

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Februar 2005 (03.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/010130 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10L 1/18, 10/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2004/000214

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juni 2004 (22.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 1194/2003 28. Juli 2003 (28.07.2003) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): BDI ANLAGENBAU GESELLSCHAFT M.B.H.
[AT/AT]; Parkring 18, A-8074 Grambach/Graz (AT).

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: MITTELBACH, Martin [AT/AT]; Am Blum-
menhang 27, A-8010 Graz (AT). KONCAR, Michael
[AT/AT]; Teichstrasse 9, A-8501 Lieboch (AT).

(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse
32/22, A-1010 Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LOW-SULPHUR DIESEL FUEL AND USE OF FATTY ACID MONOALKYL ESTERS AS LUBRICANT
IMPROVERS FOR LOW-SULPHUR DIESEL FUELS

(54) Bezeichnung: SCHWEFELARMER DIESELTREIBSTOFF SOWIE VERWENDUNG VON FETTSÄUREMONOALKYL-
LESTERN ALS SCHMIERFÄHIGKEITSVERBESSERER FÜR SCHWEFELARME DIESELTREIBSTOFFE

(57) Abstract: The invention relates to a low-sulphur diesel fuel containing a maximum of 0.2 wt. % sulphur and fatty acid
monoalkyl esters in an amount between 10 and 50,000 ppm as lubricant improver, whereby the fatty acid ester of the fatty acid
monoalkyl ester is derived from at least 50 %, in particular at least 70 % of saturated fatty acids. It has been shown that said fatty
acid esters exhibit a markedly better lubricant improvement in low-sulphur fuels than biodiesel derived from rapeseed oil or soya oil.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen schwefelarmen Dieseltreibstoff enthaltend max. 0,2 Gew.-% Schwefel und
Fettsäuremonoalkylester in einer Menge zwischen 10 und 50.000 ppm. als Schmierfähigkeitsverbesserer, wobei die Fettsäurerester
der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen. Es hat sich
gezeigt, dass diese Fettsäureester eine wesentlich bessere Schmierfähigkeitsverbesserung in schwefelarmen Dieseltreibstoff zeigen
als Biodiesel aus Rapsöl oder Sojaöl.

WO 2005/010130 A1

Schwefelarmer Dieseltreibstoff sowie Verwendung von Fettsäuremonoalkylestern als Schmierfähigkeitsverbesserer für schwefelarme Dieseltreibstoffe

Die Erfindung betrifft einen schwefelarmen Dieseltreibstoff bzw. Dieselmotortreibstoff enthaltend max. 0,2 Gew.-% Schwefel und Fettsäuremonoalkylester in einer Menge zwischen 10 und 50.000 ppm als Schmierfähigkeitsverbesserer.

Gesetzliche Bestimmungen zwingen dazu, den Gehalt an Schwefelverbindungen in mineralischen Treibstoffen immer mehr herabzusetzen. Seit 1996 ist der Gehalt an Schwefel in Dieseltreibstoff in Europa mit 0,05 Gew.-% limitiert, aber in einigen Ländern, z.B. in Schweden, wird bereits heute fast ausschließlich sogenannter Null-Schwefeltreibstoff mit einem Gehalt von Schwefel von weniger als 10 ppm eingesetzt. Gerade für den Einsatz in Ballungszentren wird heute schon vielfach ein sogenannter City-Diesel mit einem Gehalt von 50 ppm Schwefel angeboten.

