

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 380 633 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.01.2004 Patentblatt 2004/03

(51) Int Cl.7: **C10L 1/14**, C10L 10/04,

C10M 169/04, C10M 105/08

(21) Anmeldenummer: **03013092.6**

(22) Anmeldetag: **11.06.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(30) Priorität: **14.11.2002 DE 10252972**

09.07.2002 DE 10230771

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**

65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder: **Krull, Matthias, Dr.**

55296 Harxheim (DE)

(74) Vertreter: **Mikulecky, Klaus et al**

Clariant Service GmbH

Patente, Marken, Lizenzen

Am Unisys-Park 1

D-65843 Sulzbach/Ts. (DE)

(54) **Oxidationsstabilisierte ölige Flüssigkeiten auf Basis pflanzlicher oder tierischer Öle**

(57) Gegenstand der Erfindung sind ölige Flüssigkeiten, enthaltend

A) mindestens einen Ester aus Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, und einem einwertigen C₁-C₅-Alkohol, wobei mindestens 50% der Fettsäurereste mindestens eine Doppelbindung enthalten, und

B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, erhältlich durch die Kondensation von

(i) mindestens einem Alkylphenol mit mindestens einem C₆-C₂₄-Alkyl oder C₆-C₂₄-Alkenylrest und

(ii) mindestens einem Aldehyd oder Keton,

wobei der Kondensationsgrad zwischen 2 und 50 Alkylphenoleinheiten beträgt.

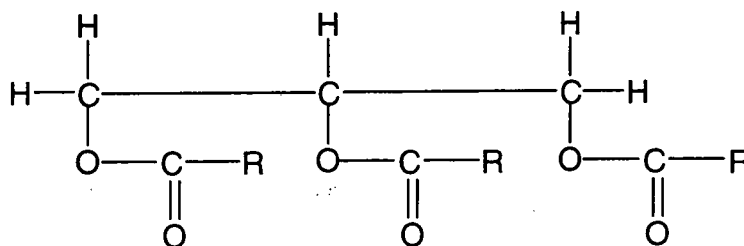
EP 1 380 633 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Öle mit verbesserter Oxidationsstabilität aus Fettsäureestern und Alkylphenolharzen, sowie deren Verwendung als Brennstofföle sowie zur Verbesserung der Schmierwirkung von entschwefelten Mitteldestillaten.

[0002] Im Zuge abnehmender Welterdölreserven und der Diskussion um die Umwelt beeinträchtigenden Konsequenzen des Verbrauchs fossiler und mineralischer Brennstoffe steigt das Interesse an alternativen, auf nachwachsenden Rohstoffen basierenden Energiequellen. Dazu gehören insbesondere native Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Dies sind in der Regel Triglyceride von Fettsäuren mit 10 bis 24 C-Atomen, die einen den herkömmlichen Brennstoffen vergleichbaren Heizwert haben, aber gleichzeitig als biologisch abbaubar und umweltverträglich eingestuft werden.

[0003] Aus tierischem oder pflanzlichem Material erhaltene Öle sind hauptsächlich Stoffwechselprodukte, die Triglyceride von Monocarbonsäuren umfassen, z. B. Säuren mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, und der Formel



entsprechen, in der R ein aliphatischer Rest mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen ist, der gesättigt oder ungesättigt sein kann.

[0004] Im allgemeinen enthalten solche Öle Glyceride von einer Reihe von Säuren, deren Anzahl und Sorte mit der Quelle des Öls variiert, und sie können zusätzlich Phosphoglyceride enthalten. Solche Öle können nach im Stand der Technik bekannten Verfahren erhalten werden.

[0005] Auf Grund der teilweise unbefriedigenden physikalischen Eigenschaften der Triglyceride ist die Technik dazu übergegangen, die natürlich vorkommenden Triglyceride in Fettsäureester niedriger Alkohole wie Methanol oder Ethanol zu überführen.

[0006] Neben dem direkten Einsatz als Brennstoff werden Fettsäurealkylester auch als Additive zum Beispiel für Mineralöle und Mineralöldestillate eingesetzt: Insbesondere Brennstofföle mit einem auf weniger als 500 ppm abgesenkten Schwefelgehalt besitzen derart schlechte reibungs- und verschleißmindernde Eigenschaften, daß ihnen sogenannte Lubricity-Additive zugesetzt werden müssen. Diese basieren unter anderem auf Estern ungesättigter Fettsäuren mit niederen Alkoholen (Biodiesel).

[0007] Die technisch als Brennstofföle und Additive eingesetzten öligen Flüssigkeiten basieren hauptsächlich auf Ölen aus natürlichen Quellen wie Raps, Sonnenblumen, Soja und ähnlichen Ölsaaten. Diese weisen einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren von mehr als 50 % und bevorzugt von mehr als 80 % auf, was ihnen akzeptable rheologische Eigenschaften insbesondere in der Kälte verleiht.

[0008] So offenbart EP-A-0635558 die Verwendung von Biodiesel auf Basis von C₁-C₅-Alkylestern gesättigter und ungesättigter, geradkettiger C₁₂-C₂₂-Fettsäuren als Schmierverbesserer für Gasöle mit niedrigem Schwefel- und Aromatengehalt.

[0009] EP-A-0935645 offenbart die Verwendung von C₁-C₃₀-Alkylphenolharzen als Lubricity-Additive für schwefelarmen Diesel. In den Beispielen belegt sind C₁₈- und C₂₄-Alkylphenolharze.

[0010] WO-99/61562 offenbart Mischungen aus Alkylphenolharzen, stickstoffhaltigen Verbindungen und Ethylen-Copolymeren als Kälte- und Lubricity-Additive für schwefelarmen Diesel.

