

Europäisches Patentamt European Patent Office

Office européen des brevets

EP 0 874 038 A2 (11)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG (12)

(43) Veröffentlichungstag: 28.10.1998 Patentblatt 1998/44 (51) Int. Cl.6: C10L 1/02, C10L 11/00

(21) Anmeldenummer: 98106696.2

(22) Anmeldetag: 11.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 22.04.1997 DE 19716911

(71) Anmelder:

Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien 40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:

- · Heck, Stephan, Dr. Dipl.-Chem. 50259 Pulheim (DE)
- · Klein, Norbert, Dr. Dipl.-Chem. 40822 Mettmann (DE)
- · Hübner, Norbert, Dr. Dipl.-Chem. 40597 Düsseldorf (DE)
- Falkowski, Jürgen, Dipl.-Ing. 40627 Düsseldorf (DE)

(54)Verwendung von Fettderivaten als Lampenöl und Grillanzünder

(57) Die vorliegende Erfindung beansprucht die Verwendung von Fettderivaten mit einem Erstarrungspunkt kleiner 0°C, einer lodzahl unter 20 und einer Oberflächenspannung von mehr als 25mN/m als Lampenöle und/oder flüssige Grillanzünder.

Beschreibung

Einleitung

5

10

20

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Fettderivaten mit einem Erstarrungspunkt kleiner 0°C, einer lodzahl unter 20 und einer Oberflächenspannung von mehr als 25mN/m als Lampenöle und/oder Grillanzünder.

Stand der Technik

Lampenöle spielten vor der Einführung der Elektrizität eine große Rolle, beispielsweise in den Haushalten, da üblicherweise Petroleumlampen als Lichtquelle dienten. Die größte Zahl an Patentanmeldungen und Veröffentlichungen auf diesem Gebiet geht daher bis in die zweite Hälfte des 19. Jahrhunderts zurück.

Eine Vielzahl verschiedenster Öle wurde als Lampenöl eingesetzt, so offenbart beispielsweise die GB 0002610 ein Verfahren zur Herstellung von Lampenöl ausgehend von pflanzlichen Ölen, wie Leinöl oder Sesamöl. Es handelt sich dabei um ein sehr aufwendiges Verfahren. Weitere Anmeldung aus den Jahren 1861 und 1870 beinhalten Verfahren zur Aufreinigung von Mineralöl (GB 0003175) beziehungsweise Petroleum (GB 0000709) zum Einsatz als Lampenöle. Andere Entwicklungen gingen dahin, Lampenöle einzusetzen, deren Dämpfe beispielsweise desinfizierend wirken sollten (GB 0001487). Die Mehrzahl der Anmeldungen beschäftigte sich jedoch mit verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Lampenölen aus Mineralöl bzw. Petroleum.

Aufgrund der Verfügbarkeit und des günstigen Preises haben sich Lampenöle auf Basis fossiler Brennstoffe, insbesondere mineralölbasiert, durchgesetzt und werden üblicherweise auch heute noch eingesetzt. Eine typische Zusammensetzung der heutzutage zu verwendenden Lampenöle ist im Deutschen Ärzteblatt 92, Heft 39, 1995 (55) angegeben, danach bestehen Lampenöle überwiegend aus homologen n-Alkanen einer Kettenlänge von C9 bis C18. Als Hauptvertreter sind angeführt: n-Decan (15,8 Gew.-%), n-Undecan (8,6 Gew.-%), n-Dodecan (23,6 Gew.-%), n-Tridecan (38,2 Gew.-%) sowie n-Tetradecan (11,8 Gew.-%). Die toxikologischen Bedenken bezüglich der im Handel befindlichen Lampenöle richten sich gegen die Aspirationsgefahr und daraus folgende Lösungsmittelpneumonie. Gerade innerhalb der letzten Jahre kam es daher zu heftigen Diskussionen über mineralölbasierte Lampenöle (Deutsches Ärzteblatt 1995 (35)) und daraus entstand die Forderung zu einer Änderung der Gefahrstoffverordnung. Im Rahmen der 22. Anpassung an den technischen Fortschritt (ATP), deren Basis die Dangerous Substances Directives 67/548 EEC bilden, werden diese Stoffe zukünftig statt des Gefahrenhinweises R 22 für die Aspirationsgefahr die Kennzeichnung R 65 tragen müssen ("gesundheitsschädlich, kann beim Verschlucken zu Lungenschädigung führen") sowie weiterhin das Gefahrensymbol Xn (gesundheitsschädlich).

