



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 639 632 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
22.04.1998 Patentblatt 1998/17

(51) Int Cl.⁶: **C10L 1/14, C10L 1/24**

(21) Anmeldenummer: **94890107.9**

(22) Anmeldetag: **21.06.1994**

(54) **Verwendung eines Additivs für unverbleite Ottokraftstoffe zur Verhinderung von Ventilsitzverschleiss.**

Use of an additive for lead-free, spark-ignited internal combustion engine fuels for reducing valve seat recession.

Utilisation d'un additif pour combustibles sans plomb pour moteurs à combustion interne à allumage commandé pour réduire l'érosion du siège de soupape.

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB GR IE IT LI MC NL SE
Benannte Erstreckungsstaaten:

SI

(30) Priorität: **17.08.1993 AT 1636/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.1995 Patentblatt 1995/08

(73) Patentinhaber: **OMV Aktiengesellschaft
1090 Wien (AT)**

(72) Erfinder:
• **Buchsbaum, Alexander, Dr.
A-1110 Wien (AT)**

• **Koliander, Werner, Dr.
A-1100 Wien (AT)**

(74) Vertreter: **Atzwanger, Richard, Dipl.-Ing.
Patentanwalt
Mariahilfer Strasse 1c
1060 Wien (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 423 744 WO-A-91/07477
AT-B- 337 333 US-A- 3 898 055
US-A- 3 955 398**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivs für unverbleite Ottokraftstoffe zur Verhinderung bzw. Herabsetzung von Ventilsitzverschleiß, das im wesentlichen mindestens ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz einer organischen Sulfosäure und mindestens ein aschefreies Detergens sowie gegebenenfalls andere bekannte Zusätze enthält.

Mit Einführung und Verbreitung des unverbleiten Benzins ist das Problem entstanden, daß Fahrzeuge, die mit bleihaltigem Benzin klaglos betrieben werden konnten, plötzlich dramatischen Ventilsitzverschleiß am Auslaßventil zeigten, wenn unverbleites Benzin verwendet wurde.

Als Abhilfe dafür ist neben anderen Maßnahmen der Zusatz von Additiven zu den verwendeten Kraftstoffen vorgeschlagen worden.

Diese Verschleißschutzadditive schützen die Auslaßventilsitze der Ottomotoren und ermöglichen die Verwendung bleifreier Benzine auch für den Betrieb von Altfahrzeugen, die noch nicht im Hinblick auf den Einsatz von bleifreiem Benzin speziell ausgerüstet sind.

Als Additive zum Schutz gegen Ventilsitzverschleiß wurden bisher insbesondere alkalimetallhaltige Additive vorgeschlagen.

Beispielsweise beschreibt die US-PS 3 955 938 (Exxon) Zusammensetzungen auf der Basis anorganischer und organischer Natriumsalze, die gemeinsam mit aschefreien Dispergiermitteln als Additive in unverbleiten Kraftstoffen zum Schutz der Ventilsitze eingesetzt werden.

In der EP 0 288 296 (BP Chemicals) wird als Additiv gegen Ventilsitzverschleiß eine feinteilige Metallsalzdispersion, insbesondere eine Dispersion von Kaliumborat, Natriumborat, Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat, vorgeschlagen.

Gemäß der EP 0 301 448 (BASF) enthalten die Kraftstoffe zur Verhinderung oder Verringerung der Abnutzungserscheinungen an den Ventilen und zur gleichzeitigen Herabsetzung von Korrosionserscheinungen Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalze von Monoamiden von Dicarbonsäuren mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen zwischen den Carboxylgruppen oder von Amiden von Tri- oder Tetracarbonsäuren, wobei der Aminostickstoff zumindest eine Kohlenwasserstoffgruppe, die gegebenenfalls sauerstoff- oder aminsubstituiert ist, trägt. Diese Additive sollen gleichzeitig durch ihre Detergentswirkung auch die Reinhaltung der Motoren bewirken.