Durch die Entfernung der Schwefelverbindungen während der Raffination geht auch eine Verschlechterung der Schmiereigenschaften der Treibstoffe einher. Es konnte gezeigt werden, dass die Entfernung von Schwefelverbindungen auch mit einer Reduktion von polaren, oxygenierten Verbindungen und polycyclischen Aromaten verbunden ist, welche für die eigentliche Schmierfähigkeit verantwortlich sind. Eine verminderte Schmierfähigkeit kann aber zu schwerwiegenden Schäden an den Einspritzpumpen von Dieselmotoren führen. Aus diesem Grunde ist es notwendig, entsprechende Additive als Schmierfähigkeitsverbesserer dem Dieseltreibstoff hinzuzufügen. Herkömmliche Schmierfähigkeitsverbesserer bzw. -additive sind entweder synthetische Mineralölprodukte oder synthetische Ester verschiedener chemischer Struktur. Als umweltfreundliche Alternative werden heute vielfach nachwachsende Rohstoffe wie Pflanzenöle oder Pflanzenölderivate, wie z.B. Fettsäuremonoalkylester, als Schmieradditive vorgeschlagen.

Die EP 0 680 506 B beschreibt den Einsatz von Estern als Schmierfähigkeitsverbesserer.

Die EP 0 635 558 A1 beschreibt den Einsatz von Fettsäuremonoalkylestern aus gesättigten und ungesättigten Fettsäureestern in einer Menge von 100 bis 10.000 ppm. Es werden vor allem Methyl ester in der Zusammensetzung, in der die Fettsäuren in pflanzlichen Ölen vorliegen, ohne weitere Vorbehandlung oder Abtrennung für diesen Einsatz verwendet.

Eine ähnliche Anwendung ist der WO 94/17160 zu entnehmen.

Die WO 96/07632 beschreibt die Herstellung von Mitteln zur Schmierfähigkeitsverbesserung durch zweifache Transesterifikation von pflanzlichen Ölen, wobei in der ersten Stufe Fettsäuremonoalkylester hergestellt werden, welche in einer zweiten Stufe mit einem Polyol umgeestert werden. Ähnliche Verbindungen werden in der EP 1 088 880 A1 beschrieben.

Mischungen von Fettsäureestern mit Dicarbonsäureestern als Schmierfähigkeitsverbesserer werden in der DE 19955354 beschrieben

Die US 5,891,203 beschreibt die Verwendung einer Mischung aus Biodiesel und Diethanolamin-Derivaten als Schmierfähigkeitsverbesserer in schwefelarmen Treibstoffen. Dabei werden Fettsäureamide aus Diethanolamin und Fettsäuren verwendet, wobei vor allem Ölsäure als bevorzugte Fettsäure eingesetzt wird.

In Energy and Fuels (2001, 15, 106-112) wird der Einsatz von Biodiesel, hergestellt aus verschiedenen Rohstoffen wie Sonnenblumenöl, Maiskeimöl, Olivenöl und gebrauchten Speiseölen, als Additiv zur Schmierfähigkeitsverbesserung beschrieben, wobei bei allen Produkten eine deutliche Wirkung festgestellt werden konnte, ohne Unterschiede in den einzelnen Rohstoffen feststellen zu können.

Durch die Direktive der Europäischen Kommission soll der Anteil an Biotreibstoffen in der EU bis zum Jahre 2010 auf einen Anteil von 5,75 % ansteigen. Um diesen Anteil erreichen zu können, wird es insbesondere auf dem Gebiet des Biodiesels notwendig sein, das Potential an möglichen Rohstoffen voll auszuschöpfen. Das bedeutet, dass zunehmend Rohstoffe wie gebrauchte Speiseöle, tierische Fette oder Palmöl als Rohstoffquellen herangezogen werden müssen.

Ein wesentliches Hindernis zum Einsatz dieser Rohstoffe als Biotreibstoffe ist das schlechte Kälteverhalten der daraus hergestellten Fettsäuremonoalkylester, wodurch der Einsatz sowohl als Biodiesel in 100 %iger Form aber auch als Mischungskomponente derzeit noch stark eingeschränkt ist.

Hier setzt nun die vorliegende Erfindung an, die sich zum Ziel setzt, einen verbesserten schwefelarmen Dieseltreibstoff mit max. 0,2 Gew.-% Schwefel bereitzustellen, der Fettsäuremonoalkylester in einer Menge zwischen 10 und 50.000 ppm als Schmierfähigkeitsverbesserer enthält und bei dem das oben genannte Problem vermindert ist.