Die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese gesundheitsschädlichen Lampenöle durch gesundheitlich unbedenklichere zu ersetzen, bei gleichzeitiger Beibehaltung der guten anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere einer möglichst rußfreien Flamme. Gleichzeitig sollten die Lampenöle über eine möglichst geringe Eigenfärbung sowie Eigengeruch verfügen und sich insbesondere leicht durch Zusatz von Duft- und/ oder Farbstoffen Käuferwünschen entsprechend anpassen lassen.

Beschreibung der Erfindung

40

Gegenstand der Erfindung ist demnach die Verwendung von Fettderivaten mit einem Erstarrungspunkt kleiner 0°C, einer lodzahl unter 20 und einer Oberflächenspannung von mehr als 25mN/m als Lampenöle und/ oder Grillanzünder.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich Fettderivate mit einem Erstarrungspunkt kleiner 0°C, einer lodzahl unter 20 und einer Oberflächenspannung von mehr als 25 mN/m, insbesondere Fettsäureester, Fettalkohole und/ oder Guerbetalkohole hervorragend als Lampenöle eignen und dabei gleichzeitig gesundheitlich unbedenklich sind. Sie verbrennen rußfrei und verhalten sich geruchsneutral, gleichzeitig sind sie gemäß der neuen Richtlinien nicht kennzeichnungspflichtig.

Des weiteren wurde festgestellt, daß sich die gleichen Fettderivate auch hervorragend als flüssige Grillanzünder eignen, da die gleichen Anforderungen bezüglich der rußfreien Verbrennung, Geruch, Farbe und Toxikologie gelten wie für die Lampenöle. Neben dem Einsatz als flüssige Grillanzünder lassen sich mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Fettderivaten auch die üblichen aus dem Stand der Technik für feste Grillanzünder bekannte Materialien tränken und somit auch feste Grillanzünder herstellen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Fettderivate weisen vorzugsweise eine Farbe von weniger als 100 APHA (= American Public Health Association, s. Römpp 9. Auflage S 1306, Farbzahl) auf und sind damit eher farblos. Die geringe Eigenfärbung sowie ein möglichst geringer Eigengeruch sind entscheidende Kriterien für die Akzeptanz und ermöglichen zusätzlich durch Zugabe von Farb- und/ oder Duftstoffen die Herstellung speziellen Käuferwünschen angepaßter Lampenöle und/ oder Grillanzünder. Je nach gewünschtem Einsatzgebiet läßt sich die Viskosität der Fettderivate durch Zugabe von Verdickem einstellen.

Fettderivate

Unter Fettderivaten im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind Fettsäureglyceride, sowie daraus gewonnene Fettsäureester, Fettalkohole und/ oder Guerbetalkohole, sowie deren technische Gemische zu verstehen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise Fettsäureester eingesetzt.

<u>Fettsäureglyceride</u>

Die erfindungsgemäß als Ausgangsmaterialien einzusetzenden Fettsäureglyceride können die üblichen natürlichen pflanzlichen oder tierischen Fette oder Öle sein. Hierzu gehören beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Baumwollsaatöl, Rapsöl, Kokosöl, Erdnußöl, Olivenöl, Leinöl, Babassuöl, Teeöl, Olivenkernöl, Meadowfoamöl, Chaulmoograöl, Korianderöl, Sojaöl, Rizinusöl, Lardöl, Rindertalg, Schweineschmalz, Fischöl, sowie Sonnenblumenöl und Rapsöl der alten und neuen Züchtung. Die Hauptbestandteile dieser Fette und Öle sind Glyceride verschiedener Arten von Fettsäuren, die beträchtliche Mengen an Verunreinigungen wie etwa Aldehydverbindungen, Phospholipidverbindungen und freie Fettsäuren enthalten. Diese Materialien können direkt oder nach vorheriger Aufreinigung eingesetzt werden. In manchen Fällen ist es besonders empfehlenswert, die freien Fettsäuren in einer vorgeschalteten Reaktion mit niederen Alkoholen zu verestern. Neben den natürlichen Fettsäureglyceriden können auch synthetische Fettsäureglyceride eingesetzt werden, die man z.B. durch Veresterung von Glycerin mit Fettsäuren erhält. Unter Fettsäuren sind dabei aliphatische Carbonsäuren der Formel (I) zu verstehen,

1

 R^1 CO-OH (I)

25

20

5

in der R¹CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen.

Als Fettsäureglyceride im Sinne der vorliegenden Erfindung können sowohl Fettsäuretriglyceride, als auch entsprechende Fettsäurepartialglyceride, wie Mono- und Diglyceride eingesetzt werden.

