

(19)



(11)

EP 1 923 453 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.05.2008 Patentblatt 2008/21

(51) Int Cl.:
C10L 1/14 ^(2006.01) **C10L 1/19** ^(2006.01)
C10L 10/18 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06023794.8**

(22) Anmeldetag: **16.11.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **Cognis IP Management GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Schörken, Dr. Ulrich
40591 Düsseldorf (DE)**

• **Meyer, Carolin
40589 Düsseldorf (DE)**
• **Hof, Dr. Matthias
47249 Düsseldorf (DE)**

(74) Vertreter: **Reinhardt, Jürgen
Cognis GmbH
Postfach 13 01 64
40551 Düsseldorf (DE)**

(54) **Additive und ihre Verwendung als Löslichkeitsverbesserer in Treibstoffen**

(57) Vorgeschlagen wird die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend Alkylester mit einem Alkylrest enthaltend 1 bis 8 Kohlenstoffatome und Partialglyceride die einen Glyceringehalt an freien Glycerin von maximal 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der

Zusammensetzung hat zur Verbesserung der Löslichkeit von Wasser und/oder Alkoholen in Treibstoffzusammensetzungen.

EP 1 923 453 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Treibstoffadditive. Sie betrifft Zusammensetzungen enthaltend Fettsäureester und Partialglyceride sowie deren Verwendung als Lösungsvermittler in für ethanolhaltige Treibstoffzusammensetzungen, speziell Dieseltreibstoff.

[0002] In Treibstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis, also z.B. Gasölen, Heizölen, Benzin, Diesel, Kerosin etc., werden zahlreiche Additive eingesetzt. So sind neben Zusätzen zum Korrosionsschutz und zur Schmierfähigkeit auch Fließverbesserer oder Verbindungen bekannt, die die Emissionswerte von Gasen wie CO, CO₂ oder NO_x verbessern. Durch den Zusatz an Ethanol zu Diesel kann der Gehalt an CO, NO_x und Feinstaub gesenkt werden. Das Problem bei der Zumischung von Ethanol zu Diesel liegt in der begrenzten Löslichkeit von Ethanol in Diesel. Das größte Problem ist die sehr schlechte Löslichkeit von Wasser bzw. wasserhaltigem Ethanol in Diesel. Es kommt schon bei Spuren von Wasser in Ethanol-Diesel Mischungen zu einer Entmischung und Phasentrennung. Da Diesel stark hygroskopisch ist und zum Teil Spuren von Wasser in den Tanks sind, kann es hier besonders leicht zu einer unerwünschten Entmischung kommen.

[0003] Nun sind Additive, welche die Lösung von Wasser in Treibstoff ermöglichen und einer Phasentrennung entgegenwirken im Prinzip bekannt. Aus der WO 98/17745 ist ein Mittel konkret bekannt, welches 25 Vol.-% eines Diethanolamids, 50 Vol.-% eines ethoxylierten Alkohols und 25 Vol.-% einer mit 7 Mol ethoxylierter C-14-Fettsäure enthält. Dieses Additiv dient dazu, die Löslichkeit von Ethanol in Diesel zu verbessern, was z.B. dazu führt, dass die Emissionen an CO₂ und CO und NO_x bei der Verbrennung des additivierten Treibstoffs verringert werden. In der WO 02/38709 werden Treibstoffzusammensetzungen beschrieben, die frei von Alkanolamiden sind und bestimmte ausgewählte Additive enthalten, die ausgewählt sind aus ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkoholen oder Estern oder aus Polyole bzw. ihre Fettsäureester.

Nach wie vor besteht aber der Bedarf, durch Verwendung möglichst einfacher, preiswerter Additive eine Lösung von Ethanol in Treibstoff, vorzugsweise in Diesel zu erzielen. Ein weiteres Ziel bleibt ebenfalls, eine spürbare Reduktion an gasförmigen Reaktionsprodukten, insbesondere NO_x und CO bzw. CO₂ zu erzielen bzw. vorhandene Additive in ihrer Wirksamkeit zu verbessern.

[0004] Die Aufgabe der vorliegend beschriebenen Erfindung hat nun darin bestanden, die bei der Zumischung von Ethanol zu Treibstoffen auftretende Phasentrennung oder Entmischung durch den Wassergehalt wirksam zu verhindern. Die Additive sollen auch geeignet sein in Treibstoffen gemäß der oben zitierten Direktive der EU zu Bio-Treibstoff Anwendung zu finden.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend (a) Alkylester mit einem Alkylrest enthaltend 1 bis 8 Kohlenstoffatome und (b) Partialglyceride, die einen Glyceringehalt an freiem Glycerin von maximal 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung haben, als Additiv zur Verbesserung der Löslichkeit von Wasser und/oder Alkoholen in Treibstoffzusammensetzungen.

Diese Additive haben also eine Lösungsmittelnde Wirkung zwischen nicht-wässrigen bei Raumtemperatur (= 21 °C) flüssigen Kohlenwasserstoffen und polaren Flüssigkeiten wie Alkoholen und insbesondere Wasser.

[0006] Unter Treibstoffzusammensetzungen werden im Rahmen dieser Anmeldung alle energieliefernden Betriebsstoffe, deren freie Verbrennungsenergie in mechanische Arbeit umgesetzt wird, verstanden. Die Treibstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserunlöslich und nicht ohne Hilfsmittel mit Wasser mischbar.

Dazu zählen alle Arten von bei Raumtemperatur und Normaldruck flüssigen Motor- und Flugkraftstoffe. Motorkraftstoffe, z.B. für PKW- oder LKW-Motoren, enthalten in der Regel Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzin- oder höher siedende Erdölfraktionen. Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Treibstoffzusammensetzungen um Dieselloil. Dies schließt sowohl die Verwendung im Straßenbereich wie zum Beispiel als Diesel für Motoren als auch Verwendung außerhalb des Straßenbereichs ein wie zum Beispiel Heizöl, Traktorenöl, Diesel für mobile Dieselmotoren, marine Bunkeröle oder ähnliches.

Dieseltreibstoffe werden aus Gasöl durch Cracken oder aus Teeren, die bei der Schwelung von Braun- oder Steinkohle gewonnen werden, erhalten. Dieseltreibstoffe sind schwer entflammable Gemische von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die als Kraftstoffe für Gleichdruck- oder Brennermotoren (Dieselmotoren) verwendet werden und überwiegend aus Paraffinen mit Beimengungen von Olefinen, Naphthenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen. Ihre Zusammensetzung ist uneinheitlich und hängt besonders von der Herstellungsmethode ab. Übliche Produkte haben eine Dichte zwischen 0,83 und 0,88 g/cm³, einen Siedepunkt zwischen 170 und 360 °C und Flammpunkte zwischen 70 und 100 °C. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Additive in solchen Diesel-Treibstoffen, die gemäß der Europäischen Direktive 2003/30/EC so genannte Biotreibstoffe enthalten. Das Europäische Parlament hat mit der Direktive 2003/30/EC Artikel 3.1 (b), erlassen; dass alle Dieseltreibstoffe ab dem 31.12.2005 2% Bio-Treibstoff enthalten. Dieser Anteil soll bis zum 31.12.2010 auf 5,75 % steigen. Welcher Biotreibstoff zugemischt wird, bleibt den Herstellern überlassen. In dieser Direktive wird Bio-Treibstoff in Artikel 2.2 wie folgt definiert: Bio-Ethanol, Rapsölmethylester (RSME), Biogas, Biomethanol, Biodimethylether, Biowasserstoff, synthetische Biotreibstoffe und rein pflanzliche Öle.

[0007] Die erfindungsgemäß verwendeten Zusammensetzungen sind als Solche bereits bekannt.

Verwiesen wird auf die WO 2006/077023 A2 der Anmelderin, in der die Additive umfassend beschrieben werden. Nicht beschrieben wird dort aber die spezifische Nutzung als Lösungsvermittler, die Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist.