[0011] DE-A-10111857 offenbart Ester aus überwiegend gesättigten unverzweigten Monofettsäuren mit Mischungen aus C₁-C₄-Monoalkoholen mit methylierten Monound/oder Dihydroxybenzolen als Zusatz zu schwefelfreiem Mineraldieselmotorkraftstoff. Die Hydroxybenzole verbessern u.a. die Oxidationsstabilität der Additive.

[0012] Die auf Estern ungesättigter Fettsäuren basierenden öligen Flüssigkeiten, die auf Grund ihrer rheologischen Eigenschaften gegenüber den auf gesättigten Fettsäuren basierenden Estern bevorzugt werden, können bei längerer Lagerung insbesondere unter erhöhter Temperatur zu nur noch bedingt öllöslichen Produkten verharzen. Dies kann zur Bildung von viskosen Ausscheidungen und Ablagerungen im Lagerbehälter sowie im additivierten Brennstofföl führen. Auch im Motor kann dies insbesondere an den Ventilen und Einspritzdüsen zu Ablagerungen führen.

[0013] Darüber hinaus ist die Wirksamkeit der aus landwirtschaftlicher Produktion in großen Mengen und preiswert

zur Verfügung stehenden Fettsäureester auf Basis von Ölsaaten als Lubricity-Additive vergleichsweise gering. Zur Erzielung eines in der Praxis ausreichenden Effekts sind folglich hohe Dosieraten von 1.000 ppm und mehr erforderlich, was einen hohen logistischen Aufwand erfordert.

[0014] Aufgabe vorliegender Erfindung war daher, Brennstofföle und Additive auf Basis ungesättigter pflanzlicher und tierischer Öle zu finden, die eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte Oxidationsstabilität und gleichzeitig eine verbesserte Wirksamkeit als Lubricity-Additiv für schwefelreduzierte Mineralöle und Mineralödestillate aufweisen.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Kombinationen von Estern aus ungesättigten Fettsäuren mit Alkylphenol-Aldehydharzen eine deutlich verbesserte Oxidationsstabilität aufweisen. Des weiteren zeigen sie in schwefelarmen Brennstoffölen eine den Einzelbestandteilen überlegene Schmierwirkung.

[0016] Gegenstand der Erfindung sind daher ölige Flüssigkeiten enthaltend

A) mindestens einen Ester aus Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, und einem einwertigen C₁-C₅-Alkohol, wobei mindestens 50% der Fettsäurereste mindestens eine Doppelbindung enthalten, und

B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, erhältlich durch die Kondensation von

- (i) mindestens einem Alkylphenol mit mindestens einem C₆-C₂₄-Alkyl oder C₆-C₂₄-Alkenylrest und
- (ii) mindestens einem Aldehyd oder Keton,

wobei der Kondensationsgrad zwischen 2 und 50 Alkylphenoleinheiten beträgt.

[0017] Die oben definierten öligen Flüssigkeiten werden im folgenden auch als Additive bezeichnet.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der oben definierten öligen Flüssigkeiten als Brennstofföl.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, die die erfindungsgemäßen Additive enthalten.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit höchstens 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit einem Schwefelgehalt von maximal 0,035 Gew.-%, indem man den Brennstoffölen das erfindungsgemäße Additiv zusetzt.

[0022] Bevorzugte Fettsäuren, die Bestandteil der Ester A) sind, sind solche mit 10 bis 26 C-Atomen, insbesondere 12 bis 22 C-Atomen. Die Alkylreste bzw. Alkenylreste der Fettsäuren bestehen im wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Sie können jedoch weitere Substituenten wie z.B. Hydroxy-, Halogen-, Amino- oder Nitrogruppen tragen, sofern diese den vorwiegenden Kohlenwasserstoffcharakter nicht beeinträchtigen. Die Fettsäuren enthalten vorzugsweise mindestens eine Doppelbindung. Sie können mehrere Doppelbindungen, beispielsweise 2 oder 3 Doppelbindungen, enthalten und natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Bei mehrfach ungesättigten Carbonsäuren können deren Doppelbindungen isoliert oder auch konjugiert sein. Bevorzugt sind Mischungen aus zwei oder mehr ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 26 C-Atomen. In besonders bevorzugten Fettsäuremischungen enthalten mindestens 75 Gew.-%, speziell mindestens 90 Gew.-% der Fettsäuren eine oder mehrere Doppelbindungen. Die Jodzahlen der den erfindungsgemäßen Estern zugrunde liegenden Fettsäuren bzw. Fettsäuregemische liegen bevorzugt oberhalb 50 g J/100 g, besonders bevorzugt zwischen 100 und 190 g J/100 g, insbesondere zwischen 110 und 180 g J/100 g und speziell zwischen 120 und 180 g J/100 g Fettsäure bzw. Fettsäuregemisch.

[0023] Geeignete ungesättigte Fettsäuren sind beispielsweise Öl-, Eruca-, Palmitolein-, Myristolein-, Linol-, Linolen-, Elaeosterin-, Arachidon- und/oder Ricinolsäure. Bevorzugt werden erfindungsgemäß aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnene Fettsäuremischungen bzw. -fraktionen, wie z.B. Erdnussöl-, Fisch-, Leinöl-, Palmöl-, Rapsöl-, Ricinen-, Ricinusöl-, Rüböl-, Sojaöl-, Sonnenblumenöl-, Färberdistel- und Tallölfettsäure eingesetzt, die entsprechende Jodzahlen aufweisen.

[0024] Als Bestandteil der Fettsäuremischungen ebenfalls geeignet sind Dicarbonsäuren, wie Dimerfettsäuren und Alkyl- sowie Alkenylbernsteinsäuren mit C₈-C₅₀-Alk(en)ylresten, bevorzugt mit C₈-C₄₀-, insbesondere mit C₁₂-C₂₂-Alk(en)ylresten. Die Alkylreste können linear wie auch verzweigt (oligomerisierte Alkene, Polyisobutylen) und gesättigt oder ungesättigt sein. Bevorzugt sind Anteile von bis zu 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% bezogen auf den Bestandteil A).