Der erfindungsgemäße, schwefelarme Dieseltreibstoff enthält max. 0,2 Gew.-% Schwefel und Fettsäuremonoalkylester in einer Menge zwischen 10 und 50.000 ppm als Schmierfähigkeitsverbesserer und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäurereste der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen, wobei die Fettsäuremonoalkylester bevorzugt als Fettsäuremethylester vorliegen.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass die Schmierfähigkeit von Fettsäuremonoalkylestern offensichtlich vom Gehalt an gesättigten Fettsäurederivaten abhängt. So konnte gezeigt werden, dass Fettsäureester mit einem Gehalt von über 50 % an gesättigten Fettsäuren eine wesentlich höhere Schmierfähigkeitsverbesserung in schwefelarmem Dieseltreibstoff zeigen als Biodiesel aus Rapsöl oder Sojaöl.

Durch fraktionierte Kristallisation und Destillation können die Anteile an Estern mit ungesättigten Fettsäuren abgetrennt werden. Somit eignen sich insbesondere jene Fettsäureester-Fractionen besonders gut als Schmiermittelverbesserer, welche durch fraktionierte Kristallisation oder Destillation erhalten werden und sich durch einen hohen Gehalt an gesättigten Fettsäuren auszeichnen.

Die im erfindungsgemäßen Dieseltreibstoff enthaltenen Fettsäuremonoalkylester sind bevorzugt aus pflanzlichen Fetten und/oder Ölen hergestellt. Als Rohstoffe kommen alle natürlichen pflanzlichen oder tierischen Öle und/oder Fette in Frage, deren Gehalt an gesättigten Fettsäuren bereits über 50 % beträgt oder entsprechende Produkte, die durch Anreicherung oder Abtrennung der gesättigten Fettsäuren aus den entsprechenden Ölen und Fetten hergestellt wurden. Vorzugsweise werden entsprechende Fraktionen aus der Palmölaufbereitung (Palmstearin) oder tierische Fettfraktionen eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Dieseltreibstoffs ist dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich ein oder mehrere Additive zur Cetanzahl-Verbesserung oder zur Verbesserung des Kälteverhaltens enthält.

Die Erfindung betrifft ein ferner ein Mittel zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Dieseltreibstoffen enthaltend Fettsäuremonoalkylester und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäurereste der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen.

Darüberhinaus betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Fettsäuremonoalkylesters, dessen Fettsäurereste zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Fettsäuremonoalkylester, dessen Fettsäurereste von gesättigten und von ungesättigten Fettsäuren stammt, einer fraktionierten Kristallisation oder einer Destillation unterworfen wird.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung von Fettsäuremonoalkylestern als Schmierfähigkeitsverbesserer für schwefelarme Dieseltreibstoffe, wobei die Fettsäurereste der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen.

Als Meßmethode für die Bestimmung der Schmierfähigkeit wurde entsprechend internationaler Normen der HFRR-Verschleißtest entsprechend CEC F-06-A-96 eingesetzt. Dabei wird die Schmierfähigkeit anhand des Abriebs einer rotierenden Kugel bestimmt. Als Grenzwert gilt bei dieser Methode ein Abrieb von 460 μm . Der für die Tests eingesetzte Referenztreibstoff war ein schwefelfreier, nicht additiver Dieseltreibstoff mit einem Abriebswert von 569 μm .

Bei Einsatz verschiedener Biodiesel-Proben (aus Tierfett, Rapsöl, Sojaöl und gebrauchtem Speiseöl) konnte überraschenderweise festgestellt werden, dass bei einem Zusatz von 0,5 % zwar alle Biodieselproben zu einer Verbesserung der Schmiereigenschaften geführt haben, jedoch nur mit dem erfindungsgemäßen Mittel der Grenzwert von 460 μm deutlich unterschritten werden konnte. Erst bei einem Einsatz von 1,0 % konnten auch die Biodiesel-Proben aus Rapsöl und gebrauchtem Speiseöl den Grenzwert unterschreiten, während bei

Biodiesel aus Sojaöl selbst ein Zusatz von 2,0 % nicht zu einer Unterschreitung des Grenzwertes geführt hat.