[0008] Bevorzugt werden zur Lösungsvermittlung nun solche Zusammensetzungen verwendet, die einen maximalen Glyceringehalt von 1,3 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1,0 Gew.-% aufweisen, wobei Mengenangaben durch eine Auswertung über Flächenprozent bei der GC-Analytik erfolgt und die Werte für Glycerin aufgrund der starken Absorption kalibriert werden müssen. Besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen die frei von Glycerin sind.

[0009] In einer besonderen Ausführungsform enthält die Zusammensetzung als Alkylester Methyl- und/oder Ethylester. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft eine Zusammensetzung gemäß der obigen Beschreibung mit einem Partialglyceridgehalt von mindestens 10 Gew.-%, und/oder ein Triglyceridgehalt von maximal 5 Gew.-% und/oder eine Säurezahl von maximal 5 bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung. Bevorzugt ist dabei ein Monoglyceridgehalt von mindestens 25 Gew.-%.

[0010] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung Methyl- und/oder Ethylester, Monoglyceride und Diglycerid und zwar vorzugsweise in Mengenverhältnissen von:

Methyl- und/oder Ethylester	30-70 Gew.-%,	bevorzugt 55-60 Gew.-%
Monoglycerid	10-35 Gew.-%,	bevorzugt 25-33 Gew.-%
Diglycerid	1-30 Gew.-%,	bevorzugt 1-20 Gew.-%

[0011] Die Auswertung der prozentualen Gewichtsanteile erfolgt hierbei in an sich üblicher Weise durch die Flächenprozentage bei der GC-Analyse. Die Angaben

[0012] Eine weitere Ausführungsform betrifft Zusammensetzungen bei denen sowohl die Alkylester (a), und die Partialglyceride (b) Fettsäureester darstellen aus gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit einem Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen.

Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung sind hierbei solche Fettsäureester, die aus Pflanzenölen gewonnen werden können wie beispielsweise Linoleat, Oleat, Palmitat, Stearat und/oder Pelargonat. Ungesättigte Vertreter sind beispielsweise Laurolein-, Myristolein-, Palmitolein-, Petroselaidin-, Öl-, Elaidin-, Ricinol-, Linol-, Linolaidin-, Linolen-, Gadolein-, Arachidon und Erucasäureester. Auch Mischungen der Methylester und/oder Ethylester dieser Säuren sind geeignet. Die Ester auf Basis von ungesättigten Fettsäuren können dabei besonders bevorzugt sein.

[0013] Bevorzugte Öle zur Gewinnung der Fettsäureester sind Sonnenblumenöl, Rapsöl, Distelöl, Sojaöl, Leinöl, Erdnussöl, Talge, Olivenöl, Rizinusöl, Palmöl, Palmölfractionen wie Palm-Olein oder Palm-Stearin, Yatrophaöl, Kokosöl oder Palmkernöl. Besonders bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, die in der Alkylester- wie in der Glyceridkomponente auf Rapsölfettsäuren basieren.

[0014] Erdnussöl enthält durchschnittlich (bezogen auf Fettsäure) 54 Gew.-% Ölsäure, 24 Gew.-% Linolsäure, 1 Gew.-% Linolensäure, 1 Gew.-% Arachinsäure, 10 Gew.-% Palmitinsäure, sowie 4 Gew.-% Stearinsäure. Der Schmelzpunkt beträgt 2 bis 3 °C. Leinöl enthält typischerweise 5 Gew.-% Palmitin-, 4 Gew.-% Stearin-, 22 Gew.-% Öl-, 17 Gew.-% Linol- und 52 Gew.-% Linolensäure. Die Iodzahl liegt im Bereich von 155 bis 205, Die Verseifungszahl ist 188 bis 196 und der Schmelzpunkt liegt bei etwa - 20 °C. Olivenöl enthält überwiegend Ölsäure. Palmöl enthält als Fettsäurekomponenten etwa 2 Gew.-% Myristin-, 42 Gew.-% Palmitin-, 5 Gew.-% Stearin-, 41 Gew.-% Öl-, 10 Gew.-% Linolsäure. Rapsöl enthält als Fettsäurekomponenten typischerweise etwa 48 Gew.-% Erucasäure, 15 Gew.-% Ölsäure, 14 Gew.-% Linolsäure, 8 Gew.-% Linolensäure, 5 Gew.-% Icosensäure, 3 Gew.-% Palmitinsäure, 2 Gew.-% Hexadecensäure und 1 Gew.-% Docosadiensäure. Rapsöl aus neuer Züchtung ist bezüglich der ungesättigten Anteile angereichert. Typische Fettsäureanteile sind hier Erucasäure 0,5 Gew.-%, Ölsäure 63 Gew.-%, Linolsäure 20 Gew.-%, Linolensäure 9 Gew.-%, Icosensäure 1 Gew.-%, Palmitinsäure 4 Gew.-%, Hexadecensäure 2 Gew.-% und Docosadiensäure 1 Gew.-%. Ricinusöl besteht zu 80 bis 85 Gew.-% aus dem Glycerid der Ricinolsäure, daneben sind zu etwa 7 Gew.-% Glyceride der Öl-, zu 3 Gew.-% Glyceride der Linol- und zu etwa 2 Gew.-% die Glyceride der Palmitin- und der Stearinsäure enthalten. Sojaöl enthält zu 55 bis 65 Gew.-% der Gesamtfettsäuren mehrfach ungesättigte Säuren, insbesondere Linol- und Linolensäure. Ähnlich ist die Situation beim Sonnenblumenöl, dessen typisches Fettsäurespektrum, bezogen auf Gesamtfettsäure wie folgt aussieht: ca. 1 Gew.-% Myristin-, 3 bis 10 Gew.-% Palmitin-, 14 bis 65 Gew.-% Öl- und 20 bis 75 Gew.-% Linolsäure. Alle obigen Angaben über die Fettsäureanteile in den Triglyceriden sind bekanntermaßen abhängig von der Qualität der Rohstoffe und können daher zahlenmäßig schwanken.

[0015] Die Fettsäurezusammensetzung in dem Gemisch ergibt sich aus der jeweiligen nativen Fettsäurezusammensetzung des verwendeten Pflanzenöles sowie der jeweiligen Qualität des Rohstoffes aus dem die Methyl- und/oder Ethylester sowie die Monoglyceride hergestellt werden.

[0016] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vorzugsweise in solchen Treibstoffen eingesetzt die entweder zusätzlich Wasser oder Alkohole, vorzugsweise kurzkettige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol enthalten und besonders bevorzugt sowohl Wasser als auch den Alkohol enthalten. Bevorzugte Alkohole sind

Ethanol oder Butanol, wobei insbesondere dem Ethanol der Vorzug zu geben ist.

[0017] Das Additiv ist in Mengen von mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-% im Treibstoff enthalten. Hierbei sind wiederum solche Mischungen bevorzugt, die typischerweise 60 bis 99 Gew.-% Dieseltreibstoff, 0,5 bis 20 Gew.-% (vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%) der Zusammensetzungen gemäß der obigen Beschreibung, 0,5 bis 20 Gew.-% Ethanol und 0 bis 1 Gew.-% zusätzliches Wasser (zusätzlich zum Wassergehalt im Additiv oder im Alkohol) enthält. Das Ethanol kann auch durch Butanol ersetzt werden.