Die EP-A1-0 307 815 (BASF) betrifft Kraftstoffe, in denen geringe Mengen von Copolymeren von Olefinen und/oder Cycloolefinen mit Maleinsäureanhydrid und/oder Copolymeren von Alkylvinylethern und/oder Cycloalkylvinylethern mit Maleinsäureanhydrid und/oder Copolymeren von Alkylvinylethern und/oder Cycloalkylvinylethern und Olefinen und/oder Cycloolefinen mit Maleinsäureanhydrid enthalten sind, wobei die Carboxylgruppen ganz oder teilweise unter Bildung von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen und der Rest der Carboxylgruppen mit Alkoholen und/oder Aminen zu entsprechenden Ester- und/oder Amidgruppen und/oder Ammoniumgruppen umgesetzt sind.

Die EP 0 342 497 (BASF) beschreibt ebenfalls zum Zweck der Abnutzungserscheinungen an den Ventilen und der gleichzeitigen Herabsetzung der Korrosionserscheinungen den Zusatz von Copolymeren aus Alkyl(meth)acrylaten und/oder Vinylestern aus gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wobei die Carboxylgruppen der Copolymeren ganz oder teilweise mit Alkali unter Bildung der Alkalimetallsalze umgesetzt sind und der Rest der Säuregruppen mit Ammoniak und/oder Aminen zu den entsprechenden Amidgruppen und/oder Ammoniumsalzen umgesetzt ist.

In der EP-A1-0 207 560 (Shell) werden Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von kohlenwasserstoffsubstituierter Bernsteinsäure als Verschleißschutzadditive beschrieben. Die Kohlenwasserstoffsubstituenten an dem oder den alpha-Kohlenstoffatom(en) dieser Bernsteinsäure haben eine Länge von 20 bis 200 Kohlenstoffatomen.

Die kohlenwasserstoffsubstituierten Bernsteinsäurederivate sind Gegenstand einer ausgedehnten älteren und neueren Patentliteratur. Auch die Imidderivate dieser Substanzen werden wegen ihrer Dispergierwirkung allein oder in Kombination mit anderen Additiven eingesetzt.

In der EP-A-233 250 (Lubrizol) wird als Additiv gegen den Ventilsitzverschleiß eine Kombination aus alkali- oder erdalkalimetallhaltigen Zusammensetzungen und aschefreien Dispergiermitteln vorgeschlagen. Von den alkalimetallhaltigen Zusammensetzungen werden konkret nur die Salze organischer Alkylarylsulfonsäuren genannt; bei den Dispergiermitteln handelt es sich um die bereits erwähnten, bekannten Alkenylsuccinimide, die in der Regel mindestens etwa 30 aliphatische Kohlenstoffatome enthalten.

Die PCT-Anmeldung WO 91/07477 (Rechem) beschäftigt sich mit der Verbesserung des Zündverhaltens von Kraftstoffen und offenbart als diesbezüglichen Zusatz Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Mono- oder Diestern der Sulfobernsteinsäure. Diese Verbindungen stellen Bernsteinsäurederivate dar, bei denen die Carbonsäuregruppe(n) mit Kohlenwasserstoffresten verestert sind und ein alpha-Kohlenstoffatom der Bernsteinsäure durch eine Sulfonsäuregruppe substituiert ist. Diese Sulfobernsteinsäureester liegen in Form von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalzen vor.

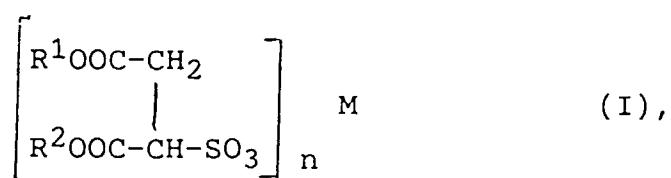
Diese Gruppe von Verbindungen ist in der Fachwelt nicht neu. Es wurde bereits früher vorgeschlagen, sie ebenso wie andere oberflächenaktive Substanzen als antistatische Zusätze (FR-PS 1 602 314 Mobil Oil), als Mittel zur Ver-