Es wurden auch verschiedene Palmölproben bzw. Palmölfettsäuren mit hohem Gehalt an gesättigten Fettsäuren für die Herstellung von Fettsäuremethylester herangezogen. Alle Proben wiesen einen Gehalt von über 50 % gesättigten Fettsäuren auf. Bei allen Proben konnte zumindest bei einem Einsatz von 1,0 % der Grenzwert von 460 μm unterschritten werden.

Laut Europäischer Norm EN 590 ist bei mineralischem Dieseltreibstoff eine Additivierung mit 5,0 % erlaubt. Da bei Einsatz von Additiven der Preis des Additivs eine entscheidende Rolle spielt und die herkömmlichen Schmierfähigkeitsverbesserer sehr billig erhältlich sind, ist ein Einsatz von Fettsäurealkylestern nur dann wirtschaftlich interessant, wenn möglichst wenig an Additiv eingesetzt wird.

Somit stellen Fettsäuremonoalkylester mit einem Anteil von über 50 % gesättigten Fettsäuren ideale Additive zur Verbesserung der Schmiereigenschaften von schwefelfreien Dieseltreibstoffen dar.

Mit den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung noch näher erläutert.

Beispiel 1

Ausgangsprodukt war tierisches Fett mit folgender Fettsäurezusammensetzung:

Laurinsäure:	0,2 %
Myristinsäure:	1,86 %
Palmitinsäure:	25,17 %
Stearinsäure:	14,47 %
Ölsäure:	42,98 %
Linolsäure:	9,24 %

Dieses Fett wurde nach bekannten Verfahren mit Methanol und Kaliumhydroxid in die entsprechenden Fettsäuremethylester übergeführt. Die erhaltenen Fettsäuremethylester wurden durch fraktionierte Kristallisation bei tiefen Temperaturen in zwei Fraktionen getrennt, von denen die eine Fraktion mit hohem Anteil von gesättigten Fettsäuren als Schmiermitteladditiv eingesetzt wurde. Die Fettsäurezusammensetzung dieser Fraktion war wie folgt:

Laurinsäure:	2,06 %
Myristinsäure:	0,44 %
Palmitinsäure:	33,75 %
Stearinsäure:	35,00 %
Ölsäure:	21,26 %
Linolsäure:	2,62 %

Es wurden Mischungen dieser Fraktion mit unadditiviertem schwefelfreiem Dieseltreibstoff hergestellt und die Schmierfähigkeit durch die Bestimmung des HFRR-Verschleißtests entsprechend CEC F-06-A-96 festgestellt.

Als Vergleich wurden verschiedene Biodieselprouben, hergestellt aus Rapsöl, Sojaöl und gebrauchtem Speiseöl ebenfalls mit dem gleichen Test vermessen.

Methylesterprobe	0,5 %	1,0 %	2,0 %
Methylester aus tier.Fett nach frakt. Kristallisation	443	420	321
Rapsöl	509	359	320
Altspeiseöl	521	375	322
Sojaöl	540	483	487

HFRR-Abriebwerte in μm ; Referenzwert von unadditiviertem Treibstoff: 569 μm

Beispiel 2

Als Rohstoff zur Herstellung von Fettsäuremethylestern wurde ein technisches Fettsäuredestillat aus Palmöl mit folgender Fettsäurezusammensetzung eingesetzt:

Myristinsäure:	1,59 %
Palmitinsäure:	52,07 %
Stearinsäure:	3,93 %
Ölsäure:	33,80 %
Linolsäure:	8,37 %

Dieses Fettsäuregemisch wurde mithilfe von Methanol und konz. Schwefelsäure als Katalysator umgesetzt, wobei die entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten wurden.