[0018] Beansprucht werden auch Treibstoffzusammensetzungen, die die obigen Additive enthalten, wobei die Treibstoffzusammensetzungen mindestens Diesel und Ethanol (oder auch Butanol, oder Mischungen aus Ethanol mit Butanol) nebeneinander enthalten müssen, sowie ggf. noch Wasser. Bevorzugt sind dabei solche Treibstoffzusammensetzung, die 60 bis 99 Gew.-% Diesel, 0,5 bis 20 Gew.-% (vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%) der Zusammensetzung gemäß der Beschreibung der Ansprüche 1 bis 8 als Additiv, 0,5 bis 20 Gew.-% Ethanol und 0 bis 1 % zusätzliches Wasser - zusätzlich zu dem Wassergehalt im Additiv oder im Ethanol- enthalten. Der Gesamtwassergehalt (also Wassergehalt von Additiven und dem Alkohol plus ggf. zugesetztes Wasser) des erfindungsgemäßen Treibstoffs sollte vorzugsweise im Bereich von 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 2,5 Gew.-% liegen. Weiterhin bevorzugt sind solche Treibstoffe, die insgesamt weniger als 2 Gew.-% Wasser, und vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% Wasser enthalten.

[0019] Additive, die zusätzlich mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Leitfähigkeitsverbesserer, Cetanzahlverbesserer, CFPP/CP-Verbesserer, Entschäumer, Schmierverbesserer, Korrosionsinhibitoren und Dehazer. Diese werden dabei in den üblichen Konzentrationen verwendet, d.h. vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 15 Gew.-%, wobei Mengen von 0,001 bis 5, 0 und insbesondere bis maximal 1,0 Gew.-% bevorzugt sein können.

Beispiele

Beispiel 1: Enzymatische Synthese von ethanolhaltigem Ethylester Partialglycerid Gemisch

[0020] Die Herstellung der Beispiele 1 und 2 erfolgt gemäß der Lehre der oben zitierten gemäß WO 2006/077023 A2. In einem 4000 l Reaktor werden insgesamt 1600 kg raffiniertes Rapsöl, 640 kg Ethanol, 600 ml 1 M NaOH, 71 Wasser und 250.000 U Lipase (Esterase aus *Thermomyces*, Unit Angaben nach Hersteller) bezogen auf 1 kg Rapsöl gegeben. Der Ansatz wird für 40 h gerührt, danach wird der Ansatz unter Rühren auf 80 °C aufgeheizt und für 2 h bei 80 °C gerührt, wobei der Behälter geschlossen bleibt, so dass kein Ethanol entweichen kann. Anschliessend wird auf 50 °C abgekühlt und über einen Trommelfilter mit 10 kg Celatom FW 14 filtriert. Das Produkt wird in Fässer abgefüllt und bei Raumtemperatur gelagert.

Fazit: Es werden 2200 kg Produkt erhalten mit einer Ausbeute von 98 %.

Beispiel 2: Herstellung von destilliertem Ethylester Partialglycerid Gemisch

[0021] In einen 4000 l Reaktor werden insgesamt 1600 kg raffiniertes Rapsöl, 640 kg Ethanol, 600 ml 1 M NaOH, 71 Wasser und 250.000 U Lipase (Esterase aus *Thermomyces*, Unit Angaben nach Hersteller) bezogen auf 1 kg Rapsöl gegeben. Der Ansatz wird für 40 h gerührt, danach wird der Ansatz unter Rühren auf 120 °C aufgeheizt. Es wird Vakuum auf den Reaktor gelegt und das Ethanol - Wasser Gemisch aus dem Reaktor abgezogen. Das Vakuum wird so lange langsam abgesenkt bis kein Ethanol mehr aus dem Ansatz entweicht. Anschliessend wird auf 50 °C abgekühlt und über einen Trommelfilter mit 10 kg Celatom FW 14 filtriert. Das Produkt wird in Fässer abgefüllt und bei Raumtemperatur gelagert.

Fazit: Es werden 1742 kg Produkt und 470 kg Destillat erhalten mit einer Ausbeute von 98 %.

Beispiel 3: Analyse der Versuchsprodukte aus den Beispielen 1 und 2

[0022] Die in der Tabelle aufgeführten Analysen wurden mit den Versuchsprodukten aus den Beispielen 1 und 2 durchgeführt.

	Produkt aus Beispiel 1 (undestilliert)	Produkt aus Beispiel 2 (destilliert)
Kennzahlen		
Hydroxylzahl	ca. 318 - 335	107
Iodzahl	83	105

EP 1 923 453 A1

(fortgesetzt)

	Produkt aus Beispiel 1 (undestilliert)	Produkt aus Beispiel 2 (destilliert)
Peroxidzahl	9,1	9,6
Säurezahl	1,9	2,7
Verseifungszahl	136	173
Dichte	0,875 g/ml	0,9 g/ml
Farbwerte		
Lovibond 5-1/4	19/2,3	35/3,2
Lovibond 1	2,0 / 0,6	3,5 / 0,8
Gardner	2,6	3,9
Spurenanalyse		
Stickstoff	< 20 mg/kg	< 20 mg/kg
Schwefel	< 2 mg/kg	< 2 mg/kg
Natrium	8 mg/kg	10 mg/kg
Eisen	0,4 mg/kg	0,7 mg/kg
Phosphor	< 3 mg/kg	< 3 mg/kg
Zusammensetzung		
Wassergehalt	0,3	0,01
Glycerin frei	0,20%	0,30%
Glycerin gebunden	6,80%	9,00%
Ethanol	21,90%	0,20%
Ethylester	41,00%	55,50%
Monoglyceride	23,00%	32,20%
Diglyceride	13,00%	11,40%
Triglyceride	< 1 %	< 1 %
Fettsäurespektrum		
Palmitinsäure	5,20%	4,80%
Stearinsäure	1,30%	1,30%
Ölsäure	58,30%	60,20%
Linolsäure	21,10%	20,80%
Linolensäure	8,80%	8,30%

Fazit: Die Versuchsprodukte sind eine Mischung hauptsächlich bestehend aus Ethylestern und Monoglyceriden auf Basis der Fettsäurezusammensetzung von Rapsöl. In geringeren Anteilen sind Diglyceride enthalten, Nebenkomponten sind Fettsäuren und Triglyceride. Der nicht destillierte Ansatz enthält zusätzlich Ethanol und geringe Anteile an Wasser. Die Versuchsprodukte sind von guter Farbe, die der der eingesetzten Öle entspricht. Die Gehalte an organischen und anorganischen Stoffen sind niedrig. Anhand der Glycerinanalyse ist zu erkennen, dass das Glycerin des Triglycerids annähernd komplett in Form der Partialglyceride gebunden ist und weniger als 5 % des Glycerins in freier Form vorliegen.

Beispiel 4: Stabilität der Versuchsprodukte aus Beispiel 1 und 2

[0023] Die Produkte aus Beispiel 1 und Beispiel 2 wurden für 3 Monate bei Raumtemperatur in verschlossenen Fässern gelagert.

	Produkt aus	Produkt aus	Produkt aus	Produkt aus
	Beispiel 1 (undestilliert)	Beispiel 1	Beispiel 2 (destilliert)	Beispiel 2
Zusammensetzung	nach Synthese	nach 3 Monaten	nach Synthese	nach 3 Monaten
Ethylester	41,00%	40,10%	55,50%	55,00%
Monoglyceride	23,00%	22,30%	32,20%	31,20%
Diglyceride	13,00%	13,30%	11,40%	12,00%
Triglyceride	< 1 %	1,90%	< 1 %	0,90%
Glycerin frei (titr.)	0,20%	0,25%	0,30%	0,50%
Glycerin frei (GC)	1,10%	0,70%	0,90%	0,90%
Kennzahlen	nach Synthese	nach 3 Monaten	nach Synthese	nach 3 Monaten
Acid value	1,9	1,9	2,7	2,8
POV	9,1		9,6	
Lovibond	2,0 / 0,6	1,9 / 0,6	3,5 / 0,8	3,0 / 0,8
Gardner	2,6	2,6	3,9	3,6

Fazit: Die Produkte sind ausreichend lagerstabil zum Einsatz als Dieseladditiv oder Treibstoffzusatz zum Diesel.

