten, wie z.B. verschiedene Schiffdieselqualitäten, Raps-Methylester, Oxymethylenether,
20 Kerosin oder Raketentreibstoff. Der Kraftstoff, insbesondere ein Dieselmkraftstoff oder Kerosin, kann z.B. für Dieselaggregate in z.B. Kraftfahrzeugen, Schiffen oder für stationäre Dieselmotoren zur Stromerzeugung oder auch für Flugzeuge oder Raketenmotoren vorgesehen sein.

25 Durch das erfindungsgemäße Additiv wird insbesondere die Zündwilligkeit des Kraftstoffes erhöht. Weiterhin wird der Ausstoß an Ruß und Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid im Verbrennungsmotor deutlich reduziert, insbesondere bei gleichbleibendem oder nahezu gleichbleibendem
30 NOx-Ausstoß. Besonders bevorzugt umfasst der erfindungsgemäße Kraftstoff als Basiskraftstoff einen hochwertigen Diesel, der die Euro4 Diesel-Anforderungen erfüllt.

- 7 -

Das erfindungsgemäß als Additiv eingesetzte TBHP ist auch sicherheitstechnisch gegenüber den üblicherweise eingesetzten Additiven, wie z.B. 2-EHN, deutlich besser handhabbar. Durch den Einsatz von TBHP in wasserfreier Form, insbesondere in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel, wird die Bildung von zwei separaten Phasen vermieden und dadurch erst der Einsatz von TBHP als Kraftstoffadditiv ermöglicht.

Im Vergleich zum herkömmlich eingesetzten 2-EHN wird durch den erfindungsgemäßen Einsatz von TBHP als Additiv die Verbrennung verbessert (insbesondere geringerer Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Rußausstoß). Weiterhin enthält TBHP keinen Stickstoff, sodass die damit verbundenen Problematiken und insbesondere das Problem der Bildung von Stickoxiden erfindungsgemäß reduziert werden. TBHP ist weiterhin sicherheitstechnisch deutlich sicherer als 2-EHN, insbesondere in Bezug auf die Zersetzung.

Ein Maß für die Zersetzungsgeschwindigkeit und den Druckaufbau bei der Zersetzung eines Produktes ist der Koenen-Test. Je größer der Koenen-Wert, desto heftiger erfolgt die Zersetzung.

So ist der Koenen für 2-EHN = 1,0 während der Koenen für ein mit TBA phlegmatisiertes TBHP < 1 ist.

Auch ist die bei der Zersetzung von 2-EHN freiwerdende Energie mit $\Delta H = 2210 \text{ J/g}$ deutlich höher als die von einer TBHP-TBA Mischung mit $\Delta H = 729 \text{ J/g}$.

Im Vergleich zum bereits als Kraftstoffadditiv eingesetzten di-tert.-Butylperoxid (DTBP) weist TBHP vorteilhafterweise einen höheren Flammpunkt von 21°C auf. Der Flammpunkt von DTBP liegt z.B. deutlich niedriger als der von TBHP und unterhalb der Raumtemperatur bei $< 0^\circ\text{C}$.