Es wurden Mischungen dieser Fettsäuremethylester mit unadditiviertem schwefelfreien Dieseltreibstoff hergestellt und die Schmierfähigkeit durch die Bestimmung des HFRR-Verschleißtests entsprechend CEC F-06-A-96 festgestellt.

Menge an Methylester	0,5 %	1,0 %
HFRR	426	367

HFRR-Abriebwerte in μm ; Referenzwert von unadditiviertem Treibstoff: 569 μm

Beispiel 3

Als Rohstoff zur Herstellung von Fettsäuremethylestern wurde Palmstearin, welches durch fraktionierte Kristallisation aus Palmöl hergestellt wurde, mit folgender Fettsäurezusammensetzung eingesetzt:

Myristinsäure:	1,3 %
Palmitinsäure:	73,83 %
Stearinsäure:	4,84 %
Ölsäure:	16,56 %
Linolsäure:	3,52 %

Palmstearin wurde mithilfe von Methanol und Kaliumhydroxid als Katalysator einer mehrstufigen Umesterung unterzogen, wobei die entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten wurden.

Es wurden Mischungen dieser Fettsäuremethylester mit unadditiviertem schwefelfreien Dieseltreibstoff hergestellt und die Schmierfähigkeit durch die Bestimmung des HFRR-Verschleißtests entsprechend CEC F-06-A-96 festgestellt.

Menge an Methylester	0,5 %	1,0 %
HFRR	534	447

HFRR-Abriebwerte in μm ; Referenzwert von unadditiviertem Treibstoff: 569 μm

Beispiel 4

Als Rohstoff zur Herstellung von Fettsäuremethylestern wurde rohes Palmöl mit folgender Fettsäurezusammensetzung eingesetzt:

Myristinsäure:	1,07 %
Palmitinsäure:	44,23 %
Stearinsäure:	4,68 %
Ölsäure:	38,28 %
Linolsäure:	11,74 %

Dieses Palmöl wurde mithilfe von Methanol und Kaliumhydroxid als Katalysator einer mehrstufigen Umesterung unterzogen, wobei die entsprechenden Fettsäuremethylester erhalten wurden.

Es wurden Mischungen dieser Fettsäuremethylester mit unadditiviertem schwefelfreien Dieseltreibstoff hergestellt und die Schmierfähigkeit durch die Bestimmung des HFRR-Verschleißtests entsprechend CEC F-06-A-96 festgestellt.

Menge an Methylester	0,5 %	1,0 %
----------------------	-------	-------

HFRR	477	456
------	-----	-----

HFRR-Abriebwerte in μm ; Referenzwert von unadditiviertem Treibstoff: 569 μm

Patentansprüche:

1. Schwefelarmer Dieseltreibstoff enthaltend max. 0,2 Gew.-% Schwefel und Fettsäuremonoalkylester in einer Menge zwischen 10 und 50.000 ppm als Schmierfähigkeitsverbesserer,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Fettsäurereste der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen.

2. Dieseltreibstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäuremonoalkylester als Fettsäuremethylester vorliegen.

3. Dieseltreibstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäuremonoalkylester aus pflanzlichen Fetten und/oder Ölen hergestellt wurden.

4. Dieseltreibstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich ein oder mehrere Additive zur Cetanzahl-Verbesserung oder zur Verbesserung des Kälteverhaltens enthält.

5. Mittel zur Verbesserung der Schmierfähigkeit von Dieseltreibstoffen enthaltend Fettsäuremonoalkylester, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäurereste der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen.

6. Verfahren zur Herstellung eines Fettsäuremonoalkylesters, dessen Fettsäurereste zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Fettsäuremonoalkylester, dessen Fettsäurereste von gesättigten und von ungesättigten Fettsäuren stammt, einer fraktionierten Kristallisation oder einer Destillation unterworfen wird.