[0025] Daneben können die Fettsäuremischungen untergeordnete Mengen, d.h. bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10%, insbesondere weniger als 5 % und speziell weniger als 2 % gesättigter Fettsäuren wie beispielsweise Laurin-, Tridecan-, Myristin-, Pentadecan-, Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Isostearin-, Arachin- und Behensäure enthalten.

[0026] Die Fettsäuren können weiterhin 1-40 Gew.-%, speziell 1-25 Gew.-%, insbesondere 1-5 Gew.-% Harzsäuren enthalten.

Geeignete Alkohole enthalten 1 bis 5 Kohlenstoffatome. Besonders geeignete Alkohole sind Methanol und Ethanol, insbesondere Methanol.

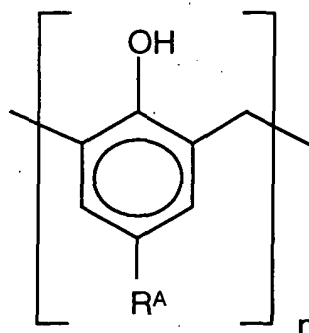
[0027] Die Ester sind aus Alkoholen und Fettsäuren in bekannter Weise durch Veresterung herstellbar. Bevorzugt ist die Umesterung natürlich vorkommender Fette und Öle mit niederen Alkoholen und insbesondere mit Methanol, wobei als Nebenprodukt Glycerin entsteht. Bevorzugt sind solche Ester, die aus einem Fettsäuregemisch herstellbar sind.

[0028] Die im erfindungsgemäßen Additiv enthaltenen Alkylphenol-Aldehyd-Harze (B) sind prinzipiell bekannt und beispielsweise im Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Thieme Verlag 1988-92, Band 4, S. 3351ff. beschrieben. Die Alkyl- oder Alkenylreste des Alkylphenols besitzen 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 Kohlenstoffatome. Sie können linear oder bevorzugt verzweigt sein, wobei die Verzweigung sekundäre wie auch tertiäre Strukturelemente enthalten kann. Bevorzugt handelt es sich um n- und iso-Hexyl, n- und iso-Octyl, n- und iso-Nonyl, n- und iso-Decyl, n- und iso-Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl sowie Tripropenyl, Tetrapropenyl, Pentapropenyl und Polyisobutenyl bis C₂₄. Das Alkylphenol-Aldehyd-Harz kann auch bis zu 20 mol-% Phenoleinheiten und/oder Alkylphenole mit kurzen Alkylketten wie z. B. Butylphenol enthalten. Für das Alkylphenol-Aldehydharz können gleiche oder verschiedene Alkylphenole verwendet werden.

[0029] Der Aldehyd im Alkylphenol-Aldehyd-Harz besitzt 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome und kann weitere funktionelle Gruppen tragen. Bevorzugt ist er ein aliphatischer Aldehyd, besonders bevorzugt ist er Formaldehyd.

[0030] Das Molekulargewicht der Alkylphenol-Aldehyd-Harze beträgt vorzugsweise 350 - 10.000, insbesondere 400 - 5000 g/mol. Bevorzugt entspricht dies einem Kondensationsgrad n von 3 bis 40, insbesondere von 4 bis 20. Voraussetzung ist hierbei, dass die Harze öllöslich sind.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei diesen Alkylphenol-Formaldehydharzen um solche, die Oligo- oder Polymere mit einer repetitiven Struktureinheit der Formel



sind, worin R^A für C₆-C₂₄-Alkyl oder -Alkenyl und n für eine Zahl von 2 bis 50 steht.

[0032] Die Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze erfolgt in bekannter Weise durch basische Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Resoltyp entstehen, oder durch saure Katalyse, wobei Kondensationsprodukte vom Novolaktyp entstehen.

[0033] Die nach beiden Arten gewonnenen Kondensate sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet. Bevorzugt ist die Kondensation in Gegenwart von sauren Katalysatoren.

[0034] Zur Herstellung der Alkylphenol-Aldehyd-Harze werden ein Alkylphenol mit 6 - 24, bevorzugt 8 - 22, insbesondere 9 - 18 C-Atomen je Alkylgruppe, oder Gemische hiervon und mindestens ein Aldehyd miteinander umgesetzt, wobei pro mol Alkylphenolverbindung etwa 0,5 - 2 mol, vorzugsweise

0,7 - 1,3 mol und insbesondere äquimolare Mengen Aldehyd eingesetzt werden.

[0035] Geeignete Alkylphenole sind insbesondere n- und iso-Hexylphenol, n- und iso-Octylphenol, n- und iso-Nonylphenol, n- und iso-Decylphenol, n- und iso-Dodecylphenol, Tetradecylphenol, Hexadecylphenol, Octadecylphenol, Eicosylphenol, Tripropenylphenol, Tetrapropenylphenol und Poly(isobutenyl)phenol bis C₂₄.

[0036] Die Alkylphenole sind vorzugsweise para-substituiert. Die Alkylphenole können einen oder mehrere Alkylreste tragen. Vorzugsweise sind sie zu höchstens 5 mol-%, insbesondere zu höchstens 20 mol-% und speziell höchstens 40 mol-% mit mehr als einer Alkylgruppe substituiert. Bevorzugt tragen höchstens 40 mol-%, insbesondere höchstens 20 mol-% der eingesetzten Alkylphenole in ortho-Position einen Alkylrest. Speziell sind die Alkylphenole in ortho-Position zur Hydroxylgruppe nicht mit tertiären Alkylgruppen substituiert.