- 8 -

- Weiterhin ist die Leitfähigkeit von DTBP mit < 3 pS/m extrem niedrig, sodass Umfüllvorgänge von DTBP aufgrund von möglichen Ladungstrennungen sicherheitstechnisch sehr kritisch sind, da diese Ladungstrennungen eine ausreichende Zündenergie zum Zünden von DTBP erzeugen können, da
- 5 DTBP nur eine sehr geringe Zündenergie von $< 0,1$ mJ benötigt. Auch ist die bei der Zersetzung von DTBP freiwerdende Energie mit $\Delta H = 1370$ J/g deutlich höher als die von dem mit TBA phlegmatisierten TBHP mit $\Delta H = 729$ J/g.
- 10 Im Gegensatz zu dem unpolaren DTBP ist das polare TBHP leitfähig (> 1000 pS/m) und somit treten solche Ladungstrennungen nicht auf, sodass TBHP erheblich sicherer als DTBP gehandhabt werden kann.
- Erfindungsgemäß weist der Kraftstoff vorzugsweise 0,001 Gew.% bis 10
- 15 Gew.%, mehr bevorzugt 0,005 Gew.% bis 5 Gew.% und am meisten bevorzugt 0,01 Gew.% bis 2 Gew.% TBHP auf.
- Erfindungsgemäß wurde festgestellt, dass auch bereits mit geringen Mengen an Additiv eine Verringerung des Schadstoffausstoßes erreicht werden kann.
- 20 Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Kraftstoff deshalb bis zu 0,5 Gew.-% TBHP noch mehr bevorzugt bis zu 0,25 Gew.-% TBHP und am meisten bevorzugt bis 0,15 Gew.% auf.
- Es ist erfindungsgemäß auch möglich, das erfindungsgemäße TBHP-
- 25 enthaltende Additiv mit anderen Additiven zu kombinieren. Bevorzugt ist z.B. die Kombination mit anderen Peroxiden, insbesondere mit anderen organischen Peroxiden und bevorzugt mit anderen wasserfreien organischen Peroxiden, und insbesondere mit di-tert.-Butylperoxid (DTBP). Besonders bevorzugt ist ein Additiv, welches TBHP und DTPB umfasst. Am meisten
- 30 bevorzugt ist ein Additiv umfassend TBHP, DTPB und TBA.

- 9 -

Für die Kombination von wasserfreiem TBHP mit DTBP als Additiv wurden überraschenderweise synergistische Effekte gefunden, so dass die erfindungsgemäße Kombination von wasserfreiem TBHP mit DTBP zu einer höheren Schadstoffreduktion führt, als dies durch vergleichbare Mengen von TBHP oder DTBP alleine erreicht werden kann.

Das Gewichtsverhältnis von TBHP und DTPB beträgt dabei bevorzugt von 10 : 90 bis 90 : 10, insbesondere 20 : 80 bis 80 : 20 und noch mehr bevorzugt 30 : 70 bis 70 : 30.

10

Die Menge an TBHP und DTPB im Additiv beträgt vorzugsweise vorzugsweise mindestens 10 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 30 Gew.%, noch mehr bevorzugt mindestens 40 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 50 Gew.%. Weiterhin beträgt die Menge von TBHP und DTPB im Additiv vorzugsweise bis zu 90 Gew.%, mehr bevorzugt bis zu 75 Gew.% und am meisten bevorzugt bis zu 60 Gew.%. Der Anteil an wasserfreien organischen Lösungsmitteln, insbesondere an Alkoholen und bevorzugt an tert-Butanol, beträgt entsprechend mindestens 10 Gew.%, mehr bevorzugt mindestens 25 Gew. % und am meisten bevorzugt mindestens 40 Gew.% und bis zu 90 Gew.%, mehr bevorzugt bis zu 70 Gew.% und am meisten bevorzugt bis zu 50 Gew. %.

20

Die Herstellung von TBHP kann nach bekannten Herstellungsverfahren erfolgen.

25

Das erfindungsgemäße Kraftstoffadditiv enthält insbesondere wasserfreies TBHP und vorzugsweise TBHP in einem organischen Lösungsmittel. Das organische Lösungsmittel ist vorzugsweise ein Alkohol, insbesondere tert-Butanol. Besonders bevorzugt ist ein Additiv, umfassend 30 bis 70 Gew.-% TBHP in 70 bis 30 Gew.-% organischem Lösungsmittel, insbesondere TBA, mehr bevorzugt 50 bis 60 Gew.-% TBHP in 50 bis 40 Gew.-% organischem Lösungsmittel, insbesondere TBA.

30

- 10 -

Weiterhin besonders bevorzugt ist ein Kraftstoffadditiv, welches zusätzlich zu TBHP ein weiteres organisches Peroxid, insbesondere ein weiteres wasserfreies organisches Peroxid umfasst. Am meisten bevorzugt ist ein
5 Additiv umfassend TBHP und DTBP. In einer besondersbevorzugten Ausführungsform liegen die Peroxide im Additiv in einem Alkohol, insbesondere in TBA vor.

Weiterhin ist auch ein Kraftstoffadditiv bezugt, welches zusätzlich zu TBHP
10 ein anderes bekanntes Kraftstoffadditiv, wie zum Beispiel 2-EHN enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt dabei das TBHP in einem Alkohol, insbesondere in TBA vor.

