

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-283027

(P2006-283027A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int.C1.

F 1

テーマコード(参考)

C10L	1/08	(2006.01)
C10L	1/02	(2006.01)
C10L	1/183	(2006.01)

C10L	1/08
C10L	1/02
C10L	1/183

4 H O 1 3

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-98321 (P2006-98321)
(22) 出願日	平成18年3月31日 (2006.3.31)
(31) 優先権主張番号	102005015475.1
(32) 優先日	平成17年4月4日 (2005.4.4)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(71) 出願人	501073862 デグサ アクチエンゲゼルシャフト D e g u s s a A G ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ ニクゼンプラッツ 1 B e n n i g s e n p l a t z 1, D - 4 0 4 7 4 D u e s s e l d o r f , G e r m a n y
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バイオディーゼルの酸化安定性を高める方法

(57) 【要約】

【課題】使用された一次酸化防止剤の効果を、先行技術によりバイオディーゼルの酸化安定性の改善のために使用された一次酸化防止剤と比較して高めること

【解決手段】置換されたビスフェノールをベースとする一次酸化防止剤をバイオディーゼルに添加することがバイオディーゼルの酸化安定性の明らかな改善を示すことが見出された

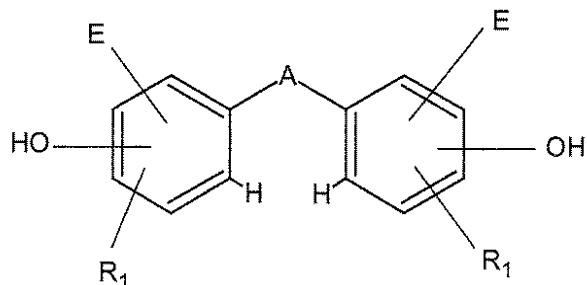
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の構造式

【化 1】

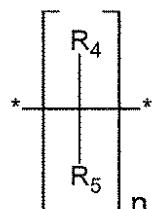


10

[式中、

 $A =$

【化 2】

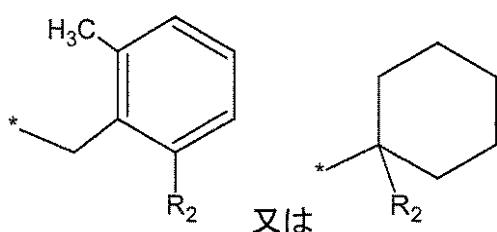


20

、 - S - 、

 $n = 1 \sim 5$ 、 $E =$ メチル - 、 t e r t - ブチル - 、

【化 3】



30

 R_1 、 R_4 、 R_5 = 水素、 アルキル基及び R_2 = 水素、 メチル基]

の少なくとも 1 種の一次酸化防止剤を、 安定化すべきバイオディーゼルに、 10 ~ 200 00 ppm (w / w) の量で添加することを特徴とする、 バイオディーゼルの酸化安定性を高める方法。

【請求項 2】

前記一次酸化防止剤を、 バイオディーゼルに添加する前に有機溶剤に溶解させることを特徴とする、 請求項 1 記載の方法。 40

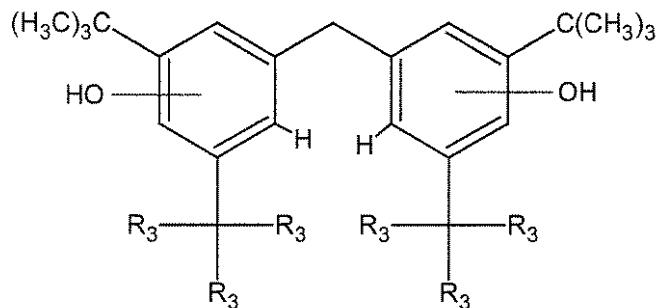
【請求項 3】

前記一次酸化防止剤を、 エネルギー・キャリアのバイオディーゼルに添加する前に、 マスター・バッチの製造のためにバイオディーゼルに溶解させることを特徴とする、 請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

構造式

【化4】



10

[R_3 = 水素、メチル基]の少なくとも1種の一次酸化防止剤を添加することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