hinderung der Rußbildung in den Abgasen von Dieselmotoren (GB 1 066 878 SHELL) oder als Mittel zur Verbesserung des Verbrennungsverhaltens bzw. zur Gewinnung reinerer Abgase in Verbrennungsmotoren allgemein (AT-PS 337 333 Mohnhaupt) einzusetzen.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es nun, ein preiswertes Verschleißschutzadditiv für unverbleite Ottokraftstoffe 5 zur Verfügung zu stellen, das den Ventilsitzverschleiß an der Motorausgangsseite herabsetzt bzw. zur Gänze verhindert und gleichzeitig für die Motorreinhaltung sorgt. Zusätzlich dazu muß auch der gesamten Palette der heute gemäß dem Stand der Technik allgemein üblichen Tests für Kraftstoffkomponenten entsprochen werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die in anderem Zusammenhang bekannten Salze der Sulfobernsteinsäureester diesen Zweck besonders gut erfüllen. Dies konnte nicht vorausgesehen werden, da zur Zeit der älteren 10 Veröffentlichungen das Problem des Ventilsitzverschleißes bei bleifreien Benzinern nicht bekannt war und die PCT-Anmeldung WO/07477 sich mit einer anderen Aufgabenstellung nämlich der Steigerung der Leistung der Zündkerzen und der Erhöhung der Flammgeschwindigkeit beschäftigte.

Erfindungsgemäß wird somit ein neutrales Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalz eines Mono-oder Diesters 15 der Sulfobernsteinsäure der allgemeinen Formel I



in welcher R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe stehen, 25 mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R¹ bzw. R² Wasserstoff bedeutet, M für ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallion steht und n der Wertigkeit von M entspricht, in Kombination mit einem aschefreien Detergentz als Verschleißschutzadditiv verwendet zur Herabsetzung bzw. Verhinderung von Ventilsitzverschleiß.

Die aliphatischen Gruppen können gesättigte oder ungesättigte Gruppen sein, die gegebenenfalls auch Substituenten tragen können. Als Substituenten kommen beispielsweise Hydroxy-, Ether-, Keton-, Phenyl- oder Estergruppen 30 in Frage, die auf den beiden Kohlenwasserstoffgruppen gleich oder verschieden sein können.

Es können Mono- oder Diester der Sulfobernsteinsäure zum Einsatz kommen, wobei die zur SO₃-Gruppe α -ständige Carboxylgruppe, die β -ständige Carboxylgruppe oder beide Carboxylgruppen, mit gleichen oder unterschiedlichen Resten verestert sein können. Die Salze der Diester der Sulfobernsteinsäure sind bevorzugt. Sie haben sich in einem Ausmaß als benzinlöslich erwiesen, das es gestattet, die gewünschte Menge des Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallzusatzes problemlos einzustellen. Die Kettenlänge der aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppe im Esterrest liegt vorzugsweise bei 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffreste mit der Kettenlänge von 35 6 bis 13 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit einer Kettenlänge von etwa 8 Kohlenstoffatomen.

Es können auch Gemische der genannten Salze eingesetzt werden.

Bevorzugt sind die Alkalimetallsalze der Sulfobernsteinsäureester, wobei sich zum Zweck des Schutzes der Auslaßventile die Kaliumsalze als besonders günstig erwiesen haben.

Abgesehen von der ausgezeichneten Verschleißschutzwirkung wurde bei den erfindungsgemäß verwendeten Additiven noch ein weiterer überraschender Effekt festgestellt, nämlich der einer demulgierenden Wirkung in Gegenwart von Wasser. Bekanntlich ist ein völliges Freisein des Benzins von Wasser nur schwer zu erreichen. Durch Kondensationseffekte muß praktisch immer mit der Anwesenheit von Feuchtigkeit gerechnet werden. Die neuen Additive mit ihrer demulgierenden Wirkung verringern die nachteiligen Auswirkungen solcher Wasserkontaminationen. Der Kraftstoff bleibt klar, die Phasengrenzflächen sind scharf und es lagern sich keine Feststoffe ab.

Die Salze der Sulfobernsteinsäureester wirken auch als oberflächenaktive Mittel, was die Formulierung von Additivpaketen für hohe Anforderungen an die Motorsauberkeit erleichtert. Da jedoch das Problem der Motorverunreinigung und der Bildung von störenden Ablagerungen an den Einlaßventilen bei modernen Motoren immer noch große 50 Bedeutung hat, ist es für die erfindungsgemäß verwendeten Additive notwendig, sie gemeinsam mit Detergentien zu formulieren. Es sind die verschiedensten aschefreien Detergentien, wie langketige Amid-Imid-Verbindungen, langketige Amine, Polyether oder Polyetheramine geeignet. Besonders vorteilhaft haben sich die Polybutenamine in Kombination mit den Salzen der Sulfobernsteinsäureester erwiesen. Vorzugsweise haben die Detergentien ein durchschnittliches Molekulargewicht von 2000 bis 3000.