Die bevorzugten Mengenverhältnisse von TBHP, gegebenenfalls weiterem
15 organischen Peroxid wie z.B. DTBP sowie organischem Lösungsmittel, insbesondere TBA, sind wie hierin zuvor beschrieben.

Weiterhin wurde erfindungsgemäß festgestellt, dass unter Verwendung des erfindungsgemäß Kraftstoffadditivs bzw. eines das erfindungsgemäße
20 Kraftstoffadditiv umfassenden Kraftstoffes der Schadstoffausstoß verringert werden kann. Die Erfindung betrifft deshalb auch die Verwendung von TBHP zur Schadstoffreduktion, insbesondere zur Reduktion der Kohlenwasserstoffemission und/oder der Kohlenmonoxidemission. Besonders bevorzugt betrifft die Erfindung die Verwendung von TBHP zur
25 Schadstoffemission bei Fahrzeugen mit Katalysator. Am meisten bevorzugt ist die Verwendung eines Additivs umfassend TBHP, DTBP und TBA zur Schadstoffreduktion.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Kraftstoffadditiv umfassend TBHP,
30 insbesondere wie hierin zuvor beschrieben, sowie die Verwendung von TBHP oder der hierin beschriebenen Kraftstoffadditive zur Erhöhung der Cetan-Zahl.

- 11 -

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Kraftstoffadditiv umfassend TBHP, insbesondere wie hierin zuvor beschrieben, sowie die Verwendung von TBHP oder der hierin beschriebenen Kraftstoffadditive zur
5 Schadstoffreduktion, insbesondere zur Reduktion der Emission von Kohlenwasserstoffen oder/und Kohlenmonoxid.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter erläutert.

10

Beispiel 1

Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv

15 Ein herkömmlicher US-Basisdieselmkraftstoff weist eine Cetan-Zahl von 45,2 auf. Diesem Kraftstoff wird ein Additiv bestehend aus 55 Gew.% TBHP und 45 Gew.% tert-Butanol in einer Konzentration basierend auf TBHP von 0,026 Gew.% Additivmenge sowie in einer Konzentration von 0,11 Gew.% zugesetzt.

20

Durch Zusatz von 0,026 Gew% TBHP steigt die CETAN-Zahl von 45,2 auf 47,4. Bei einer weiteren Zugabe von insgesamt 0,11 Gew. % TBHP wird die CETAN-Zahl auf 50,0 erhöht.

25 Vergleichende Emissions- und Verbrauchsmessungen wurden mit einem herkömmlichen US Basisdieseltreibstoff (Cetan-Zahl 45,2) und einem herkömmlichen EU4-Basisdieseltreibstoff (Cetan-Zahl 54,6) mit und ohne TBHP-Zusatz auf einem Rollenprüfstand entsprechend dem genormten NEFZ-Fahrzyklus vorgenommen.

30

Als Testfahrzeug wurde ein Mercedes C 220 CDI, 4 Zylinder, 110 KW Leistung, Baujahr 2005 mit einem 5-Gang-Automatikgetriebe und einer

- 12 -

Laufleistung von etwa 140.000 km eingesetzt. Das Fahrzeug ist mit einem Partikelfilter und Katalysator ausgerüstet. Die Emissionen wurden in Mehrfachmessungen vor und nach dem Katalysator ermittelt.

- 5 Durch einen Zusatz von 0,11 Gew % TBHP zu einem herkömmlichen EU_Basisdieseltreibstoff mit der CETAN Zahl von 54,6 konnten bei gleichbleibendem Durchschnittsverbrauch die Rohemissionen vor dem Katalysator wie folgt abgesenkt werden:

EU4 Basisdiesel

Messwerte vor dem Katalysator	0,11 Gew % TBHP	
	Phase 1 (Zyklus 1 - 4 NEFZ)	Phase 2 (Zyklus 5 NEFZ)
Kohlenwasserstoffe (HC)	-10,0%	-7,0%
Kohlenmonoxid (CO)	-9,7%	-5,2%
Kohlendioxid (CO ₂)	0,0%	0,0%

10

Die NO_x-Emissionen steigen nur sehr geringfügig um 6,1% in Phase 1 und 2,9 % in Phase 2 an.