[0037] Der Aldehyd kann ein Mono- oder Dialdehyd sein und weitere funktionelle Gruppen wie -COOH tragen. Besonders geeignete Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Glutardialdehyd und Glyoxalsäure, bevorzugt ist Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in Form von Paraformaldehyd oder in Form einer vorzugsweise 20 - 40 gew.-%igen wässrigen Formalinlösung eingesetzt werden. Es können auch entsprechende Mengen an Trioxan verwendet werden.

[0038] Die Umsetzung von Alkylphenol und Aldehyd erfolgt üblicherweise in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden oder Alkylaminen, oder von sauren Katalysatoren, beispielsweise anorganischen oder organischen Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure; Phosphorsäure, Sulfonsäure, Sulfamidosauren oder Halogenessigsäuren. Die Kondensation wird bevorzugt lösemittelfrei bei 90 bis 200°C, bevorzugt bei 100 bis 160°C durchgeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Umsetzung in Gegenwart eines mit Wasser ein Azeotrop bildenden organischen Lösungsmittels, beispielsweise Toluol, Xylol, höheren Aromaten oder Gemischen hiervon. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 90 bis 200°C, bevorzugt 100 - 160°C erhitzt, wobei das entstehende Reaktionswasser während der Umsetzung durch azeotrope Destillation entfernt wird. Lösungsmittel, die unter den Bedingungen der Kondensation keine Protonen abspalten, können nach der Kondensationsreaktion in den Produkten bleiben. Die Harze können direkt oder nach Neutralisation des Katalysators eingesetzt werden, gegebenenfalls nach weiterer Verdünnung der Lösung mit aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen, z.B. Benzinfractionen, Kerosin, Decan, Pentadecan, Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder Lösungsmitteln wie ®Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol, ®ISOPAR- und ®Shellsol D-Typen.

[0039] Die Gewichtsanteile der Bestandteile A) und B) in den erfindungsgemäßen Additiven können je nach Anwendungsfall in weiten Grenzen variieren. Sie liegen vorzugsweise zwischen 10 und 99,999 Gew.-% A) zu 90 bis 0,001 Gew.-% B), insbesondere zwischen 20 und 99,995 Gew.-% A) zu 80 bis 0,005 Gew.-% B). Dabei werden zur Stabilisierung der Fettsäureester bevorzugt kleinere Anteile der Komponenten B von 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 10 Gew.-% B) eingesetzt, wogegen zur Optimierung der Schmierfähigkeit größere Anteile B von beispielsweise 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-% und insbesondere 15 bis 75 Gew.-% eingesetzt werden.

[0040] Überraschenderweise wurde ebenfalls gefunden, dass eine weitere Steigerung der Wirksamkeit als Lubricity-Additiv erzielt wird, wenn die erfindungsgemäßen Mischungen zusammen mit stickstoffhaltigen Paraffindispersatoren eingesetzt werden. Paraffindispersatoren sind Additive, die bei Abkühlung des Öls die Größe der ausfallenden Paraffinkristalle reduzieren und darüber hinaus bewirken, dass die Paraffinpartikel sich nicht absetzen, sondern kolloidal mit deutlich reduziertem Sedimentationsbestreben, dispergiert bleiben.

[0041] Bei den Paraffindispersatoren handelt es sich vorzugsweise um niedermolekulare oder polymere, öllösliche Verbindungen mit ionischen oder polaren Gruppen wie z.B. Aminsalze, Imide und/oder Amide. Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren enthalten Umsetzungsprodukte sekundärer Fettamine mit 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere Dicocosfettamin, Ditalgfettamin und Distearylamin. Besonders bewährt haben sich Paraffindispersatoren, die durch Reaktion aliphatischer oder aromatischer Amine, vorzugsweise langkettiger aliphatischer Amine, mit aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Tri- oder Tetracarbonsäuren oder deren Anhydriden erhalten werden (vgl. US 4 211 534). Andere Paraffindispersatoren sind Copolymere des Maleinsäureanhydrids und α,β -ungesättigter Verbindungen, die gegebenenfalls mit primären Monoalkylaminen und/oder aliphatischen Alkoholen umgesetzt werden können (vgl. EP-A-0 154 177), die Umsetzungsprodukte von Alkenylspirobis-lactonen mit Aminen (vgl. EP-A-0 413 279 B1) und nach EP-A-0 606 055 A2 Umsetzungsprodukte von Terpolymeren auf Basis α,β -ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, α,β -ungesättigter Verbindungen und Polyoxylalkylenether niederer ungesättigter Alkohole.

Besonders bevorzugte Paraffindispersatoren werden durch Reaktion von Verbindungen, die eine Acylgruppe enthalten, mit einem Amin hergestellt. Bei diesem Amin handelt es sich um eine Verbindung der Formel $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$, worin R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sein können, und wenigstens eine dieser Gruppen für $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{36}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_8\text{-C}_{36}$ -Alkenyl, insbesondere $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkyl, $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkenyl oder Cyclohexyl steht, und die übrigen Gruppen entweder Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{36}$ -Alkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{36}$ -Alkenyl, Cyclohexyl, oder eine Gruppe der Formeln $-(\text{A-O})_x\text{-E}$ oder $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$ bedeuten, worin A für eine Ethylen- oder Propylengruppe steht, x eine Zahl von 1 bis 50, E = H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl oder $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ -Aryl, und n 2, 3 oder 4 bedeuten, und Y und Z unabhängig voneinander H, $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -Alkyl oder $-(\text{A-O})_x$ bedeuten. Unter Acylgruppe wird hier eine funktionelle Gruppe folgender Formel verstanden:



[0042] Die Paraffindispersatoren können den erfindungsgemäßen Additiven beigemischt oder separat dem zu additivierenden Mitteldestillat zugesetzt werden. Das Mengenverhältnis zwischen Paraffindispersatoren und den erfindungsgemäßen Additiven liegt zwischen 5:1 und 1:5 und bevorzugt zwischen 3:1 und 1:3.