7. Verwendung von Fettsäuremonoalkylestern als Schmierfähigkeitsverbesserer für schwefelarme Dieseltreibstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäurereste der Fettsäuremonoalkylester zu mindestens 50%, insbesondere mindestens 70% von gesättigten Fettsäuren stammen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT2004/000214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L1/18 C10L10/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10L				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 101 11 857 A (RADIG WOLFRAM) 12 September 2002 (2002-09-12) paragraph '0008!; claim 1; examples 1,2	1-7		
X	EP 0 635 558 A (EURON SPA) 25 January 1995 (1995-01-25) cited in the application claims 1-3,8	1-5,7		
X	WO 94/17160 A (BOVINGTON CHARLES HERBERT ; MACRAE COLIN JOHN DOUGLAS (GB); CAPROTTI R) 4 August 1994 (1994-08-04) cited in the application page 6, line 29 - line 31 page 7, line 18 - line 23; claims 1,5 ----- -/--	1-5,7		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.			
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <ul style="list-style-type: none"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			<ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	<ul style="list-style-type: none"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
<ul style="list-style-type: none"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	<ul style="list-style-type: none"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family 			
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center; font-weight: bold;">18 August 2004</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center; font-weight: bold;">06/09/2004</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Bertrand, S</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT2004/000214

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 920 691 A (FAINMAN MORTON Z) 1 May 1990 (1990-05-01) column 5 - column 7; claim 1 -----	1-5,7
X	WO 03/022960 A (PENNZOIL QUAKER STATE COMPANY ; FANG JIAFU (US); GUNSEL SELDA (US)) 20 March 2003 (2003-03-20) page 6, line 15 - page 7, line 5; claims 41,42,44 -----	1-5,7
X	WO 02/100987 A (FREDRIKSON MARTTI ; AHONEN HEIKKI (FI); FORCHEM OY (FI)) 19 December 2002 (2002-12-19) page 4, line 1 - line 2; claims 1,12; example 1 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/AT2004/000214

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10111857	A	12-09-2002	DE 10111857 A1	12-09-2002
EP 0635558	A	25-01-1995	IT MI931611 A1	23-01-1995
			AT 173755 T	15-12-1998
			AU 673607 B2	14-11-1996
			AU 6752494 A	02-02-1995
			CA 2128362 A1	22-01-1995
			DE 69414770 D1	07-01-1999
			DE 69414770 T2	20-05-1999
			DK 635558 T3	09-08-1999
			EP 0635558 A1	25-01-1995
			ES 2123706 T3	16-01-1999
			FI 943367 A	22-01-1995
			JP 7062363 A	07-03-1995
			KR 128382 B1	01-04-1998
			NO 942706 A	23-01-1995
			SG 54991 A1	21-12-1998
			SI 635558 T1	28-02-1999
			US 5599358 A	04-02-1997
WO 9417160	A	04-08-1994	AT 148157 T	15-02-1997
			AU 676713 B2	20-03-1997
			AU 5969794 A	15-08-1994
			BR 9405814 A	05-12-1995
			CA 2154344 A1	04-08-1994
			DE 69401576 D1	06-03-1997
			DE 69401576 T2	28-05-1997
			DK 680506 T3	18-08-1997
			WO 9417160 A1	04-08-1994
			EP 0608149 A1	27-07-1994
			EP 0680506 A1	08-11-1995
			ES 2098125 T3	16-04-1997
			FI 953499 A	20-09-1995
			GR 3022462 T3	30-04-1997
			JP 2634697 B2	30-07-1997
			JP 8505893 T	25-06-1996
			NO 952830 A	08-09-1995
			RU 2161640 C2	10-01-2001
			ZA 9400447 A	01-09-1994
US 4920691	A	01-05-1990	NONE	
WO 03022960	A	20-03-2003	EP 1425365 A2	09-06-2004
			WO 03022960 A2	20-03-2003
WO 02100987	A	19-12-2002	FI 20011214 A	09-12-2002
			CA 2445904 A1	19-12-2002
			EP 1392801 A1	03-03-2004
			WO 02100987 A1	19-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT/2004/000214