Wie erwähnt, können die erfindungsgemäß verwendeten Additive außerdem noch andere an sich bekannte Zusätze enthalten. Häufig ist z.B. ein Korrosionsschutz erwünscht bzw. notwendig.

Ein weiterer Teil aller modernen Additiv-Pakete sind die sogenannten "Trägeröle". Diese bestehen entweder aus Mineralölfraktionen oder sie sind synthetische Produkte, wie z.B. Poly-alpha-Olefine. In der Regel sind es die Deter-

gentien, die als Lösung in einem Trägeröl formuliert sind und daher diese Komponente in das Additiv-Paket einbringen. Außerdem kann auch die Alkalimetallkomponente durch den Zusatz eines Trägeröls leichter handhabbar sein.

Erforderlichenfalls kann das gesamte Additiv-Paket zur leichteren Verarbeitbarkeit, Löslichkeit in Benzin und geringeren Viskosität bei tiefen Temperaturen mit einem Verdünnungsmittel, das gegebenenfalls auch aromatische Komponenten enthalten kann, versetzt werden. Bevorzugt sind aromatische Kerosene für diesen Zweck verwendbar. Mit Hilfe derartiger Verdünnungsmittel können Viskositätsgrenzen von etwa 800 cP bei -20°C eingehalten werden, die für europäische Verhältnisse günstig sind.

Die Mengenverhältnisse von Alkalimetallkomponente zu Detergents liegen vorzugsweise im Bereich von 1:(8-15), wobei sich diese Angaben auf Detergentien beziehen, die gegebenenfalls ein Trägeröl enthalten.

Je nach den Anforderungen kann das Additiv 15 Masse-% bis 40 Masse-%, vorzugsweise 30 Masse-% bis 40 Masse-%, eines aromatischen Kerosens als Verdünnungsmittel enthalten.

Verfahren zur Herstellung der Metallsalze von Mono- oder Diestern der Sulfobersteinsäure sind bereits bekannt und werden in den GB-Patentschriften 446 568, 760 121 oder 1 050 578 beschrieben.

Ein Kraftstoff für Ottomotoren, der ein erfindungsgemäß verwendetes Additiv enthält, entspricht den an ihn gestellten Anforderungen, wenn er 0,01 Milligrammatom (mVal) bis 2,5 Milligrammatom (mVal) Alkalimetall pro kg Kraftstoff enthält. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen 0,02 mVal und 1,0 mVal, insbesondere zwischen 0,07 mVal und 0,25 mVal Alkalimetall pro kg Kraftstoff.

Für das bevorzugt verwendete Kalium heißt das, daß ein Kaliumgehalt von 0,5 mg - 100 mg pro kg Kraftstoff verwendet wird. Bevorzugt sind die Bereiche 1 mg bis 30 mg, insbesondere 3 mg bis 10 mg Kalium pro kg Kraftstoff.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Additiv:

Es wird ein Verschleißschutzadditiv aus folgenden Komponenten erstellt:

Die Alkalimetallkomponente besteht aus einem Kalium-Sulfobersteinsäuredioctylester. Wenn diese Komponente ohne Trägeröl vorliegt, enthält sie etwa 8,5 Masse-% Kalium.

Das Detergent ist ein solches auf der Basis von Polybutenamin.

Aus der Detergentkomponente stammt ein Anteil Trägeröl, wobei auch das Kaliumsulfosuccinat mit Trägeröl formuliert sein kann.

Zur Verdünnung enthält das Produkt ein aromatisches Kerosen.

Die Mischungsverhältnisse in diesem konkreten Beispiel sind folgende:

6,3 Masse-% K-Sulfosuccinat-Komponente

70,4 Masse-% Detergens-Komponente

23,3 Masse-% Kerosen

Der Kaliumgehalt dieses Additivs liegt bei 0,31 Masse-%.