少なくとも4,4'-メチレンビス[2,6-ジ-tert-ブチルフェノール]を、一次酸化防止剤としてバイオディーゼルに添加することを特徴とする、請求項4記載の方法。

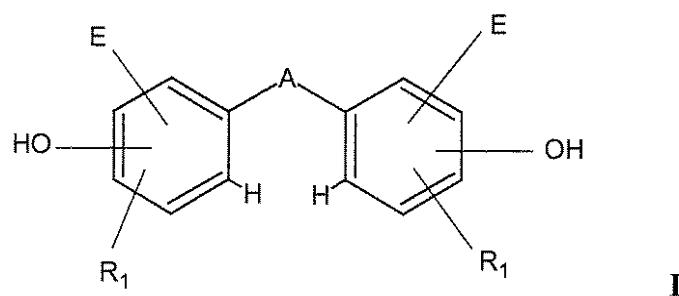
【請求項6】

少なくとも2,2'-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール]を、一次酸化防止剤としてバイオディーゼルに添加することを特徴とする、請求項4記載の方法。 20

【請求項7】

次の構造式

【化5】

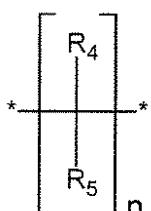


30

[式中、

A =

【化6】



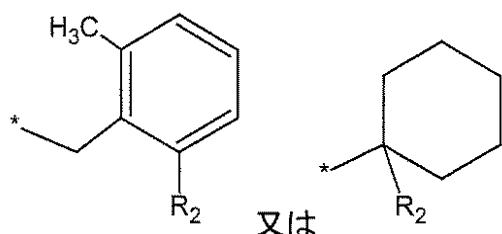
40

、-S-、

$n = 1 \sim 5$ 、

E = メチル-、tert-ブチル-、

【化7】



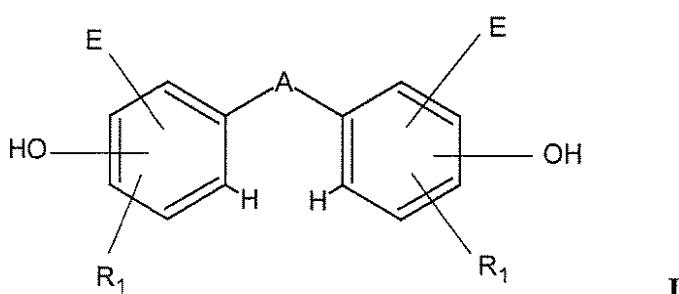
R_1 、 R_4 、 R_5 = 水素、アルキル基及び
 R_2 = 水素、メチル基]

の化合物の、バイオディーゼルの酸化安定性を高めるための一次酸化防止剤としての使用。
。

【請求項8】

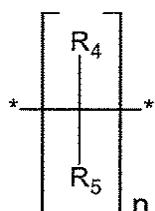
バイオディーゼルは、次の構造式

【化8】



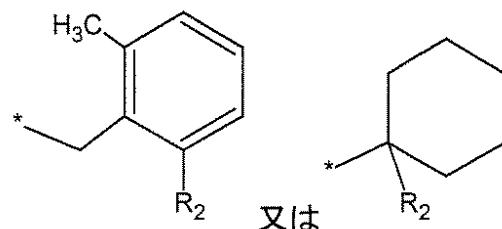
[式中、
 A =

【化9】



、 - S - 、
 n = 1 ~ 5、
 E = メチル - 、 t e r t - ブチル - 、

【化10】



R_1 、 R_4 、 R_5 = 水素、アルキル基及び
 R_2 = 水素、メチル基]

の少なくとも1種の一次酸化防止剤 10 ~ 20000 ppm (w/w) を有することを特徴とする、酸化安定化されたバイオディーゼル。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、バイオディーゼルの酸化安定性を高める方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来のディーゼル燃料に代わる燃料として、今日では、植物油、獣脂及び廃食用油脂のモノアルキルエステルからなるバイオディーゼルが使用されることが増している。バイオディーゼルは、油、例えばナタネ油、大豆油又はヒマワリ油、更に廃食用油を、触媒の存在でアルコールでエステル交換することにより得られる。