- 15 Besonders wichtig und ausgeprägt ist der positive Einfluß der Emissionsreduzierung in der Phase 1, der Kaltstartphase im NEFZ-Zyklus 1 bis 4.

EU4 Basisdiesel

Messwerte nach dem Katalysator	0,11 Gew % TBHP	
	Phase 1 (Zyklus 1 - 4 NEFZ)	
Kohlenwasserstoffe (HC)	-43,7%	
Kohlenmonoxid (CO)	-30,2%	
Kohlendioxid (CO ₂)	0,0%	

- 20 Durch einen Zusatz von 0,11 Gew % TBHP zu einem herkömmlichen US_Basisdieseltreibstoff mit der Cetan-Zahl von 45,2 konnten bei einem

- 13 -

gleichbleibenden Durchschnittsverbrauch folgende Rohemissionen vor dem Katalysator beobachtet werden:

US Basisdiesel

Messwerte vor dem Katalysator	0,11 Gew % TBHP	
	Phase 1 (Zyklus 1 - 4 NEFZ)	Phase 2 (Zyklus 5 NEFZ)
Kohlenwasserstoffe (HC)	-8,4%	0,5%
Kohlenmonoxid (CO)	-8,0%	4,2%
Kohlendioxid (CO ₂)	0,0%	0,0%

- 5 Die NO_x-Emissionen steigen unterhalb der Messtoleranz an.

Speziell in der Phase 1 (Zyklus 1 – 4 NEFZ) wurde eine sehr starke Reduktion der Emissionen nach dem Katalysator gemessen, da dieser noch nicht die erforderliche Betriebstemperatur aufweist:

10

US Basisdiesel

Messwerte nach dem Katalysator	0,11 Gew % TBHP Phase 1 (Zyklus 1 - 4 NEFZ)
Kohlenwasserstoffe (HC)	-17,5%
Kohlenmonoxid (CO)	-16,9%
Kohlendioxid (CO ₂)	0,0%

- 15 Die Absolutwerte der Schadstoffemissionen bezogen auf Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid sind bei der handelsüblichen EU4-Dieselqualität in jedem Fall niedriger als bei der handelsüblichen US-Basisdieselqualität. Trotzdem konnte mit 0.11 % TBHP als Additiv bei der höherwertigen handelsüblichen EU4 Diesel Treibstoffqualität eine noch stärkere prozentuale Schadstoffemissionsminimierung erzielt werden als bei der US-Basisdieselqualität:

Schadstoff	Treibstoff	Analysenwerte jeweils in mg/kg			
		vor dem Katalysator Phase 1	Phase 2	nach dem Katalysator Phase 1	Phase 2
Kohlenwasserstoffe	Euro4 Diesel	431,8	334,9	77,4	10,9
	Euro4 Diesel + 0.11 Gew.% TBHP	388,7	311,4	43,6	9,2
	Reduzierung	10,0%	7,0%	43,7%	15,9%
Kohlenmonoxid	Euro4 Diesel	799,7	461,1	199,9	5,1
	Euro4 Diesel + 0.11 Gew.% TBHP	722,2	436,9	139,5	5,3
	Reduzierung	9,7%	5,2%	30,2%	-2,8%
NOX	Euro4 Diesel	80,8	117,4		
	Euro4 Diesel + 0.11 Gew.% TBHP	85,7	120,8		
	Reduzierung	-6,1%	-2,9%		

Schadstoff	Treibstoff	Analysenwerte jeweils in mg/kg			
		vor dem Katalysator Phase 1	Phase 2	nach dem Katalysator Phase 1	Phase 2
Kohlenwasserstoffe	US Basisdiesel	587,4	393,8	101,6	
	US Basisdiesel + 0.11 Gew.% TBHP	538,2	395,7	83,8	
	Reduzierung	8,4%	-0,5%	17,5%	
Kohlenmonoxid	US Basisdiesel	1025,9	533,8	315,2	5,7
	US Basisdiesel + 0.11 Gew.% TBHP	944,2	511,4	261,9	5,7
	Reduzierung	8,0%	4,2%	16,9%	0,0%
NOX	US Basisdiesel			79,4	118,5
	US Basisdiesel + 0.11 Gew.% TBHP	85,4	122,0	80,6	121,3
	Reduzierung			0,0	0,0

Beispiel 2

5 Kraftstoff, umfassend TBHP und DTBP als Additiv

Einem herkömmlichen US-Basisdieselmotorkraftstoff wird ein Additiv bestehend aus 27,5 Gew. % TBHP, 22,5 Gew. % TBA und 50 Gew. % DTBP zugemischt.