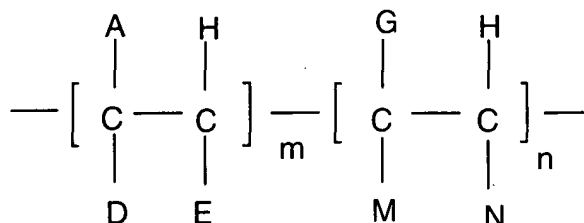
[0043] Zur Herstellung von Additivpaketen für spezielle Problemlösungen können die erfindungsgemäßen Additive auch zusammen mit einem oder mehreren öllöslichen Co-Additiven eingesetzt werden, die für sich allein die Schmier-

wirkung und/oder die Kaltfließigenschaften von Rohölen, Schmierölen oder Brennstoffölen verbessern. Beispiele solcher Co-Additive sind Vinylacetat enthaltende Copolymerisate oder Terpolymerisate des Ethylens, Kammppolymere sowie öllösliche Amphiphile.

[0044] So haben sich Mischungen der erfindungsgemäßen Additive mit Copolymerisaten hervorragend bewährt, die 10 bis 40 Gew.-% Vinylacetat und 60 bis 90 Gew.-% Ethylen enthalten. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung setzt man die erfindungsgemäßen Additive in Mischung mit Ethylen/Vinylacetat/Vinyl-2-ethylhexanoat-Terpolymeren, Ethylen/Vinylacetat/ Neononansäurevinylester-Terpolymeren und/oder Ethylen-Vinylacetat/ Neodecansäurevinylester-Terpolymeren zur gleichzeitigen Verbesserung der Fließfähigkeit und Schmierwirkung von Mineralölen oder Mineralöledestillaten ein. Die Terpolymerisate der 2-Ethylhexansäurevinylester, Neononansäurevinylester bzw. der Neodecansäurevinylester enthalten außer Ethylen 10 bis 35 Gew.-% Vinylacetat und 1 bis 25 Gew.-% des jeweiligen langkettigen Vinylesters. Weitere bevorzugte Copolymere enthalten neben Ethylen und 10 bis 35 Gew.-% Vinylestern noch 0,5 bis 20 Gew.-% Olefin mit 3 bis 10 C-Atomen wie z. B. Isobutylen, Diisobutylen, 4-Methylpenten oder Norbornen.

[0045] Schließlich werden in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäßen Additive zusammen mit Kammppolymeren verwendet. Hierunter versteht man Polymere, bei denen Kohlenwasserstoffreste mit mindestens 8, insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatomen an einem Polymerrückgrat gebunden sind. Vorzugsweise handelt es sich um Homopolymere, deren Alkylseitenketten mindestens 8 und insbesondere mindestens 10 Kohlenstoffatome enthalten. Bei Copolymeren weisen mindestens 20 %, bevorzugt mindestens 30 % der Monomeren Seitenketten auf (vgl. Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A. Platé and V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 ff). Beispiele für geeignete Kammppolymere sind z.B. Fumarat/Vinylacetat-Copolymere (vgl. EP 0 153 176 A1), Copolymere aus einem C₆-C₂₄-a-Olefin und einem N-C₆-C₂₂-Alkylmaleinsäureimid (vgl. EP-A-0 320 766), ferner veresterte Olefin/Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Polymere und Copolymere von α-Olefinen und veresterte Copolymere von Styrol und Maleinsäureanhydrid.

[0046] Kammppolymere können beispielsweise durch die Formel



beschrieben werden. Darin bedeuten

- A R', COOR', OCOR', R"-COOR' oder OR';
 D H, CH₃, A oder R;
 E H oder A;
 G H, R", R"-COOR', einen Arylrest oder einen heterocyclischen Rest;
 M H, COOR", OCOR", OR" oder COOH;
 N H, R", COOR", OCOR, COOH oder einen Arylrest;
 R' eine Kohlenwasserstoffkette mit 8-150 Kohlenstoffatomen;
 R" eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;
 m eine Zahl zwischen 0,4 und 1,0; und
 n eine Zahl zwischen 0 und 0,6.

[0047] Das Mischungsverhältnis (in Gewichtsteilen) der erfindungsgemäßen Additive mit Ethylencopolymeren bzw. Kammpolymeren beträgt jeweils 1:10 bis 20:1, vorzugsweise 1:1 bis 10:1.

[0048] Die erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten sind insbesondere zur Verwendung als Brennstofföl in Dieselmotoren geeignet.

[0049] Die erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten werden Ölen als Additive in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% und speziell 0,02 bis 2 Gew.-% zugesetzt. Dabei können sie als solche oder auch gelöst in Lösemitteln, wie z.B. aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie z.B. Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Decan, Pentadecan, Benzinfraktionen, Diesel, Kerosin oder kommerziellen Lösemittelgemischen wie Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exsol-, ®Isopar- und ®Shellsol D-Typen, sowie polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen, Glykolen und Estern eingesetzt werden. Bevorzugt

enthalten die erfindungsgemäßen Additive bis zu 70 %, speziell 5 - 60 %, insbesondere 10 - 40 Gew.-% Lösemittel. Besonders bevorzugt werden sie ohne Zugabe weiterer Lösemittel eingesetzt.

[0050] Die erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten können bei erhöhter Temperatur über längere Zeit ohne Alterungseffekte gelagert werden, ohne dass es zu Alterungserscheinungen wie Verharzung und der Bildung unlöslicher Strukturen oder Ablagerungen in Lagerbehältern und/oder Motorteilen kommt. Darüber hinaus verbessern sie die Oxidationsstabilität der mit ihnen additvierten Öle. Dies ist insbesondere bei Ölen, die größere Anteile von Ölen aus Crackprozessen enthalten, von Vorteil.