【0003】

最近では、乗用車分野において代替ディーゼル燃料としてバイオディーゼルの重要性が次第に増してきているため、数年来、バイオディーゼルの生産も相応する規模で増加している。バイオディーゼルは不飽和脂肪酸エステルの含有量が高く、空気酸素によって容易に酸化してしまう。この場合に生成される生成物（特に酸、樹脂）は噴射ポンプ及び／又は導管中の腐食及び閉塞を引き起こしかねない。自動車燃料として代替のバイオディーゼルの使用が増すことにより、酸化安定化されたバイオディーゼルが必要となる。先行技術によると、DIN EN 14214の規格に要求された酸化安定性を満たすために、バイオディーゼルに一次酸化防止剤として有利に2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）が添加される。

【0004】

酸化防止剤としての2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの使用は、¹⁰ 欧州特許明細書EP 0 189 049に記載されている。前記明細書では、C₁₂～C₁₈-脂肪酸領域のパーム核脂肪酸メチルエステル中の単独の安定剤として、10～100 ppmの量での2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールの使用が記載されている。

【0005】

DE 102 52 714もしくはWO 2004/044104も、ジ-2,6-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを添加することによるバイオディーゼルの酸化安定性を高める方法を記載している。²⁰ バイオディーゼル中にモノアルキルヒドロキシトルエン又はジアルキルヒドロキシトルエン15～60質量%を溶解して含有する液状の原溶液を、安定化すべきバイオディーゼルに、バイオディーゼルの全体の溶液に対してモノアルキルヒドロキシトルエン又はジアルキルヒドロキシトルエン0.005～2質量%の濃度まで添加する。

【0006】

DE 102 52 715は、バイオディーゼルの貯蔵安定性を高める方法を記載していて、バイオディーゼル中に2,4-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシトルエン15～60質量%を溶解して含有する液状の原溶液を、安定化すべきバイオディーゼルに、バイオディーゼルの全体の溶液に対して2,4-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.005～2質量%の濃度まで添加する。

【特許文献1】EP 0 189 049**【特許文献2】DE 102 52 714****【特許文献3】WO 2004/044104****【特許文献4】DE 102 52 715****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

本発明の課題は、バイオディーゼルの酸化安定性を高めるための改善された方法を提供することであった。特に、前記の課題は、使用された一次酸化防止剤の効果を、先行技術によりバイオディーゼルの酸化安定性の改善のために使用された一次酸化防止剤と比較して高めることであった。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0008】

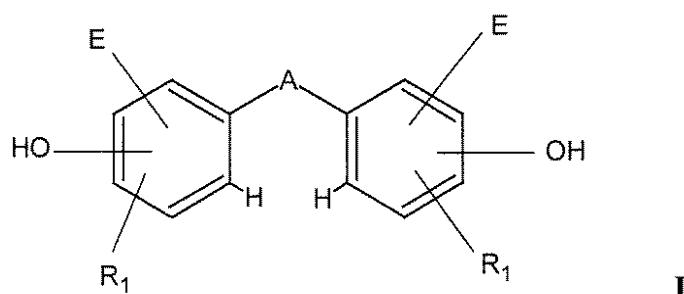
意外にも、置換されたビスフェノールをベースとする一次酸化防止剤をバイオディーゼルに添加することがバイオディーゼルの酸化安定性の明らかな改善を示すことが見出された。バイオディーゼル中で同じ量の一次酸化防止剤の場合に、本発明による方法により酸化安定化されたバイオディーゼルは、先行技術により酸化安定化されたバイオディーゼルよりも明らかに改善された酸化安定性を有する。このことは、本発明による方法では、先行技術による方法の場合よりも、一次酸化防止剤をより少なく使用できることを意味する。

【0009】

本発明の主題は、次の構造式

【0010】

【化1】



10

20

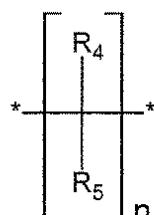
30

[式中、

A =

【0011】

【化2】



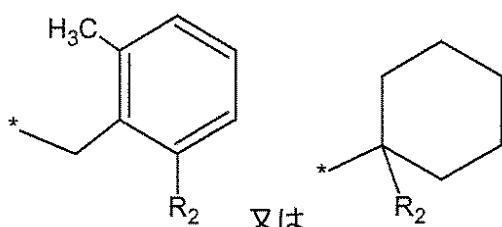
、 - S - 、

n = 1 ~ 5、

E = メチル - 、 t e r t - ブチル - 、

【0012】

【化3】



40

R₁、R₄、R₅ = 水素、アルキル基及び

R₂ = 水素、メチル基]