Mischung 1 enthält 0,013 Gew. % TBHP und 0,024 Gew. % DTBP.

10 Mischung 2 enthält 0,052 Gew. % TBHP und 0,094 Gew. % DTBP.

Die CETAN-Zahl des herkömmlichen Basisdieseltreibstoffes beträgt 45,2, die der Mischung 1 beträgt 47,9 und die der Mischung 2 beträgt 56,7.

15 Im Vergleich zum Basiskraftstoff wird durch Zugabe des Additives die Cetan-Zahl signifikant erhöht und entsprechend der folgenden Tabelle die Schadstoffemissionen bei gleichbleibendem Verbrauch signifikant und speziell in Phase 1 noch signifikanter reduziert.

US Basisdiesel

Messwerte vor dem Katalysator	0,052 Gew. % TBHP und 0,094 Gew. % DTBP Phase 1 (Zyklus 1 - 4 NEFZ)	Phase 2 (Zyklus 5 NEFZ)
Kohlenwasserstoffe (HC)	-22,6%	-4,2%
Kohlenmonoxid (CO)	-22,0%	-11,9%
Kohlendioxid (CO ₂)	0,0%	0,0%

20

Speziell in der Phase 1 (Zyklus 1 – 4 NEFZ) wurde auch eine sehr starke Reduktion der Emissionen nach dem Katalysator gemessen, da dieser noch nicht die erforderliche Betriebstemperatur aufweist:

25

- 17 -

US Basisdiesel

Messwerte nach dem Katalysator	0,052 Gew % TBHP und 0,094 Gew% DTBP Phase 1 (Zyklus 1 - 4 NEFZ)
Kohlenwasserstoffe (HC)	-43,0%
Kohlenmonoxid (CO)	-39,5%
Kohlendioxid (CO ₂)	0,0%

Die NO_x-Emissionen steigen unterhalb der Messtoleranz an.

Ansprüche

1. Kraftstoff, umfassend tert.-Butylhydroperoxid (TBHP) als Additiv.
5
2. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Additiv wasserfreies TBHP enthält.
- 10 3. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Additiv TBHP in einem organischen Lösungsmittel enthält.
- 15 4. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Additiv TBHP in tert-Butanol enthält.
- 20 5. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Additiv aus 30 bis 70 Gew.% TBHP in 70 bis 30 Gew.%
organischem Lösungsmittel besteht.
- 25 6. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das TBHP in einer Menge von 0,001 Gew.% bis 10 Gew.%, bezogen
auf das Gesamtgewicht des Kraftstoffs, vorliegt.
30
7. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach einem der
vorhergehenden Ansprüche,

- 19 -

dadurch gekennzeichnet, dass
der Basiskraftstoff ausgewählt ist aus Dieselmkraftstoff, Ottokraftstoff,
Raps-Methylester, Kerosin und Raketentreibstoffen

- 5 8. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Kraftstoff ausgewählt ist aus Dieselmkraftstoff.
- 10 9. Kraftstoff, umfassend TBHP als Additiv nach einem der
vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Kraftstoff ein weiteres Additiv, insbesondere Diterbutylperoxid,
umfasst.
- 15
10. Kraftstoffadditiv, umfassend TBHP.
11. Kraftstoffadditiv, umfassend TBHP nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
- 20 es wasserfreies TBHP umfasst.
12. Kraftstoffadditiv nach Anspruch 10, umfassend TBHP, DTBP und TBA.
13. Kraftstoffadditiv nach Anspruch 10, umfassend TBHP, TBA und 2-EHN
- 25
14. Verwendung von TBHP zur Erhöhung der Cetan-Zahl.
15. Verwendung von TBHP zur Reduzierung der Kohlenmonoxid- und/oder
Kohlenwasserstoffemission.
- 30
16. Verwendung von einer Mischung von TBHP und DTBP zur Erhöhung
der Cetanzahl.