Beispiel 5: Wasseraufnahmekapazität von Ethanol-Diesel Mischungen in Anwesenheit von Versuchsprodukte aus Beispiel 1 oder 2 oder in Anwesenheit von FAME (Fatty acid methylester - Rapsmethylester)

[0024] Es werden Mischungen hergestellt aus 170 g Diesel, 10 g 99,9 %igem Ethanol und jeweils 20 g undestilliertem Versuchsprodukt aus Beispiel 1, destilliertem Versuchsprodukt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (FAME - fatty acid methylester - Rapsmethylester). "Blank", als die Vergleichsmischung ist eine Mischung aus 190 g Diesel und 10 g 99,9 %igem Ethanol. Die Mischungen werden unter Rühren mit Wasser titriert, bis eine Trübung erscheint. Dieser Punkt gibt die Löslichkeitsgrenze von Wasser im System.

Ergebnisse:

	Wassergehalt [%]
Produkt aus Beispiel 1 (undestilliert)	0,22 %
Produkt aus Beispiel 2 (destilliert)	0,30 %
FAME	0,15 %
Blank	0,14 %

Fazit: Biodiesel (FAME) hat keinen signifikanten Effekt auf die Wasserlöslichkeit in Ethanol - Diesel Mischungen. Dagegen erzeugen Produkte aus Beispiel 1 und 2 - Beimischungen eine deutlich erhöhte Wasserlöslichkeit im System Diesel- Ethanol. Mit destilliertem Produkt aus Beispiel 2 wird unter den eingestellten Bedingungen eine Wasserlöslichkeit erreicht, die über dem Wassergehalt an azeotropem Ethanol in der eingesetzten Ethanol Konzentration liegt. Der Wassergehalt an azeotropen Ethanol liegt bei 0,20 %.

Beispiel 6: Löslichkeitsverhalten von 96 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 1 oder 2 bei 25 °C

[0025] Es wurden 82 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 96 %igem wässrigem Ethanol und entweder undestilliertem Produkt aus Beispiel 1, destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei 25 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt

wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol- sowie der Versuchsprodukte bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 1a (Produkt nach Beispiel 2), 1b (Produkt nach Beispiel 1) und 1c (Biodiesel) aufgezeigt.

Fazit: Die Löslichkeit von 96 Vol.-%igem Ethanol in Diesel liegt bei 25 °C unter 0,5 %. Zusatz von Biodiesel zum System kann die Ethanol-Löslichkeit nur unwesentlich verbessern. Dagegen erhöhen Versuchsprodukte nach Beispiel 1 oder 2 destilliert und undestilliert die Ethanol-Löslichkeit in Ethanol - Diesel Mischungen signifikant. Insbesondere Produkt nach Beispiel 2 - destilliert kann große Mengen an Vol.-%igem Ethanol über einen Zeitraum von mindestens 1 Woche einphasig stabil in Lösung halten.

Beispiel 7: Löslichkeitsverhalten von 96 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 1 oder 2 bei 8 °C

[0026] Es wurden 82 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 96 %igem wässrigem Ethanol und entweder undestilliertem Produkt aus Beispiel 1, destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei 8 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol- sowie der Versuchsprodukte bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 2a (Produkt nach Beispiel 2), 2b (Produkt nach Beispiel 1) und 2c (Biodiesel) aufgezeigt.

Fazit: Die Löslichkeit von 96 Vol.-%igem Ethanol in Diesel liegt bei 8 °C unter 0,5 %. Zusatz von Biodiesel zum System kann die Ethanol-Löslichkeit nur unwesentlich verbessern. Dagegen erhöhen Versuchsprodukte nach Beispiel 1 oder 2 destilliert und undestilliert die Ethanol-Löslichkeit in Ethanol - Diesel Mischungen signifikant. Insbesondere Produkt nach Beispiel 2 - destilliert kann große Mengen an 96 Vol.-%igem Ethanol über einen Zeitraum von mindestens 1 Woche einphasig stabil in Lösung halten.

Beispiel 8: Löslichkeitsverhalten von 96 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 1 oder 2 bei -17 °C

[0027] Es wurden 82 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 96 %igem wässrigem Ethanol und entweder undestilliertem Produkt aus Beispiel 1, destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden zur besseren Kältestabilität mit 0,5 % Fließverbesserer (Liqui Moli Diesel fließ fit) versetzt, in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei -17 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol- sowie der Versuchsprodukte bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 3a (Produkt nach Beispiel 2), 3b (Produkt nach Beispiel 1) und 3c (Biodiesel) aufgezeigt.

Fazit: Die Löslichkeit von 96 %igem Ethanol in Diesel liegt bei -17 °C unter 0,5 %. Zusatz von Biodiesel zum System kann die Ethanol-Löslichkeit nicht nachweisbar verbessern. Dagegen erhöhen Versuchsprodukte nach Beispiel 1 oder 2 destilliert und undestilliert die Ethanol-Löslichkeit in Ethanol - Diesel Mischungen signifikant. Insbesondere Produkt nach Beispiel 2 - destilliert kann größere Mengen an 96 Vol.-%igem Ethanol über einen Zeitraum von mindestens 1 Woche einphasig stabil in Lösung halten.

Beispiel 9: Löslichkeitsverhalten von 99 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 2 bei 8 °C

[0028] Es wurden 54 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 99 %igem wässrigem Ethanol und entweder aus destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei 8 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol sowie der Versuchsprodukt bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 4a und 4b aufgezeigt.

Fazit: Die Löslichkeit von 99 Vol.-%igem Ethanol in Diesel liegt bei 8 °C bei etwa 4 %. Biodiesel zeigt in diesem System einen positiven Effekt auf die Ethanol-Löslichkeit. Verglichen dazu hat das Versuchsprodukt nach Beispiel 2 - destilliert einen weitaus stärkeren Effekt auf die Alkohollöslichkeit. Bis zu 20 % Ethanol lassen sich über eine Woche stabil lösen, wenn 10 % Versuchsprodukt nach Beispiel 2 destilliert zum System aus Diesel und Ethanol gemischt werden.

Beispiel 10: Löslichkeitsverhalten von 99 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 2 bei -17 °C

[0029] Es wurden 54 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 99 Vol.-%igem wässrigem Ethanol und entweder aus destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden zur besseren Kältestabilität mit 0,5 % Fließverbesserer (Liqui Moli Diesel fließ fit) versetzt, in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei -17 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol- sowie der Versuchsprodukt bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 5a und 5b aufgezeigt.

Fazit: Die Löslichkeit von 99 Vol.-%igem Ethanol in Diesel liegt bei -17 °C unter 2 %. Biodiesel zeigt in diesem System einen positiven Effekt auf die Ethanol-Löslichkeit. Verglichen dazu hat das Versuchsprodukt nach Beispiel 2 - destilliert einen weitaus stärkeren Effekt auf die Alkohollöslichkeit. Bis zu 10 % Ethanol lassen sich über eine Woche stabil lösen, wenn 10 % Versuchsprodukt nach Beispiel 2 - destilliert zum System aus Diesel und Ethanol gemischt werden.

Beispiel 11: Löslichkeitsverhalten von 99,9 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 2 bei 8 °C

[0030] Es wurden 34 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 99 Vol.-%igem wässrigem Ethanol und entweder aus destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei 8 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol- sowie der Versuchsprodukt bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 6a und 6b aufgezeigt.

Fazit: Die Löslichkeit von 99,9 Vol.-%igem Ethanol in Diesel liegt bei 8 °C zwischen 10 % und 15 %. Biodiesel zeigt in diesem System einen positiven Effekt auf die Ethanol-Löslichkeit. Verglichen dazu hat das Versuchsprodukt nach Beispiel 2 - destilliert einen weitaus stärkeren Effekt auf die Alkohollöslichkeit. Bis zu 25 % Ethanol lassen sich über eine Woche stabil lösen, wenn 5 % Versuchsprodukt nach Beispiel 2 - destilliert zum System aus Diesel und Ethanol gemischt werden.