の少なくとも1種の一次酸化防止剤を、安定化すべきバイオディーゼルに、10~200 ppm (w/w) の量で添加することを特徴とする、バイオディーゼルの酸化安定性を高める方法である。

【0013】

50

本発明の他の主題は、バイオディーゼルの酸化安定性を高めるための一次酸化防止剤としての構造式Iの化合物の使用である。

【0014】

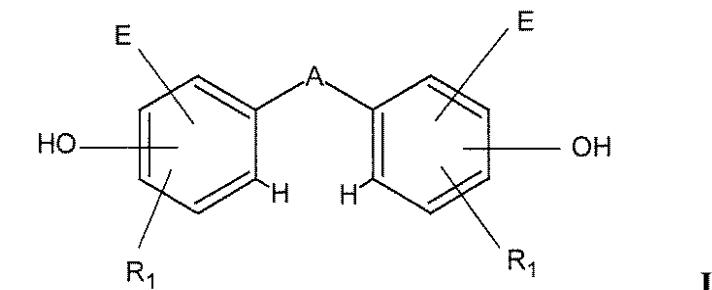
同様に、本発明の主題は、バイオディーゼルが構造式Iの少なくとも1種の一次酸化防止剤10~20000ppm(w/w)を有することを特徴とする酸化安定化されたバイオディーゼルである。

【0015】

バイオディーゼルの酸化安定性を高めるための本発明による方法は、次の構造式

【0016】

【化4】

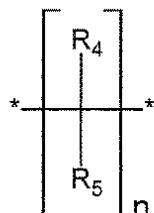


[式中、

A =

【0017】

【化5】



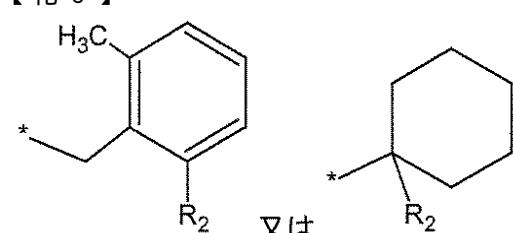
、 - S - 、

n = 1 ~ 5 、

E = メチル - 、 t e r t - ブチル - 、

【0018】

【化6】



R₁、R₄、R₅ = 水素、アルキル基及び

R₂ = 水素、メチル基]

の少なくとも1種の一次酸化防止剤を、安定化すべきバイオディーゼルに、10~20000ppm(w/w)、有利に50~12000ppm(w/w)及び特に100~8000ppm(w/w)の量で添加することを特徴とする。本発明による方法の場合に、R₁のタイプの置換基中のアルキル基として1~20、有利に1~10の炭素原子数を有するアルキル基を有する構造式Iの少なくとも1種の一次酸化防止剤を使用することができる。R₁のタイプの置換基のアルキル基は、この場合線状でも分枝状でもよい。

10

20

30

40

50

【0019】

構造式 I 及び II 中の E のタイプ及び A のタイプの置換基の定義における*の記号は、芳香族環系の炭素原子を表す。

【0020】

一次酸化防止剤とは、本発明の範囲内で、バイオディーゼル中で酸素によって引き起こされる不所望な変化を防止又は抑制する化合物又は前記化合物の混合物であると解釈される。バイオディーゼル中のこの一次酸化防止剤の作用様式は次の反応式に記載されていて、その際、R 及び R' は有機基を表し及びAOH は本発明による方法において使用された一次酸化防止剤を表す。

1. 連鎖開始



2. 連鎖成長



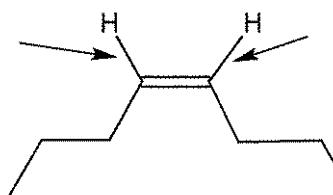
3. 連鎖停止



上記反応の他に、同様に酸素によって引き起こされる、脂肪酸アルキルエステルの二重結合との反応も行うことができる。この場合、酸素によって特に二重結合に対してアリル位に存在する炭素-水素結合が攻撃される：