- 20 -

17. Verwendung von einer Mischung von TBHP und DTBP zur Reduzierung der Kohlenmonoxid- und der Kohlenwasserstoff-Emissionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10L1/18 C10L10/02 C10L10/12 C10L1/14
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99/21942 A1 (SANDERS JAMES KENNETH [US]; TOCK RICHARD WILLIAM [US]) 6 May 1999 (1999-05-06)	1,3, 5-10,14, 15
Y	page 3, line 4 - line 14; claims 1,9,10,12-14,16-18,33,34,36-38,40-45; tables 15, 18 page 30, line 25 - page 31, line 4 page 38, line 18 - page 39, line 23 page 40 - page 51 page 55 - page 60	2
X	DE 28 55 860 A1 (PEROXIDOS ORGANICOS S A) 20 December 1979 (1979-12-20)	10,11
Y	page 3, paragraph 1 - paragraph 2; claim 1; example 3	2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2013

Date of mailing of the international search report

04/03/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072877

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/088949 A1 (REED KENNETH [US]) 15 April 2010 (2010-04-15) paragraphs [0005] - [0007], [0128], [0192], [0193], [0217], [0219], [0220], [0222]; claims 1-5,7; examples 10,14 -----	1,3, 5-10,14, 15
X	US 2 912 313 A (HINKAMP JAMES B ET AL) 10 November 1959 (1959-11-10) column 1, line 15 - line 36; claim 1 column 1, line 60 - column 2, line 11 column 3, line 73 - column 4, line 3 column 4, line 34 - line 41 column 6, line 3 - line 27 -----	1,6-10, 14
X	WO 93/24593 A1 (GREENBRANCH ENTERPRISES INC [US]) 9 December 1993 (1993-12-09) page 3, paragraph 4 - page 5, paragraph 4; claims 1-17; figure 8 page 8, paragraph 2 - page 9, paragraph 1 page 12, paragraph 3 - page 13, paragraph 2 page 10, paragraph 2 - page 11, paragraph 2 -----	1,6-10, 14,15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200748 2007 Thomson Scientific, London, GB; Class H06, AN 2007-483086 XP002674676, HE H ET AL.: "Fuel additive for homogeneous premixed compression ignition engine.", & CN 1 900 240 A (UNIV BEIJING POLYTECHNIC) 24 January 2007 (2007-01-24) abstract -----	1,3,5, 7-10, 14-17
X	US 2 763 537 A (BARUSCH MAURICE R ET AL) 18 September 1956 (1956-09-18) cited in the application	1,6-8, 10,14
Y	column 1, line 15 - line 35 column 5, line 62 - column 6, line 16 -----	13
Y	US 6 190 427 B1 (AHMED IRSHAD [US]) 20 February 2001 (2001-02-20)	13
A	column 7, line 26 - line 54; claims 1,7-9,12; example 2 column 10, line 59 - column 11, line 11 -----	1-12, 14-17
X	US 4 104 036 A (CHAO TAI S ET AL) 1 August 1978 (1978-08-01) column 6, line 36 - line 48; claims 1-6; table I -----	1,3,4,6, 7,9,10
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/072877

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 421 034 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 10 April 1991 (1991-04-10) page 2, line 1 - line 7; claims 1,7 page 2, line 28 - line 29 page 4, line 34 - line 41 -----	1,3,4,7, 9,10,12
X	US 4 294 999 A (GRANE HENRY R ET AL) 13 October 1981 (1981-10-13) column 2, line 2 - line 10; claim 1 column 2, line 54 - column 3, line 23 column 4, line 57 - line 68 -----	1,3,4, 6-8,10
X	WO 94/07854 A1 (PEROXID CHEMIE GMBH [DE]; APPEL HANS [DE]; DIEM FRITZ [DE]) 14 April 1994 (1994-04-14) page 1, paragraph 2; claim 1; example 1 page 4, paragraph 2 -----	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/072877