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C10L1/18 C10L10/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C10L		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 11 857 A (RADIG WOLFRAM) 12. September 2002 (2002-09-12) Absatz '0008!; Ansprüche 1; Beispiele 1,2 -----	1-7
X	EP 0 635 558 A (EURON SPA) 25. Januar 1995 (1995-01-25) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-3,8 -----	1-5,7
X	WO 94/17160 A (BOVINGTON CHARLES HERBERT ; MACRAE COLIN JOHN DOUGLAS (GB); CAPROTTI R) 4. August 1994 (1994-08-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 29 - Zeile 31 Seite 7, Zeile 18 - Zeile 23; Ansprüche 1,5 ----- style="text-align: center;">-/--	1-5,7
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
18. August 2004		06/09/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bertrand, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 920 691 A (FAINMAN MORTON Z) 1. Mai 1990 (1990-05-01) Spalte 5 - Spalte 7; Anspruch 1 -----	1-5,7
X	WO 03/022960 A (PENNZOIL QUAKER STATE COMPANY ; FANG JIAFU (US); GUNSEL SELDA (US)) 20. März 2003 (2003-03-20) Seite 6, Zeile 15 - Seite 7, Zeile 5; Ansprüche 41,42,44 -----	1-5,7
X	WO 02/100987 A (FREDRIKSON MARTTI ; AHONEN HEIKKI (FI); FORCHEM OY (FI)) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) Seite 4, Zeile 1 - Zeile 2; Ansprüche 1,12; Beispiel 1 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/AT2004/000214

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10111857	A	12-09-2002	DE 10111857 A1	12-09-2002
EP 0635558	A	25-01-1995	IT MI931611 A1	23-01-1995
			AT 173755 T	15-12-1998
			AU 673607 B2	14-11-1996
			AU 6752494 A	02-02-1995
			CA 2128362 A1	22-01-1995
			DE 69414770 D1	07-01-1999
			DE 69414770 T2	20-05-1999
			DK 635558 T3	09-08-1999
			EP 0635558 A1	25-01-1995
			ES 2123706 T3	16-01-1999
			FI 943367 A	22-01-1995
			JP 7062363 A	07-03-1995
			KR 128382 B1	01-04-1998
			NO 942706 A	23-01-1995
			SG 54991 A1	21-12-1998
			SI 635558 T1	28-02-1999
			US 5599358 A	04-02-1997
WO 9417160	A	04-08-1994	AT 148157 T	15-02-1997
			AU 676713 B2	20-03-1997
			AU 5969794 A	15-08-1994
			BR 9405814 A	05-12-1995
			CA 2154344 A1	04-08-1994
			DE 69401576 D1	06-03-1997
			DE 69401576 T2	28-05-1997
			DK 680506 T3	18-08-1997
			WO 9417160 A1	04-08-1994
			EP 0608149 A1	27-07-1994
			EP 0680506 A1	08-11-1995
			ES 2098125 T3	16-04-1997
			FI 953499 A	20-09-1995
			GR 3022462 T3	30-04-1997
			JP 2634697 B2	30-07-1997
			JP 8505893 T	25-06-1996
			NO 952830 A	08-09-1995
			RU 2161640 C2	10-01-2001
			ZA 9400447 A	01-09-1994
US 4920691	A	01-05-1990	KEINE	
WO 03022960	A	20-03-2003	EP 1425365 A2	09-06-2004
			WO 03022960 A2	20-03-2003
WO 02100987	A	19-12-2002	FI 20011214 A	09-12-2002
			CA 2445904 A1	19-12-2002
			EP 1392801 A1	03-03-2004
			WO 02100987 A1	19-12-2002