【0021】

【化7】

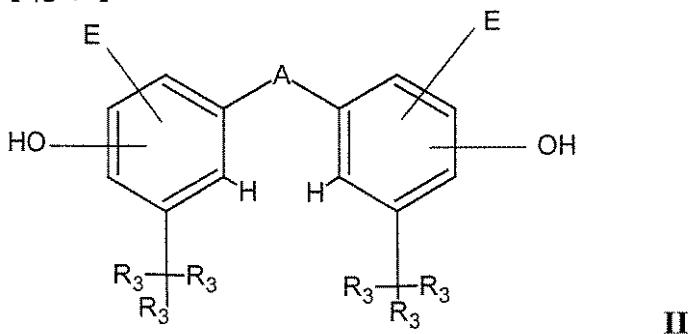


【0022】

特に、本発明による方法の場合には、次の構造式 II の少なくとも 1 種の一次酸化防止剤が添加される：

【0023】

【化8】



[式中、A =

【0024】

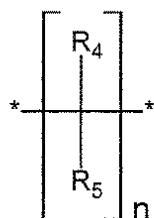
10

20

30

40

【化9】

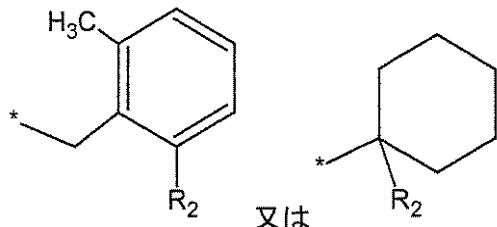


、 - S - 、

 $n = 1 \sim 5$ 、 $E =$ メチル - 、 t e r t - ブチル - 、

【0025】

【化10】



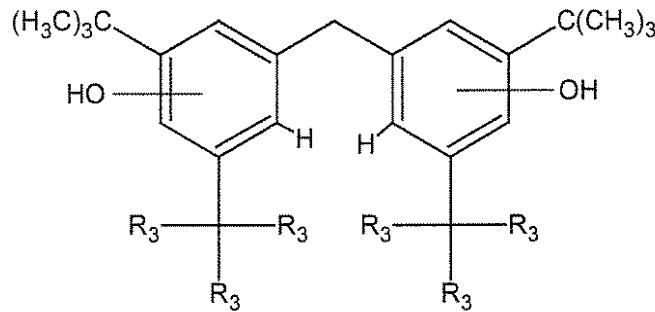
R_3 、 R_4 、 R_5 = 水素、 アルキル基及び
 R_2 = 水素、 メチル基] 。

【0026】

有利に、本発明による方法の場合に、次の構造式IIIの少なくとも1種の一次酸化防止剤が添加される :

【0027】

【化11】



[式中、 R_3 = 水素、 メチル基] 。

【0028】

本発明による方法の実施態様の場合には、構造式I、 II又はIIIの少なくとも1種の一次酸化防止剤が使用され、前記構造式のR1及びEのタイプの置換基はそれぞれ一対で同じであり、両方の置換されたフェニル構造も従って同じに構成されている。

【0029】

本発明による方法の他の実施態様の場合に、バイオディーゼルに一次酸化防止剤として、2,2-エチリデンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、2,2-エチリデンビス[6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール]、2,2-イソブチリデンビス[4,6-ジメチルフェノール]、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-(メチルシクロヘキシル)-フェノール]、2,2-メチレンビス[6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-(, -ジメチルベンジル

10

20

30

40

50

) - 4 - ノニルフェノール]、2 , 2 - メチレンビス[6 - (-メチルベンジル) - 4 - ノニルフェノール]、2 , 2 - メチレンビス[4 - メチル - 6 - ノニルフェノール]、2 , 2 - メチレンビス[6 - tert - ブチル - 4 - エチルフェノール]、2 , 2 - メチレンビス[6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール]、2 , 2 - チオビス[6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール]、4 , 4 - ブチリデンビス[2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール]、4 , 4 - メチレンビス[2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール]、4 , 4 - メチレンビス[6 - tert - ブチル - 2 - メチルフェノール]、4 , 4 - チオビス[2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール]及び / 又は 4 , 4 - イソプロピリデンジフェノールから選択される少なくとも 1 種の化合物を添加することができる。