Dieses Additiv wird in einer Menge von 1100 ml zu 1000 Liter Kraftstoff zugesetzt, sodaß pro kg Kraftstoff etwa 4 mg Kalium enthalten sind.

40

Anwendungsbeispiel

Um den positiven Einfluß des erfindungsgemäß hergestellten Kraftstoffes auf den Verschleiß von nicht speziell gehärteten Auslaßventilen in Ottomotoren zu zeigen, wird am Motorprüfstand ein Vergleichstest über 50 h durchgeführt.

45 Ein Versuchsmotor einer am Markt häufig vertretenen Type mit Grauguß-Zylinderkopf ohne speziell gehärteten Auslaßventilsitzen wird 50 h mit hoher Belastung und hoher Drehzahl betrieben, wobei unverbleiter, handelsüblicher Kraftstoff einmal ohne und einmal mit dem erfindungsgemäßen Zusatz in der oben angegebenen Menge verwendet wird.

Nach Abschluß der Tests weisen die Auslaßventilsitze der mit bleifreiem Kraftstoff ohne Zusatz betriebenen Motoren eine Einsenkung auf, die infolge regelmäßiger Ventilspielnachstellung ein Mehrfaches des vom Hersteller vorgeschriebenen Ventilspiels beträgt. Beim Betrieb mit unverbleitem Kraftstoff, der den erfindungsgemäßen Zusatz in der genannten Dosierung enthält, kann hingegen nur eine geringfügige Einsenkung, die einen Bruchteil des vorgeschriebenen Ventilspieles beträgt, gemessen werden.

Anwendungsbeispiel 2

55 Um zu zeigen, daß unverbleiter Kraftstoff mit dem erfindungsgemäßen Zusatz auch im Langzeitbetrieb die Wirkksamkeit eines modernen Abgasreinigungssystems beim Ottomotor (Lambda-Sonde; 3-weg-Katalysator) nicht negativ beeinflußt, wurde ein Fahrzeugdauertest mit Fahrzeugen gleichen Typs über 80.000 km durchgeführt. Dabei wurde

ein Fahrzeug mit handelsüblichem, unverbleitem Benzin ohne und eines mit dem erfindungsgemäßen Zusatz in der in Anwendungsbeispiel 1 erprobten Dosierung im kontrollierten Straßenbetrieb gefahren. Die Wirksamkeit des Abgasreinigungssystems und die Vergleichbarkeit bei Emissionen beider Fahrzeuge wurde zu Testbeginn entsprechend den österreichischen Vorschriften zur Abgastypisierung überprüft.

Nach Beendigung des Fahrtests werden mit dem Fahrzeug, das mit unverbleitem Benzin plus dem erfindungsgemäßen Zusatz in der genannten Dosierung betrieben worden war, bessere Emissionswerte als bei dem Fahrzeug, das ohne den Zusatz gefahren worden war, gemessen. Die in den Typisierungsvorschriften genannten Abgasgrenzwerte für CO₂, HC und NO_x werden deutlich unterschritten.

10 Anwendungsbeispiel 3

Ablagerungen im Ansaugtrakt und auf den Einlaßventilen moderner Ottomotoren mit entsprechend den gesetzlichen Anforderungen fein abgestimmten Gemischaufbereitungs- und Abgasreinigungssystemen können Laufverhalten und Abgasemissionen wesentlich beeinträchtigen.

15 In einem europaweit standisierten Prüflauf (CEC F-05-T-92) mit einem 4-Zylinder-Ottomotor wird das Ablagerungsverhalten von unadditivierten und additivierten Benzinen vergleichbar bewertet.

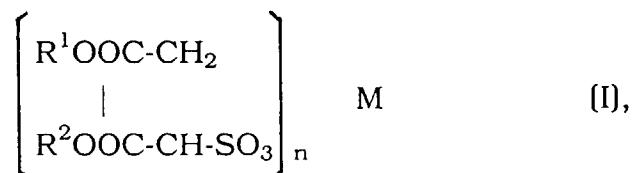
Der erfindungsgemäße Zusatz erbringt in diesem Test folgende Verbesserungen hinsichtlich der Ablagerungsbildung an den Einlaßventilen:

20	Testkraftstoff:	Ablagerungen:
	Benzin (Eurosuper) unadditiviert	350 bis 700 mg/Ventil
	Benzin (Eurosuper)+Zusatz (1 g/1000 g Benzin)	weniger als 100 mg/Ventil

25

Patentansprüche

1. Verwendung eines neutralen Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzes eines Mono- oder Diesters der Sulfobornsteinsäure der allgemeinen Formel [I]



35 worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe stehen, mit der Maßgabe, daß höchstens einer der Reste R¹ bzw. R² Wasserstoff bedeutet, M für ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallion steht und n der Wertigkeit von M entspricht, in Kombination mit mindestens einem aschefreien Detergens sowie gegebenenfalls anderen bekannten Zusätzen als Additiv für unverbleite Ottokraftstoffe zur Verhinderung bzw. Herabsetzung von Ventilsitzverschleiß.

40

45 2. Verwendung eines Salzes eines Sulfobornsteinsäure-Diesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem aschefreien Detergens für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

50 3. Verwendung eines Salzes eines Sulfobornsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I, bei dem die Estergruppen aus Kohlenwasserstoffresten mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen bestehen, in Kombination mit einem aschefreien Detergens für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

55 4. Verwendung eines Salzes eines Sulfobornsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I, bei dem die Estergruppen aus Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen bestehen, in Kombination mit einem aschefreien Detergens für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

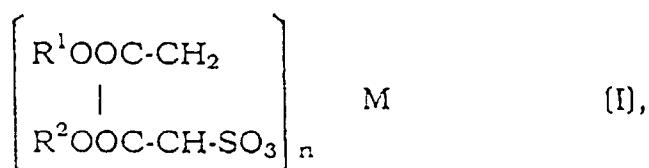
5. Verwendung eines Salzes eines Sulfobornsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I, bei dem die Estergruppen aus Kohlenwasserstoffresten mit 8 Kohlenstoffatomen bestehen, in Kombination mit einem asche-

freien Detergents für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

6. Verwendung eines Alkalimetallsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem aschefreien Detergents für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 5 7. Verwendung eines Kaliumsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem aschefreien Detergents für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 10 8. Verwendung eines Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem Detergents auf der Basis von Polybutenamin für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 15 9. Verwendung eines Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem Detergents auf der Basis von Polyetheramin für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 20 10. Verwendung eines Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem aschefreien Detergents mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 3000 für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 25 11. Verwendung eines Kaliumsalzes eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I in Kombination mit einem aschefreien Detergents in einem Masseverhältnis von 1:(8-15) für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
- 30 12. Verwendung einer Mischung aus 4 Masse-% bis 9 Masse-% Alkalimetallsalz eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I und 60 Masse-% bis 80 Masse-% aschefreies Detergents mit Trägeröl und/oder Verdünnungsmittel als Ergänzung auf 100 Masse-% für den in Anspruch 1 genannten Zweck.
13. Verwendung einer Mischung, die ein Kaliumsalz eines Sulfobernsteinsäureesters der in Anspruch 1 genannten Formel I und ein aschefreies Detergents enthält, wobei Kalium in einer Menge von 0,2 Masse-% bis 0,7 Masse-% vorliegt, für den in Anspruch 1 genannten Zweck.

Claims

- 35 1. Use, as an additive for unleaded petrols to prevent or reduce valve seat wear, of a neutral alkali metal and/or alkaline-earth metal salt of a mono- or diester of sulphosuccinic acid of the general formula (I)



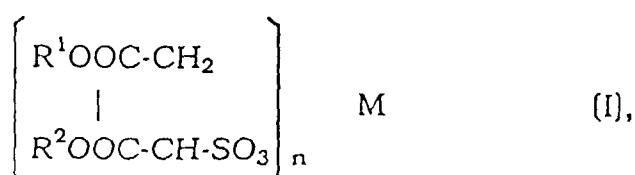
wherein R¹ and R², independently of each other, represent hydrogen or an aliphatic hydrocarbon group, on condition that at most one of the residues R¹ or R² signifies hydrogen, M represents an alkali metal or alkaline-earth metal ion and n corresponds to the valency of M, combined with at least one ash-free detergent and optionally other known additives.