35

Fettalkohole

Unter Fettalkoholen sind primäre aliphatische Alkohole der Formel (II) zu verstehen,

40

 R^1 OH (II)

in der R¹ für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotride-cylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestem auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen.

<u>Fettsäureester</u>

55

Unter Fettsäureestern sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ester der in der Formel (I) aufgeführten Fettsäuren mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen zu verstehen. Es können jedoch auch Ester der Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen verwendet werden, wobei neben Glycerin

z.B. auch Trimethylolpropan als Alkoholkomponente eingesetzt werden kann. Vorzugsweise werden die Ester der C_8 bis C_{18} -Fettsäuren mit C_1 bis C_8 Alkoholen, insbesondere linearen C_1 bis C_4 und/ oder verzweigten C_3 bis C_8 Alkoholen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Methyl-, 2-Ethylhexyl-, Ethyl-, Butyl, Isopropyl- sowie Trimethylolpropanester, eingesetzt. Als Fettsäurekomponenten eignen sich insbesondere technische Gemische von Fettsäuren gemäß Formel (I) sowie vorzugsweise die aus Lauricölen, insbesondere Palm-, Palmkern-, Talg- und/oder Kokosöl gewonnenen Fettsäureschnitte. Bevorzugt ist die Verwendung eines $C_{12/18}$ -Methylesters insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von Edenor®E814 einem $C_{8/14}$ -2-Ethylhexylester, der sich zusätzlich dadurch auszeichnet, daß er in der Wassergefährdungsklasse 0 eingeordnet ist. Des weiteren läßt sich seine Viskosität durch Zugabe von Verdickern hervorragend einstellen.

Die aufgeführten Fettsäureester zeichnen sich durch ihre geringe Eigenfärbung sowie den geringen Eigengeruch aus, gleichzeitig lassen sie sich durch Farb- und Duftstoffe hervorragend modifizieren und weisen eine außerordentlich hohe Farbstabilität auf. Auch bei erhöhter Temperatur zeigen die Fettsäureester eine gute Farbstabilität.

<u>Guerbetalkohole</u>

10

15

Die alkalische Kondensation von Alkoholen zu höhermolekularen, verzweigten Iso-Alkoholen wurde erstmals von Guerbet 1899 veröffentlicht. Machemer stellte 1952 wesentliche Schritte der Reaktion dar (Angewandte Chemie 64 (1952) 213 - 20): Neben der Dehydrierung zum Keton, bei der Wasserstoff abgespalten wird, und der Aldolkondensation ist die Crotonisierung, bei der Wasser abgespalten wird, ein wichtiger Schritt im Reaktionsablauf. Stand der Technik ist eine Reaktionsführung bei Normaldruck und einer Reaktionstemperatur von 240 bis 260 °C. Die so erhaltenen verzweigten Alkohole werden als Guerbetalkohole bezeichnet. Aus dem Stand der Technik sind inzwischen eine Vielzahl weiterer Verfahren bekannt, gemäß derer man Guerbetalkohole erhalten kann.

Erfindungsgemäß können auch beliebige Mischungen der aufgeführten Fettderivate mit einem Erstarrungspunkt unter 0°C, vorzugsweise zwischen -5 und -40 °C, einer Oberflächenspannung oberhalb von 25 mN/m - zur Verminderung der Aspirationsgefahr - sowie einer lodzahl unterhalb von 20 - um eine möglichst geringe Rußbildung zu gewährleisten - eingesetzt werden. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Fettderivate sind vorzugsweise farb- und geruchlos.

Insbesondere die aufgeführten Fettsäureester eignen sich hervorragend als Lampenöle und/ oder Grillanzünder, da sich Duft- und Farbstoffe sehr gut einarbeiten lassen und sie einen außerordentlich geringen Eigengeruch besitzen. Des weiteren verfügen sie über eine gute Farbstabilität auch bei erhöhten Temperaturen und sie verbrennen rückstandsfrei. Bei einigen Fettderivaten, insbesondere bei Triglyceriden, wie beispielsweise Olivenöl, Leinöl, oder auch Sesamöl, stellt sich das Problem einer stark rußenden Flamme, da die lodzahl oberhalb von 20 liegt. Zur erfindungsgemäßen Verwendung ist es in diesen Fällen daher erforderlich, diese mit anderen Fettderivaten abzumischen und/ oder durch teilweise Hydrierung die lodzahl herabzusetzen.