Des weiteren zeigen sie eine den Einzelkomponenten überlegene Verbesserung der Lubricity von Mitteldestillaten. Damit kann die für die Einstellung der Spezifikation erforderliche Dosierate abgesenkt werden.

[0051] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten ist ihre gegenüber den gemäß dem Stand der Technik als Lubricity-Additive eingesetzten Fettsäureestern abgesenkte Kristallisationstemperatur. So können sie auch bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 0°C bis -20°C und teilweise auch niedriger problemlos eingesetzt werden.

[0052] Die erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten sind als Additive für die Verwendung in Mitteldestillaten besonders gut geeignet. Als Mitteldestillate bezeichnet man insbesondere solche Mineralöle, die durch Destillation von Rohöl gewonnen werden und im Bereich von 120 bis 450°C siedend, beispielsweise Kerosin, Jet-Fuel, Diesel und Heizöl. Die Öle können auch Alkohole wie Methanol und/oder Ethanol enthalten oder aus diesen bestehen. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Additive in solchen Mitteldestillaten verwendet, die weniger als 350 ppm Schwefel, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel und in speziellen Fällen weniger als 50 ppm bzw. weniger als 10 ppm Schwefel enthalten. Es handelt sich dabei im allgemeinen um solche Mitteldestillate, die einer hydrierenden Raffination unterworfen wurden, und die daher nur geringe Anteile an polyaromatischen und polaren Verbindungen enthalten, die ihnen eine natürliche Schmierwirkung verleihen. Die erfindungsgemäßen Additive werden weiterhin vorzugsweise in solchen Mitteldestillaten verwendet, die 95 %-Destillationspunkte unter 370°C, insbesondere 350°C und in Spezialfällen unter 330°C aufweisen. Des gleichen sind die erfindungsgemäßen Additive für die Verwendung in synthetischen Kraftstoffen mit ebenfalls geringer Schmierfähigkeit, wie sie z. B. im Fischer-Tropsch-Prozeß hergestellt werden können, geeignet. Die in ihrer Schmierfähigkeit verbesserten Öle besitzen einen im HFRR-Test gemessenen Wear Scar Diameter von bevorzugt weniger als 460 µm, speziell weniger als 450 µm. Die erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten können auch als Komponenten in Schmierölen eingesetzt werden.

[0053] Die öligen Flüssigkeiten können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit Stockpunktniedrigern, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamminhibitoren, Dehazern, Leitfähigkeitsverbesserern, Lubricity-Additiven, und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points. Des weiteren werden sie erfolgreich zusammen mit Additivpaketen eingesetzt, die u.a. bekannte aschefreie Dispergieradditive, Detergenzien, Entschäumer, Antioxidantien, Dehazer, Demulgatoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0054] Die Vorteile der erfindungsgemäßen öligen Flüssigkeiten werden durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

[0055] Im folgenden werden die eingesetzten Bestandteile der öligen Flüssigkeiten charakterisiert.

[0056] Jodzahlen werden nach Kaufmann bestimmt. Dazu wird die Probe mit einer definierten Menge einer methanolischen Bromlösung versetzt, wobei sich eine dem Gehalt an Doppelbindungen äquivalente Menge Brom anlagert. Der Überschuss an Brom wird mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Tabelle 1:

Charakterisierung der eingesetzten Fettsäureester		
Beispiel	Chemische Bezeichnung	Jodzahl [gJ/100g]
A1	Rapsölsäuremethylester enthaltend als Hauptkomponenten 45 % Ölsäure, 39 % Linolsäure, 4,5 % Linolensäure	123
A2	Sojaölmethylester enthaltend als Hauptkomponenten 25 % Ölsäure, 51 % Linolsäure, 7 % Linolensäure	134
A3	Talgfetsäuremethylester enthaltend als Hauptkomponenten, 65 % Ölsäure, 18 % Linolsäure	102

Tabelle 2:

Charakterisierung der eingesetzten Alkylphenolharze	
B1	C ₂₀ -C ₂₄ -Alkylphenolformaldehydharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von C ₂₀ -C ₂₄ -Alkylphenol mit 35 mol-% Di-(C ₂₀ -C ₂₄ -Alkyl)phenol, mit Formaldehyd, Mw 2500 g/mol; 50 %ig in Solvent Naphtha
B2	Dodecylphenolformaldehydharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von Dodecylphenol mit 1,3 mol-% Didodecylphenol, mit Formaldehyd, Mw 2200 g/mol; 50 %ig in Solvent Naphtha
B3	Nonylphenolformaldehydharz, hergestellt durch Kondensation einer Mischung von Nonylphenol mit 0,5 mol-% Dinonylphenol, mit Formaldehyd, Mw 2000 g/mol; 50 %ig in Solvent Naphtha

Oxidationsstabilität der Additive

[0057] In einen 500 ml Erlenmeyerkolben werden 10 g des zu überprüfenden Fettsäuregemischs und die Tabelle 3 angegebene Menge Harz eingewogen. Der Kolben wird drei Tage bei einer Temperatur von 90°C im Trockenschrank gelagert, wobei täglich die über dem Additiv stehende Atmosphäre durch Überleiten eines Luftstroms ausgetauscht wird.

[0058] Nach der Konditionierung lässt man die Mischung eine Stunde bei Raumtemperatur abkühlen. Anschließend wird mit 500 ml Dieseldieselkraftstoff (Testöl 1) versetzt und gut durchmischt. Nach zwei Stunden Standzeit wird die Mischung visuell auf eventuelle Ausscheidungen, Trübungen, unlösliche Anteile, u.s.w. beurteilt, die Hinweise auf oxidative Veränderungen geben (visuelle Beurteilung). Sodann wird über ein 0,8 µm Filter bei einer Druckdifferenz von 800 mbar filtriert. Die Gesamtmenge muss innerhalb von 2 Minuten filtrierbar sein, ansonsten wird das nach 2 Minuten filtrierte Volumen notiert.