- 40 2. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a salt of a sulphosuccinic acid diester of the formula I mentioned in claim 1 combined with an ash-free detergent.
- 45 3. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1, in which the ester groups consist of hydrocarbon residues with from 4 to 20 carbon atoms, combined with an ash-free detergent.

4. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1, in which the ester groups consist of hydrocarbon residues with from 6 to 13 carbon atoms, combined with an ash-free detergent.
5. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1, in which the ester groups consist of hydrocarbon residues with 8 carbon atoms, combined with an ash-free detergent.
- 10 6. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of an alkali metal salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 combined with an ash-free detergent.
7. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a potassium salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 combined with an ash-free detergent.
- 15 8. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of an alkali metal and/or alkaline-earth metal salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 combined with a detergent based on polybutene amine.
9. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of an alkali metal and/or alkaline-earth metal salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 combined with a detergent based on polyether amine.
- 20 10. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of an alkali metal and/or alkaline-earth metal salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 combined with an ash-free detergent with a molecular weight of from 2000 to 3000.
- 25 11. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a potassium salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 combined with an ash-free detergent in a weight ratio of 1:(8-15).
12. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a mixture of from 4 wt.% to 9 wt.% alkali metal salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 and from 60 wt.% to 80 wt.% ash-free detergent, the weight being made up to 100 % with carrier oil and/or diluent.
- 30 13. Use, for the purpose mentioned in claim 1, of a mixture containing a potassium salt of a sulphosuccinic acid ester of the formula I mentioned in claim 1 and an ash-free detergent, potassium being present in an amount of from 0.2 wt.% to 0.7 wt.%.
- 35

Revendications

- 40 1. Utilisation d'un sel neutre d'un métal alcalin et/ou d'un métal alcalino-terreux d'un mono- ou d'un diester de l'acide sulfosuccinique de formule générale (I)



50 dans laquelle R¹ et R², indépendamment l'un de l'autre, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné aliphatique, à la condition qu'au moins l'un des radicaux R¹ ou R² soit un atome d'hydrogène, M est un ion d'un métal alcalin ou alcalino-terreux, et n correspond à la valence de M, en combinaison avec au moins un détergent sans cendres, et éventuellement d'autres additifs connus, en tant qu'additif pour des essences sans plomb pour moteur à allumage commandé, pour empêcher ou réduire l'usure des sièges de soupape.

- 55 2. Utilisation d'un sel d'un diester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent sans cendres, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.

3. Utilisation d'un sel d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, dans lequel les groupes esters sont constitués de résidus hydrocarbonés ayant de 4 à 20 atomes de carbone, en combinaison avec un détergent sans cendres pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 5 4. Utilisation d'un sel d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, dans lequel les groupes esters sont constitués de résidus hydrocarbonés ayant de 6 à 13 atomes de carbone, en combinaison avec un détergent sans cendres, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 10 5. Utilisation d'un sel d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, dans lequel les groupes esters sont constitués de résidus hydrocarbonés ayant 8 atomes de carbone, en combinaison avec un détergent sans cendres, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 15 6. Utilisation d'un sel d'un métal alcalin d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent sans cendres, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 20 7. Utilisation d'un sel de potassium d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent sans cendres, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 25 8. Utilisation d'un sel d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent à base de polybuténamine, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
9. Utilisation d'un sel d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent à base de polyétheramine, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 30 10. Utilisation d'un sel d'un métal alcalin et/ou d'un métal alcalino-terreux d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent sans cendres, ayant une masse moléculaire de 2000 à 3000, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 35 11. Utilisation d'un sel de potassium d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, en combinaison avec un détergent sans cendres, selon un rapport en masse de 1:(8-15), pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
12. Utilisation d'un mélange de 4 % en masse à 9 % en masse du sel d'un métal alcalin d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I donnée dans la revendication 1, et de 60 % en masse à 80 % en masse d'un détergent sans cendres, le complément à 100 % en masse étant constitué d'une huile support et/ou d'un diluant, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.
- 40 13. Utilisation d'un mélange contenant un sel de potassium d'un ester de l'acide sulfosuccinique ayant la formule I mentionnée ci-dessus et un détergent sans cendres, où le potassium est présent en une quantité de 0,2 % en masse à 0,7 % en masse, pour l'application mentionnée dans la revendication 1.

45

50

55