35 Verdicker

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole[®] von Goodrich oder Synthalene[®] von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside. Besonders bevorzugt wird Polypropylenglycol als Verdikkungsmittel eingesetzt. Die Verdickungsmittel können in einer Menge von 0 bis 25, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Fettderivat, eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß weisen die Lampenöle bzw. Grillanzünder vorzugsweise eine Viskosität - bestimmt nach Höppler - von mindestens 2, vorzugsweise mindestens 4 und insbesondere mehr als 7cStokes bei 40 °C auf

Duftstoffe

Als Duftstoffe zur Herstellung von Lampenölen und/ oder Grillanzündern mit verschiedenen Geruchsnoten lassen sich Parfümöle einsetzen. Als Parfümöle seien beispielhaft genannt die Extrakte von Blüten (Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Moschus, Zibet und Castoreum. Als synthetische bzw. halbsynthetische Parfümöle kommen Ambroxan, Eugenol, Isoeugenol, Citronellal, Hydroxycitronellal, Geraniol, Citronellol, Geranylacetat, Citral, Ionon und Methylionon in Betracht.

Daneben lassen sich Duftstoffe einsetzen, wie sie bereits in der GB 0001679 aus dem Jahre 1855 beschrieben sind.

Farbstoffe

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Beispiele

Die Beispiele (B1 bis B3) und Vergleichsbeispiele (V.1 bis V.3) wurden mit den in der Tabelle 1 angegebenen ampenölen durchgeführt. Dazu wurden jeweils 20 ml des Öls in einen Tiegel gegeben, mit einem 12,5 cm langem Docht versehen und angezündet. Nach 20 Minuten Brenndauer wurde die Flamme gelöscht.

5	
_	

Produkt	Produkt Erstarrungs Farbe punkt F. (Flüssi	Farbe (Flüssigkeit)	Flamm- Farbung g	Kanm Rufbildung bei Jodzahi ^l Arbung grober Kamme		Erwärmung der Filssigkeit	Dochtlänge Verbrauch Verbren Viskositäte Oberlächen- nungs bei 40°C spannung bei gench (CSI) (40°C(mN/m)	Verbrauch	Verbren Viskosität aungs hei ab geruch (CSI)	Verbren Viskosität Oberfücken aungs bei 40°C spanning De geinch (CST) 40°C(mN/m)	Oberfüchen- mannung bei O°C(mN/m)
Edenor® MeSU	ca8°C	gelblich	hell-gelb	stark	100-115	72°C	9,5 cm	78	keiner		
Ocenol® 90/95 V	2,9	fast farblos, 30 APHA	hell-gelb	stark	86-06	65°C	9 cm	6,2 g	keiner		
Edenor® Me PK 1805	ca10°C	gelblich	hell-gelb	stark	86-95	74°C	10 cm	6,3 g	keiner		
Edenor [®] Me PK 12-18 F	ca 5°C	fast farblos, 20 APHA	qleg-lleq	kaum	14-20	J29	10 cm	6,9 g	keiner	2,9	27,3
Edenor® E814	ca 30°C farblos,	farblos, < 5 APHA	hell-gelb	kaum	\$	D₀29	10 cm	6,0 g	keiner	4,8	26,6
Edenor® E814 + 16% Polypropyleng	ca25°C farblos, <5 APH	farblos, <5 APHA	hell-gelb	kaum	7	67°C	10 cm	6.1 g	keiner	73	27,1

Bestimmung nach Kaufmann DGF-C-V 11b

Patentansprüche

5

15

20

30

35

40

45

50

55

- 1. Verwendung von Fettderivaten mit einem Erstarrungspunkt kleiner 0°C, einer lodzahl unter 20 und einer Oberflächenspannung von mehr als 25mN/m als Lampenöle.
- 2. Verwendung von Fettderivaten mit einem Erstarrungspunkt kleiner 0°C, einer lodzahl unter 20 und einer Oberflächenspannung von mehr als 25mN/m als flüssige Grillanzünder.
- **3.** Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Fettderivaten um Fettsäureester, Fettalkohole und/ oder Guerbetalkohole handelt.
 - **4.** Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Fettderivaten um Fettsäureester, insbesondere Ester der Fettsäuren mit 8 bis 18 C-Atomen mit linearen und/oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen handelt.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lampenöle bzw. Grillanzünder eine Viskosität von mehr als 2 cStokes bei 40 °C aufweisen.

- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettderivate zusätzlich Verdicker enthalten.
 - 7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Verdicker Polypropylenglycol eingesetzt wird.
- 25 **8.** Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich Farb- und/ oder Duftstoffe den Fettderivaten zugesetzt werden.

7