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9921942	A1	06-05-1999	AU 1205199 A 17-05-1999
			AU 1367099 A 17-05-1999
			WO 9921941 A1 06-05-1999
			WO 9921942 A1 06-05-1999
DE 2855860	A1	20-12-1979	DE 2855860 A1 20-12-1979
			ES 469590 A1 16-12-1978
US 2010088949	A1	15-04-2010	NONE
US 2912313	A	10-11-1959	NONE
WO 9324593	A1	09-12-1993	AU 4397193 A 30-12-1993
			WO 9324593 A1 09-12-1993
CN 1900240	A	24-01-2007	NONE
US 2763537	A	18-09-1956	NONE
US 6190427	B1	20-02-2001	AU 1741100 A 13-06-2000
			BR 9915587 A 07-08-2001
			CA 2351537 A1 02-06-2000
			CN 1339058 A 06-03-2002
			DE 19983758 T1 18-10-2001
			DK 200100835 A 23-05-2001
			EP 1137743 A1 04-10-2001
			ES 2191550 A1 01-09-2003
			FI 20011065 A 21-05-2001
			GB 2362163 A 14-11-2001
			HK 1042922 A1 10-03-2006
			ID 29861 A 18-10-2001
			JP 2002530515 A 17-09-2002
			NO 20012512 A 20-07-2001
			RU 2217479 C2 27-11-2003
			SE 0101783 A 17-07-2001
			US 6190427 B1 20-02-2001
			US 2001003881 A1 21-06-2001
			US 2002092228 A1 18-07-2002
			WO 0031216 A1 02-06-2000
US 4104036	A	01-08-1978	NONE
EP 0421034	A1	10-04-1991	EP 0421034 A1 10-04-1991
			US 4873380 A 10-10-1989
US 4294999	A	13-10-1981	CA 1134394 A1 26-10-1982
			NL 8003223 A 08-12-1980
			US 4294999 A 13-10-1981
WO 9407854	A1	14-04-1994	BR 9306403 A 15-09-1998
			DE 4232500 A1 31-03-1994
			EP 0662955 A1 19-07-1995
			JP H08501284 A 13-02-1996
			US 5488177 A 30-01-1996
			WO 9407854 A1 14-04-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072877

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C10L1/18 C10L10/02 C10L10/12 C10L1/14
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C10L C07C

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/21942 A1 (SANDERS JAMES KENNETH [US]; TOCK RICHARD WILLIAM [US]) 6. Mai 1999 (1999-05-06)	1,3, 5-10,14, 15
Y	Seite 3, Zeile 4 - Zeile 14; Ansprüche 1,9,10,12-14,16-18,33,34,36-38,40-45; Tabellen 15, 18 Seite 30, Zeile 25 - Seite 31, Zeile 4 Seite 38, Zeile 18 - Seite 39, Zeile 23 Seite 40 - Seite 51 Seite 55 - Seite 60	2
X	DE 28 55 860 A1 (PEROXIDOS ORGANICOS S A) 20. Dezember 1979 (1979-12-20)	10,11
Y	Seite 3, Absatz 1 - Absatz 2; Anspruch 1; Beispiel 3	2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de La Morinerie, B

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/088949 A1 (REED KENNETH [US]) 15. April 2010 (2010-04-15) Absätze [0005] - [0007], [0128], [0192], [0193], [0217], [0219], [0220], [0222]; Ansprüche 1-5,7; Beispiele 10,14 -----	1,3, 5-10,14, 15
X	US 2 912 313 A (HINKAMP JAMES B ET AL) 10. November 1959 (1959-11-10) Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 36; Anspruch 1 Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 2, Zeile 11 Spalte 3, Zeile 73 - Spalte 4, Zeile 3 Spalte 4, Zeile 34 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 3 - Zeile 27 -----	1,6-10, 14
X	WO 93/24593 A1 (GREENBRANCH ENTERPRISES INC [US]) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Seite 3, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 4; Ansprüche 1-17; Abbildung 8 Seite 8, Absatz 2 - Seite 9, Absatz 1 Seite 12, Absatz 3 - Seite 13, Absatz 2 Seite 10, Absatz 2 - Seite 11, Absatz 2 -----	1,6-10, 14,15
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200748 2007 Thomson Scientific, London, GB; Class H06, AN 2007-483086 XP002674676, HE H ET AL.: "Fuel additive for homogeneous premixed compression ignition engine.", & CN 1 900 240 A (UNIV BEIJING POLYTECHNIC) 24. Januar 2007 (2007-01-24) Zusammenfassung -----	1,3,5, 7-10, 14-17
X	US 2 763 537 A (BARUSCH MAURICE R ET AL) 18. September 1956 (1956-09-18) in der Anmeldung erwähnt	1,6-8, 10,14
Y	Spalte 1, Zeile 15 - Zeile 35 Spalte 5, Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 16 -----	13
Y	US 6 190 427 B1 (AHMED IRSHAD [US]) 20. Februar 2001 (2001-02-20)	13
A	Spalte 7, Zeile 26 - Zeile 54; Ansprüche 1,7-9,12; Beispiel 2 Spalte 10, Zeile 59 - Spalte 11, Zeile 11 -----	1-12, 14-17
X	US 4 104 036 A (CHAO TAI S ET AL) 1. August 1978 (1978-08-01) Spalte 6, Zeile 36 - Zeile 48; Ansprüche 1-6; Tabelle I ----- -/--	1,3,4,6, 7,9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072877