Tabelle 3:

Oxidationsstabilität				
Beispiel	A	B	visuelle Beurteilung	Filtration
1 (Vgl.)	—	—	klar	34 s
2 (Vgl.)	10 g A1	—	trüb + unlösliches Harz	120 s / 210 ml
3 (Vgl.)	10 g A2	—	trüb + unlösliches Harz	120 s / 330 ml
4 (Vgl.)	10 g A3	—	trüb + unlösliches Harz	120 s / 470 ml
5	10 g A1	0,5 g B3	homogen trüb	79 s
6	10 g A1	1 g B3	fast klar	52 s
7	10 g A1	2g B3	klar	46 s
8	10 g A1	0,5 g B1	klar	45 s
9	10 g A1	2 g B1	klar	43 s
10	10 g A1	1 g B2	klar	47 s
11	10 g A1	2g B2	klar	43 s
12	10 g A2	1g B1	klar	39 s
13	10 g A2	1g B3	klar	37 s
14	10 g A2	0,1 g B3	klar	42 s
15	10 g A3	1 g B3	klar	40 s
n.a. = nicht anwendbar, da nicht vollständig löslich				

Schmierwirkung in Mitteldestillaten

[0059] Die Schmierwirkung der Additive wurde mittels eines HFRR-Geräts der Firma PCS Instruments an additivierten Ölen bei 60°C geprüft. Der High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR) ist beschrieben in D. Wei, H. Spikes,

EP 1 380 633 A1

Wear, Vol. 111, No. 2, p. 217, 1986. Die Ergebnisse sind als Reibungskoeffizient und Wear Scar (WS 1.4) angegeben. Ein niedriger Wear Scar und ein niedriger Reibungskoeffizient (Friction) zeigen eine gute Schmierwirkung. Wear Scar-Werte von weniger als 460 μm werden als Indiz für eine ausreichende Schmierwirkung angesehen, wobei in der Praxis jedoch Werte von weniger als 400 μm angestrebt werden. Die Dosieraten in Tabelle 6 beziehen sich auf die Menge an dosiertem Wirkstoff.

Tabelle 4:

Charakterisierung der eingesetzten Testöle		
	Testöl 1	Testöl 2
Destillation		
IBP [°C]	171	164
20% [°C]	218	214
90% [°C]	323	342
FBP [°C]	352	367
Cloud Point [°C]	-8,2	-7,7
CFPP [°C]	-12	-13
Dichte @ 15°C [g/cm ³]	0,8262	0,8293
Schwefel [ppm]	15	195

Tabelle 5:

Charakterisierung der eingesetzten polaren stickstoffhaltigen Verbindungen	
C1	Umsetzungsprodukt eines Dodeceny-Spirobisactons mit einer Mischung aus primärem und sekundärem Talgfettamin, 60 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0413279)
C2	Umsetzungsprodukt eines Terpolymers aus einem C14/16- α -Olefin, Maleinsäureanhydrid und Allylpolyglykol mit 2 Äquivalenten Ditalgfettamin, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0606055)
C3	Umsetzungsprodukt aus Phthalsäureanhydrid und 2 Äquivalenten Di(hydriertem Talgfett)amin, 50 %ig in Solvent Naphtha (hergestellt gemäß EP-A-0061894)
C4	Umsetzungsprodukt aus Ethylendiamintetraessigsäure mit 4 Äquivalenten Ditalgfettamin zum Amid-Ammoniumsalz (hergestellt gemäß EP-A-0398101)

Tabelle 6:

Wear Scar in Testöl 1					
Beispiel	Dosierate A	Dosierate B	Dosierate C	Wear Scar	Friction
16 (Vgl.)	—	—	—	575	0,329
17	0,2 % A1	—	—	537	0,260
18	0,5 % A1	—	—	498	0,205
19	0,75 % A1	—	—	423	0,180
20	1,0 % A1	—	—	373	0,171
21 (Vgl.)	—	0,025 % B1	—	555	0,312
22 (Vgl.)	—	0,05 % B1	—	467	0,201
23	0,5 % A1	0,05 % B1	—	387	0,178
24	0,4 % A1	0,02 % B1	—	448	0,195

Tabelle 6: (fortgesetzt)

Wear Scar in Testöl 1					
Beispiel	Dosierate A	Dosierate B	Dosierate C	Wear Scar	Friction
25	0,3 % A1	0,03 % B1	—	408	0,178
26 (Vgl.)	—	0,05 % B3	—	565	0,320
27 (Vgl.)	—	0,1 % B3	—	510	0,243
28	0,5 % A1	0,05 % B3	—	382	0,180
29	0,5 % A1	0,1 % B3	—	303	0,174
30	0,3 % A1	0,075 % B3	—	432	0,181
31	0,3 % A2	—	—	523	0,248
32	0,3 % A2	0,03 % B1	—	376	0,182
33	0,3 % A2	0,03 % B2	—	391	0,185
34	0,25 % A2	0,02 % B1	0,01 % C1	371	0,178
35	0,25 % A2	0,02 % B1	0,01 % C2	343	0,176
36	0,25 % A2	0,02 % B1	0,01 % C3	365	0,177
37	0,25 % A2	0,02 % B1	0,01 % C4	358	0,178

Tabelle 7:

Wear Scar in Testöl 2					
Beispiel	Dosierate A	Dosierate B	Dosierate C	Wear Scar	Friction
38 (Vgl.)	—	—	—	540	0,266
39 (Vgl.)	0,2 % A2	—	—	502	0,240
40 (Vgl.)	0,4 % A2	—	—	435	0,207
41 (Vgl.)	0,6 % A2	—	—	386	0,177
42 (Vgl.)	—	200 ppm B2	—	535	0,255
43 (Vgl.)	—	400 ppm B2	—	502	0,235
44	0,5 % A2	200 ppm B2	—	275	0,166
45	0,4 % A2	300 ppm B2	—	375	0,174
46	0,3 % A2	150 ppm B2	100 ppm C1	398	0,187
47	0,25 % A2	150 ppm B2	100 ppm C2	403	0,188

Patentansprüche

1. Ölige Flüssigkeiten, enthaltend

A) mindestens einen Ester aus Fettsäuren, deren Kohlenstoffkettenlängen zwischen 8 und 30 Kohlenstoffatomen liegen, und einem einwertigen C₁-C₅-Alkohol, wobei mindestens 50% der Fettsäurereste mindestens eine Doppelbindung enthalten, und

B) mindestens ein Alkylphenol-Aldehydharz, erhältlich durch die Kondensation von

- (i) mindestens einem Alkylphenol mit mindestens einem C₆-C₂₄-Alkyl oder C₆-C₂₄-Alkenylrest und
- (ii) mindestens einem Aldehyd oder Keton,

EP 1 380 633 A1

wobei der Kondensationsgrad zwischen 2 und 50 Alkylphenoleinheiten beträgt.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin die Jodzahl des Bestandteils A) mehr als 50 g I/100 g Ester beträgt.

3. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, worin die Fettsäuren, die Bestandteil der Komponente A) sind, 10 bis 26 C-Atome enthalten.

4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Fettsäureester A) mindestens 75 Gew.-% Fettsäuren mit einer oder mehreren Doppelbindungen enthalten.

5. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Fettsäuremischungen eine oder mehrere Dicarbonsäuren enthalten.

6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die Alkohole, von denen Bestandteil A) sich ableitet, Methanol oder Ethanol sind.

7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin Bestandteil A) aus Fettsäuremischungen abgeleitet ist, die bis zu 20 Gew.-% gesättigte Fettsäuren enthalten.

8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, die weiterhin mindestens einen stickstoffhaltigen Paraffindispersgator enthält.

9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, die weiterhin mindestens ein Ethylen-Copolymer enthält.

10. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, die weiterhin mindestens ein Kammpolymer enthält.

11. Brennstofföle mit maximal 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt, enthaltend eine Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl.

12. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Brennstofföl, zur Verbesserung der Schmierwirkung von Brennstoffölen mit höchstens 0,035 Gew.-% Schwefelgehalt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 01 3092

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 01 38461 A (TRAINOR MARTIN JOHN ; ASS OCTEL (GB); KRUPA CATHERINE CRAIG (US); DANI) 31. Mai 2001 (2001-05-31) * Seite 10, Zeile 13 - Zeile 18; Ansprüche 2,8,30,31 *	1-4,6-10	C10L1/14 C10L10/04 C10M169/04 C10M105/08
D,X	WO 99 61562 A (INFINEUM UK LTD ; INFINEUM USA LP (US)) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) * Seite 34, Zeile 23 - Seite 36, Zeile 13; Ansprüche 1-8,16,23-25 * * Seite 38, Zeile 17 - Zeile 19 *	1-4,6-10	
X	WO 01 79397 A (INFINEUM INTERNAT LTD ; FAVA CARLO (GB); JACKSON GRAHAM (GB)) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) * Seite 20, Zeile 16 - Zeile 22; Ansprüche 1-4,8 * * Seite 30, Zeile 1 - Zeile 3 * * Seite 33, Zeile 10 *	1-4,6-10	
A	EP 1 116 780 A (CLARIANT GMBH) 18. Juli 2001 (2001-07-18) * Ansprüche 1,2,4,9-11 *	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C10L C10M
A	US 4 769 178 A (KENMOCHI KAZUHITO ET AL) 6. September 1988 (1988-09-06) * Ansprüche 1,2,4,7 *	1-4,6,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	31. Oktober 2003	de La Morinerie, B	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 03 01 3092

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-10-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0138461 A	31-05-2001	AU 1290501 A	04-06-2001
		CA 2387329 A1	31-05-2001
		WO 0138461 A1	31-05-2001
		JP 2001192681 A	17-07-2001
WO 9961562 A	02-12-1999	AU 4143199 A	13-12-1999
		CA 2332868 A1	02-12-1999
		DE 69903545 D1	21-11-2002
		DE 69903545 T2	14-08-2003
		WO 9961562 A1	02-12-1999
		EP 1088045 A1	04-04-2001
		JP 2002516382 T	04-06-2002
		US 6232277 B1	15-05-2001
WO 0179397 A	25-10-2001	AU 5832901 A	30-10-2001
		CA 2403793 A1	25-10-2001
		WO 0179397 A2	25-10-2001
		EP 1274820 A2	15-01-2003
EP 1116780 A	18-07-2001	DE 10000650 A1	19-07-2001
		DE 10048682 A1	11-04-2002
		CA 2331028 A1	11-07-2001
		EP 1116780 A1	18-07-2001
		JP 2001247882 A	14-09-2001
		US 2002002793 A1	10-01-2002
US 4769178 A	06-09-1988	JP 1632707 C	26-12-1991
		JP 2062159 B	25-12-1990
		JP 61213296 A	22-09-1986
		CN 86101764 A ,B	01-10-1986
		DE 3609039 A1	25-09-1986
		ES 8802072 A1	01-06-1988
		FR 2579220 A1	26-09-1986
		GB 2173211 A ,B	08-10-1986
		KR 9310531 B1	25-10-1993

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82