Beispiel 12: Löslichkeitsverhalten von 99,9 Vol.-%igem Alkohol in Diesel in Anwesenheit von Versuchsprodukten aus Beispiel 2 bei -17 °C

[0031] Es wurden 34 verschiedene Mischungen bestehend aus jeweils 30 g Gesamtgewicht hergestellt. Die Mischungen bestanden aus unterschiedlichen Kombinationen an Diesel, 99,9 Vol.-%igem wässrigem Ethanol und entweder aus destilliertem Produkt aus Beispiel 2 oder Biodiesel (Rapsmethylester). Die Mischungen wurden zur besseren Kältestabilität mit 0,5 % Fließverbesserer (Liqui Moli Diesel fließ fit) versetzt, in 50 ml Falcon-Tubes gegeben, gut gemischt und verschlossen bei -17 °C für 1 Woche gelagert. Nach 1 Woche wurde geprüft, ob das System klar und einphasig war oder ob eine Entmischung stattgefunden hatte. Als entmischt wurden zweiphasige, sowie mehrphasige als auch eingetrübte Proben ohne klare Phasengrenze bewertet. Die Phasengrenze zwischen ein- und zweiphasigem Bereich in Abhängigkeit der Ethanol- sowie der Versuchsprodukt bzw. Biodiesel Konzentration ist in Form von Diagrammen in Abbildung 7a und 7b aufgezeigt.

[0032] Fazit: Die Löslichkeit von 99,9 Vol.-%igem Ethanol in Diesel liegt bei -17 °C zwischen 5 % und 10 %. Biodiesel zeigt in diesem System einen positiven Effekt auf die Ethanol-Löslichkeit. Verglichen dazu hat ECO-Diesel destilliert einen weitaus stärkeren Effekt auf die Alkohollöslichkeit. Bis zu 20 % Ethanol lassen sich über eine Woche stabil lösen, wenn 10 % Versuchsprodukt nach Beispiel 2 zum System aus Diesel und Ethanol gemischt werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Beispielen 6-12

[0033]

Bsp.	T [°C]	Zusatz von			Max. Löslichkeit von Ethanol in Diesel [%] (Bsp. 6-8 = 96 Vol.-%iges Ethanol; Bsp. 9-10 = 99 Vol.-%iges Ethanol; Bsp 11-12 = 99,9 Vol.-%iges Ethanol)			
		Produkt Bsp. 1 [%]	Produkt Bsp. 2 [%]	Biodiesel [%]	Ohne Zusatz	Mit Versuchsprodukt		Mit Biodiesel
						Bsp 1	Bsp. 2	
6	25	18%	15%	19%	<0,5%	7%	10%	1%
7	8	19%	15%	19%	<0,5%	6%	10%	1 %
8	-17	19%	17%	19%	<0,5%	6%	8%	<0,5%
9	8		10%	15%	4%		20%	12%
10	-17		10%	15%	<2%		10%	5%
11	8		5%	10%	10-15%		25%	20%
12	-17		10%	10%	5-10%		20%	<18%

Die Tabelle zeigt zusammenfassend die Effekte auf die Löslichkeit von Ethanol in Diesel bei Zusatz bestimmter Mengen an Versuchsprodukt nach Beispiel 1, Beispiel 2 oder vergleichend nach Zusatz von Biodiesel. Im Vergleich zum Biodiesel konnten insbesondere bei Temperaturen von 8 °C bzw. 25 °C überraschend höhere Löslichkeiten von Ethanol in Diesel festgestellt werden, wenn Versuchsprodukte nach Beispiel 2 (destilliert) zugefügt wurden in Mengen bis 15 %.

Patentansprüche

- Verwendung einer Zusammensetzung enthaltend (a) Alkylester mit einem Alkylrest enthaltend 1 bis 8 Kohlenstoffatome, (b) Partialglyceride, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Glyceringehalt an freien Glycerin von maximal 2 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung hat, als Additiv zur Verbesserung der Löslichkeit von Wasser und/oder Alkoholen in Treibstoffzusammensetzungen.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung als Komponente (a) Methyl- und/oder Ethylester enthält.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Partialglyceridgehalt von mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung enthält.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Triglyceridgehalt von maximal 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzung, enthält.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung eine Säurezahl von maximal 5 aufweist.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass**, die Alkylester, Monoglyceride und Diglyceride in der Zusammensetzung in Mengenverhältnissen von

Alkylester	30-70 Gew.-%
Monoglycerid	10-35 Gew.-%
Diglycerid	1-30 Gew.-%

enthaltend sind.

- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**, sich die Alkylester und Partialglyceride in der Zusammensetzung von gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fett-

säuren mit 8 bis 22 C-Atomen ableiten.

8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Alkylester und die Partialglyceride von Rapsölfettsäuren ableiten.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass**, es sich bei den Treibstoffzusammensetzungen um Diesel handelt.
10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass**, es sich bei dem Alkohol um Butanol, Ethanol und/oder Methanol handelt.
11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Treibstoffzusammensetzung neben der nichtwässrigen Phase noch mindestens Ethanol und/oder Wasser enthält, vorzugsweise Wasser und Ethanol.
12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Treibstoffzusammensetzung 60 bis 99 Gew.-% Diesel, 0,5 bis 20 Gew.-% (vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%) der Zusammensetzung gemäß der Beschreibung der Ansprüche 1 bis 8 als Additiv, 0,5 bis 20 Gew.-% Ethanol und 0 bis 1 % zusätzliches Wasser - zusätzlich zu dem Wassergehalt im Additiv oder im Ethanol - enthält.
13. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Treibstoffzusammensetzung Ethanol enthält, wobei ein Ethanol mit 96,0 Vol.-%, vorzugsweise 99,0 Vol.-% und bevorzugt 99,9 Vol.-% Ethanol ausgewählt ist.
14. Treibstoffzusammensetzung, enthalten 60 bis 99 Gew.-% Diesel, 0,5 bis 20 Gew.-% (vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%) der Zusammensetzung gemäß der Beschreibung der Ansprüche 1 bis 8 als Additiv, 0,5 bis 20 Gew.-% Ethanol und 0 bis 1 % zusätzliches Wasser - zusätzlich zu dem Wassergehalt im Additiv oder im Ethanol.

Abbildung 1a:

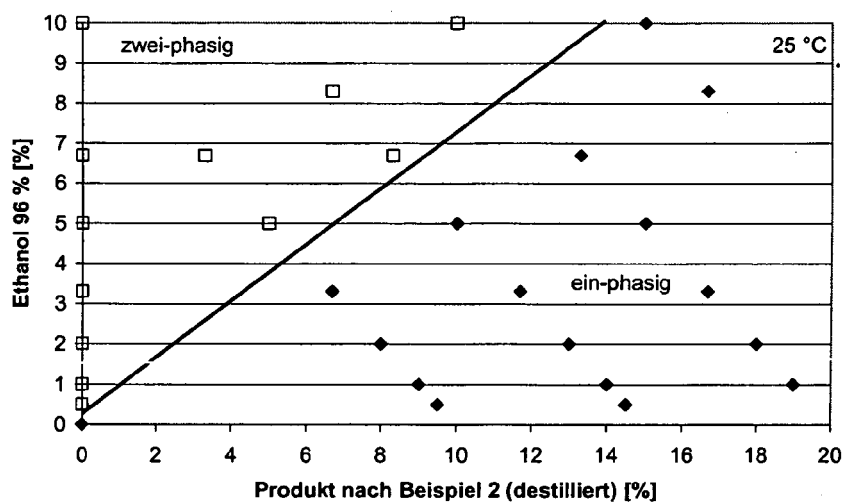


Abbildung 1b:

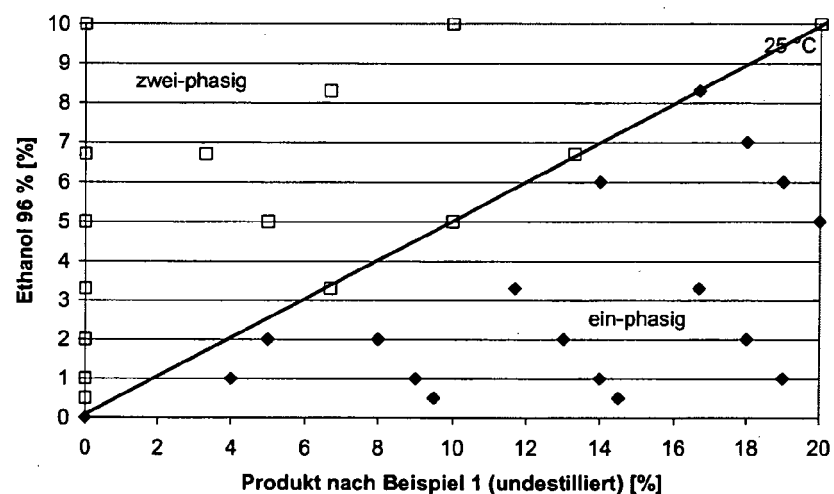


Abbildung 1c:

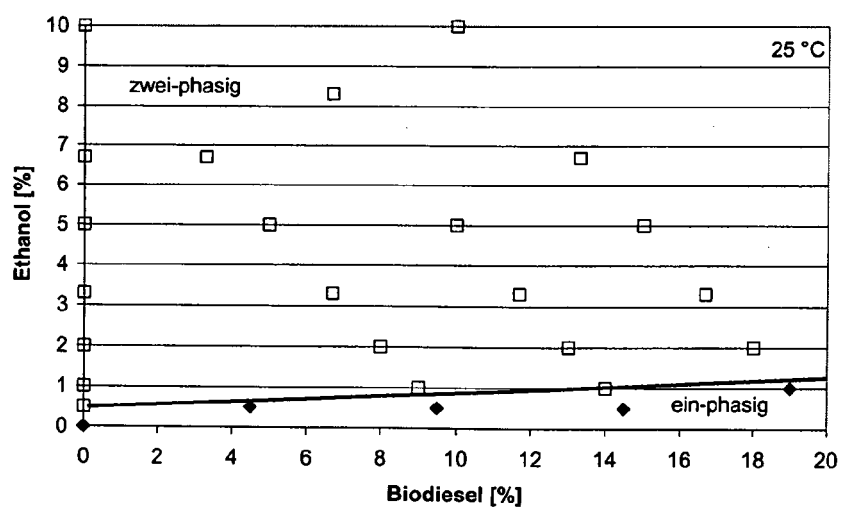


Abbildung 2a:

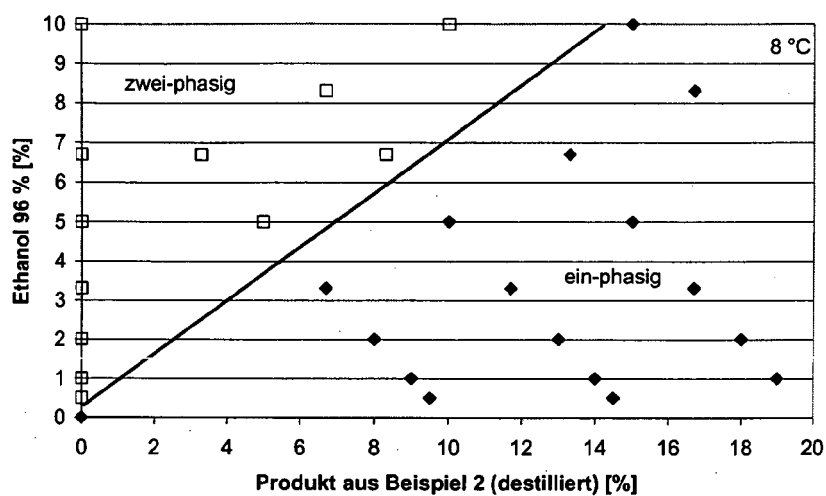


Abbildung 2b:

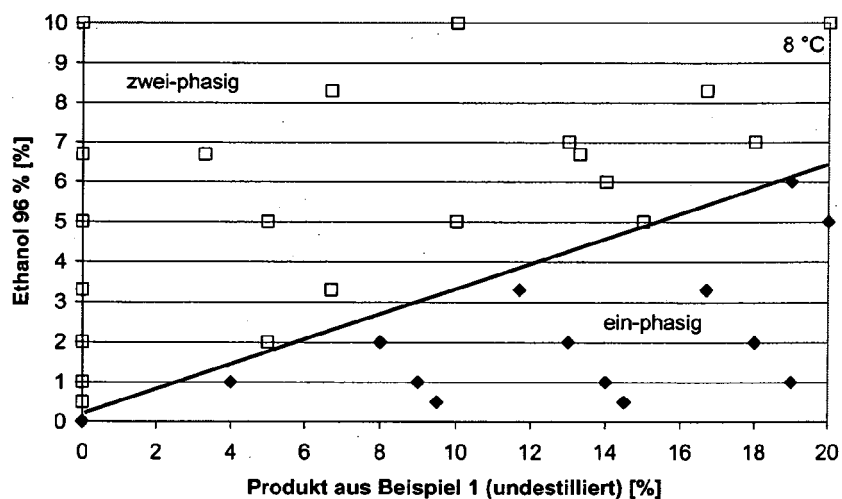


Abbildung 2c:

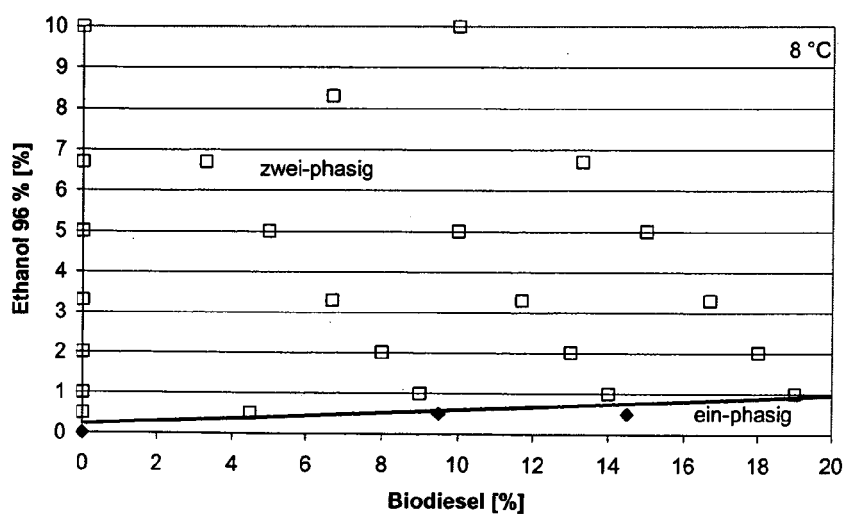


Abbildung 3a:

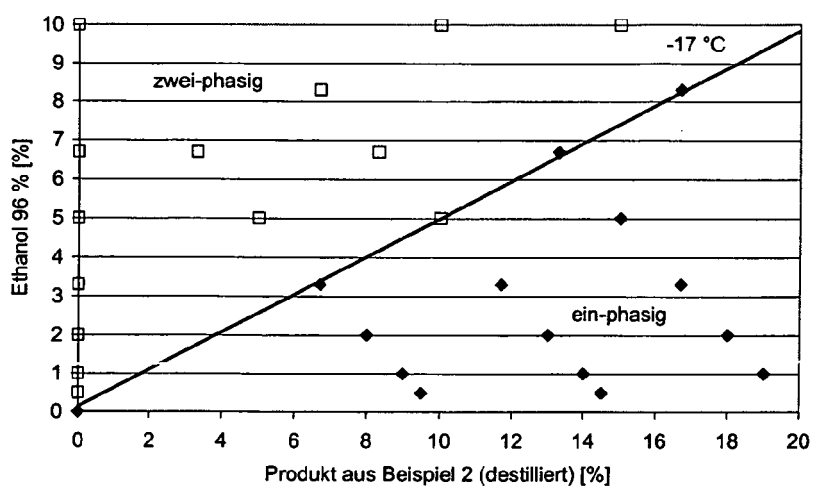


Abbildung 3b:

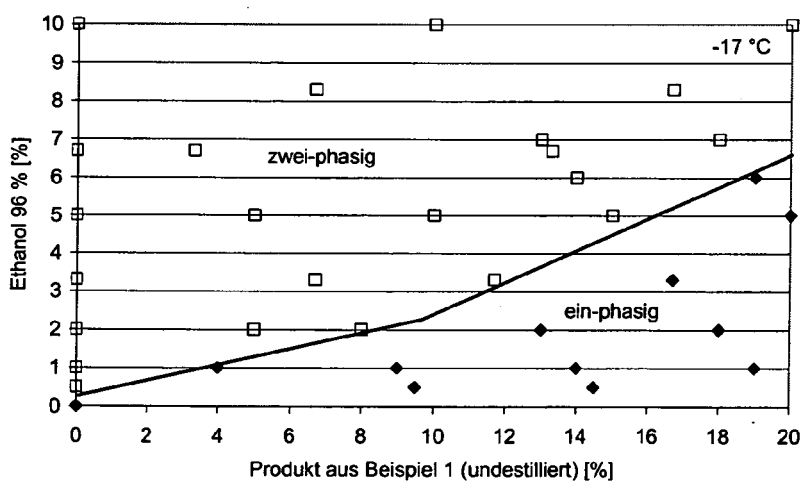


Abbildung 3c:

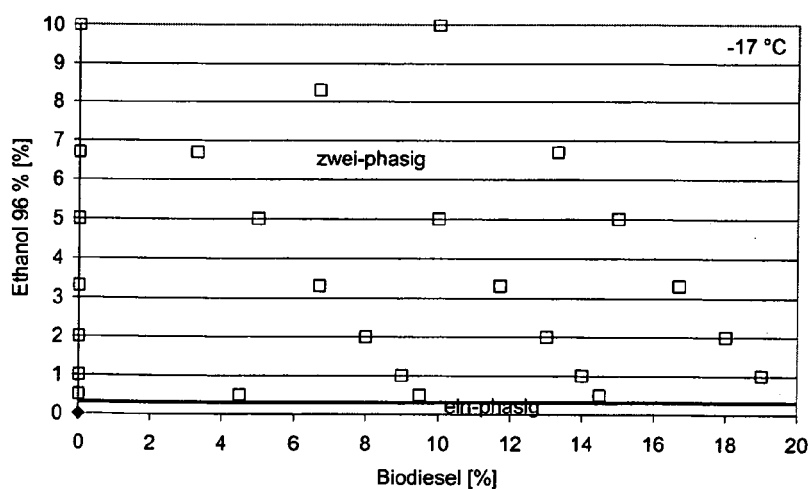


Abbildung 4a:

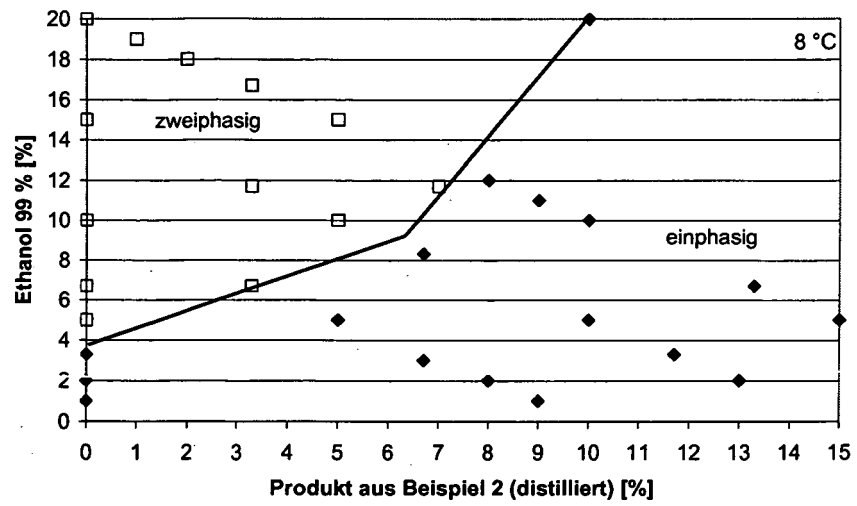


Abbildung 4b

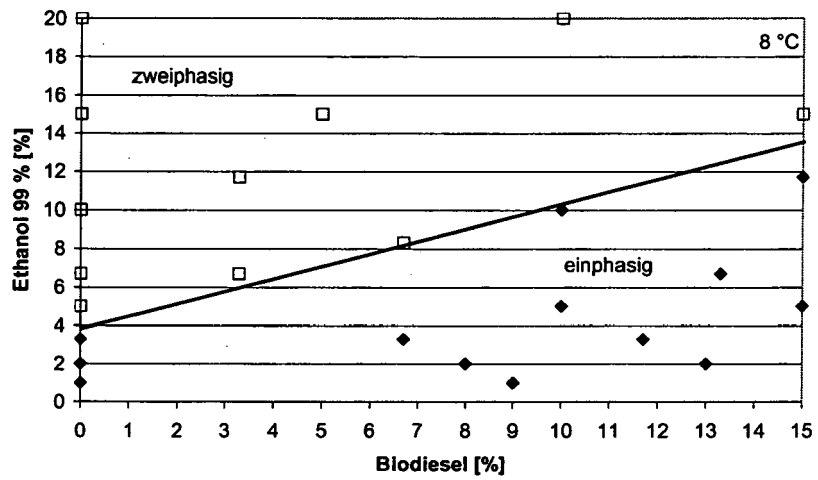


Abbildung 5a:

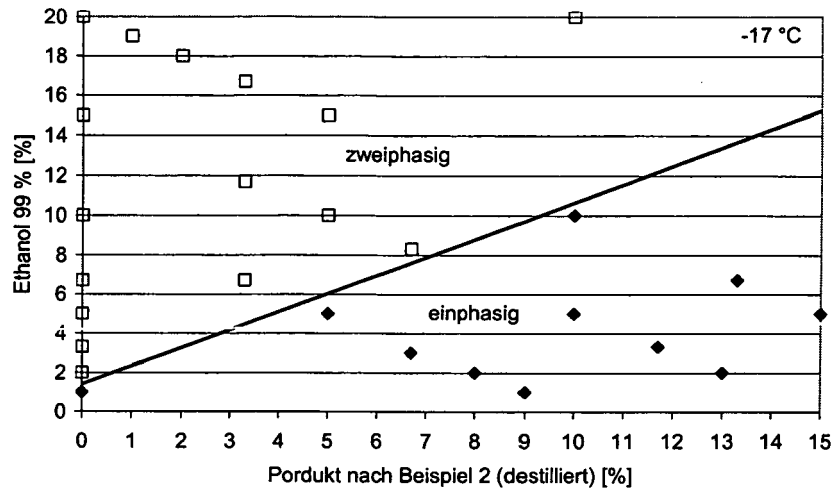


Abbildung 5b:

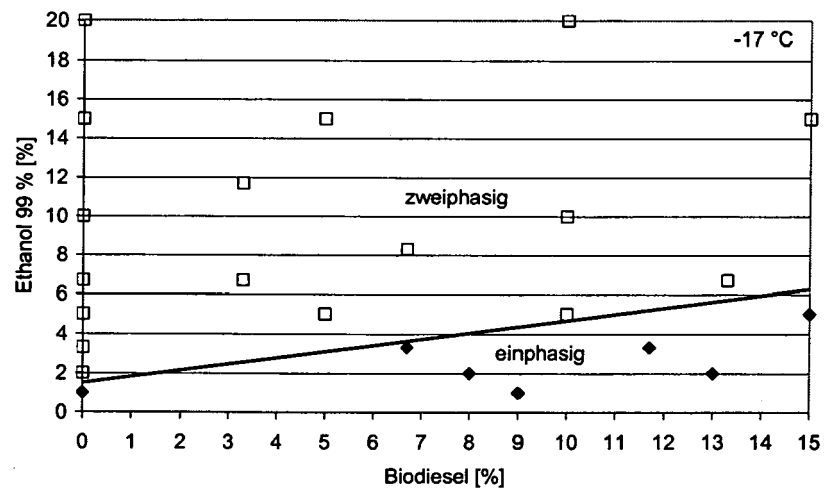


Abbildung 6a:

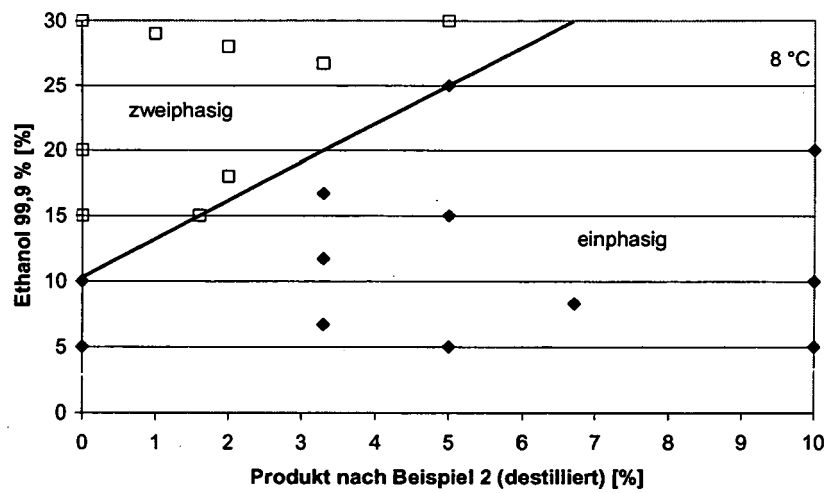


Abbildung 6b.

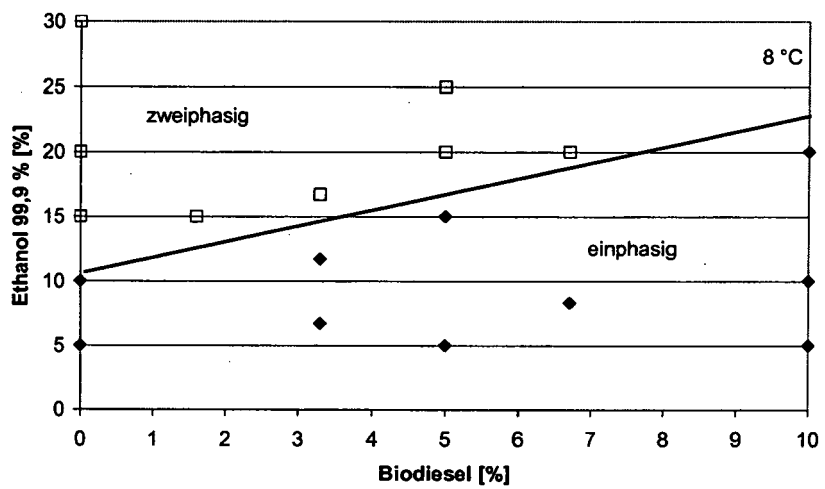


Abbildung 7a:

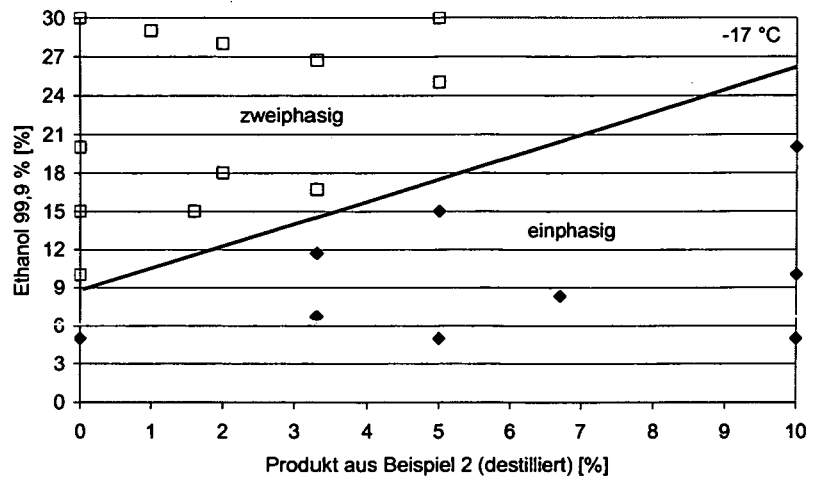
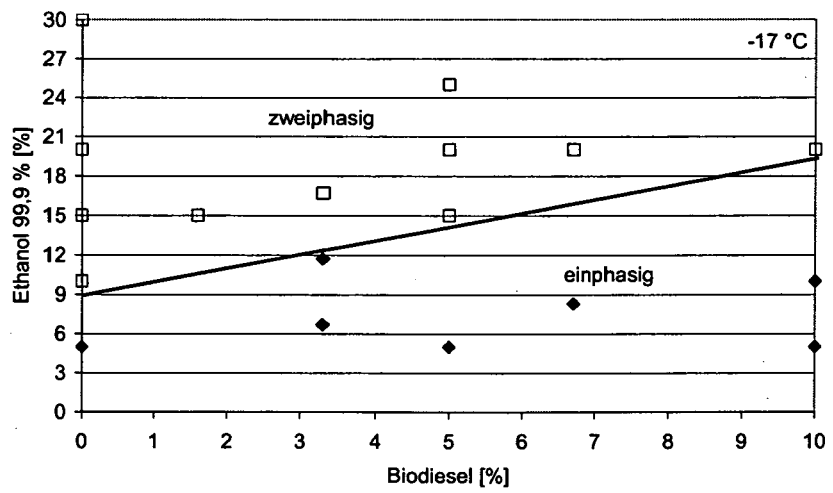


Abbildung 7b:





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 02 3794

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2004/111955 A1 (MULLAY JOHN J [US] ET AL) 17. Juni 2004 (2004-06-17) * Absätze [0061], [0086], [0101], [0104], [0105], [0112], [0114]; Ansprüche 1,9,12,13; Beispiel 1 *	1-14	INV. C10L1/14 C10L1/19 C10L10/18
D,X	WO 2006/077023 A (COGNIS IP MAN GMBH [DE]; SCHOERKEN ULRICH [DE]; MEYER CAROLIN [DE]; HO) 27. Juli 2006 (2006-07-27) * Beispiel 14 *	14	
A		1-13	
A	US 6 017 369 A (AHMED IRSHAD [US]) 25. Januar 2000 (2000-01-25) * Zusammenfassung *	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 19. April 2007	Prüfer Bertrand, Samuel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 02 3794

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.

19-04-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004111955 A1	17-06-2004	AU 2003297186 A1	09-07-2004
		CA 2509285 A1	01-07-2004
		EP 1570033 A1	07-09-2005
		WO 2004055137 A1	01-07-2004
		US 2006162237 A1	27-07-2006
WO 2006077023 A	27-07-2006	DE 102005002700 A1	27-07-2006
US 6017369 A	25-01-2000	ZA 200104006 A	16-08-2002

EPO FORM P0481

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 9817745 A [0003]
- WO 0238709 A [0003]
- WO 2006077023 A2 [0007] [0020]