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 421 034 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 10. April 1991 (1991-04-10) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche 1,7 Seite 2, Zeile 28 - Zeile 29 Seite 4, Zeile 34 - Zeile 41 -----	1,3,4,7, 9,10,12
X	US 4 294 999 A (GRANE HENRY R ET AL) 13. Oktober 1981 (1981-10-13) Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 10; Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 54 - Spalte 3, Zeile 23 Spalte 4, Zeile 57 - Zeile 68 -----	1,3,4, 6-8,10
X	WO 94/07854 A1 (PEROXID CHEMIE GMBH [DE]; APPEL HANS [DE]; DIEM FRITZ [DE]) 14. April 1994 (1994-04-14) Seite 1, Absatz 2; Anspruch 1; Beispiel 1 Seite 4, Absatz 2 -----	10,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/072877

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9921942	A1	06-05-1999	AU	1205199 A	17-05-1999
			AU	1367099 A	17-05-1999
			WO	9921941 A1	06-05-1999
			WO	9921942 A1	06-05-1999

DE 2855860	A1	20-12-1979	DE	2855860 A1	20-12-1979
			ES	469590 A1	16-12-1978

US 2010088949	A1	15-04-2010	KEINE		

US 2912313	A	10-11-1959	KEINE		

WO 9324593	A1	09-12-1993	AU	4397193 A	30-12-1993
			WO	9324593 A1	09-12-1993

CN 1900240	A	24-01-2007	KEINE		

US 2763537	A	18-09-1956	KEINE		

US 6190427	B1	20-02-2001	AU	1741100 A	13-06-2000
			BR	9915587 A	07-08-2001
			CA	2351537 A1	02-06-2000
			CN	1339058 A	06-03-2002
			DE	19983758 T1	18-10-2001
			DK	200100835 A	23-05-2001
			EP	1137743 A1	04-10-2001
			ES	2191550 A1	01-09-2003
			FI	20011065 A	21-05-2001
			GB	2362163 A	14-11-2001
			HK	1042922 A1	10-03-2006
			ID	29861 A	18-10-2001
			JP	2002530515 A	17-09-2002
			NO	20012512 A	20-07-2001
			RU	2217479 C2	27-11-2003
			SE	0101783 A	17-07-2001
			US	6190427 B1	20-02-2001
			US	2001003881 A1	21-06-2001
			US	2002092228 A1	18-07-2002
			WO	0031216 A1	02-06-2000

US 4104036	A	01-08-1978	KEINE		

EP 0421034	A1	10-04-1991	EP	0421034 A1	10-04-1991
			US	4873380 A	10-10-1989

US 4294999	A	13-10-1981	CA	1134394 A1	26-10-1982
			NL	8003223 A	08-12-1980
			US	4294999 A	13-10-1981

WO 9407854	A1	14-04-1994	BR	9306403 A	15-09-1998
			DE	4232500 A1	31-03-1994
			EP	0662955 A1	19-07-1995
			JP	H08501284 A	13-02-1996
			US	5488177 A	30-01-1996
			WO	9407854 A1	14-04-1994