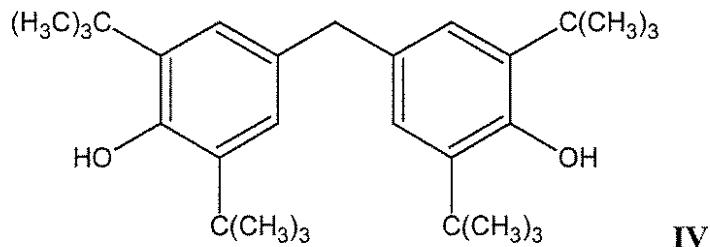
10

【0030】

従って、本発明による方法において、一次酸化防止剤として少なくとも 4 , 4 - メチレンビス[2 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール] (IV) をバイオディーゼルに添加するのが特に有利である。

【0031】

【化12】



IV

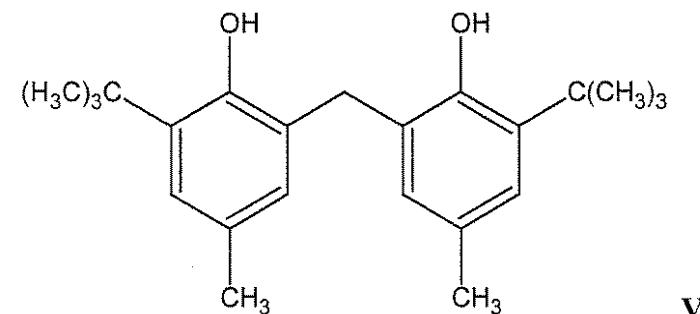
20

【0032】

本発明による方法において、一次酸化防止剤として少なくとも 2 , 2 - メチレンビス[6 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール] (V) をバイオディーゼルに添加するのがさらに特に有利である。

【0033】

【化13】



V

30

【0034】

構造式 I ~ V の化合物は、一次酸化防止剤の意味で唯一の化合物として、並びに構造式 I ~ V による異なる化合物の混合物として本発明による方法において使用することもできる。

40

【0035】

本発明による方法の場合には、構造式 I ~ V による一次酸化防止剤の他に、いわゆる二次酸化防止剤も、純物質として又は異なる二次酸化防止剤の混合物として使用することができる。二次酸化防止剤とは、本発明の範囲内で、ヒドロペルオキシド基を還元しながら直接分解して、その際新たにラジカルを生じさせないことができる化合物であると解釈される。

【0036】

50

二次酸化防止剤として、本発明の方法の場合に、有利に、

- 2 , 4 - ジ - ((オクチルチオ)メチル) - 6 - t e r t - ブチルフェノール、
- 2 , 4 - ジ - ((オクチルチオ)メチル) - 6 - メチルフェノール、
- 2 , 4 - ジ - ((オクチルチオ)メチル) - 6 - エチルフェノール又は
- 2 , 6 - ジ((ドデシルチオ)メチル) - 4 - ノニルフェノール、

から選択されるアルキルチオメチルフェノール、

有利に

- 2 , 2 - チオビス[6 - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェノール]、
- 2 , 2 - チオビス[4 - オクチルフェノール]、
- 4 , 4 - チオビス[6 - t e r t - ブチル - 3 - メチルフェノール]、
- 4 , 4 - チオビス[6 - t e r t - ブチル - 2 - メチルフェノール]、
- 4 , 4 - チオビス[3 , 6 - ジ - s e c - アミルフェノール]又は
- 4 , 4 - ビス[2 , 6 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル]ジスルフィド、

から選択されるヒドロキシル化されたチオジフェニルエーテル、

有利に

- トリフェニルホスフィット、
 - ジフェニルアルキルホスフィット、
 - フェニルジアルキルホスフィット、
 - トリス[ノニルフェニル]ホスフィット、
 - トリラウリルホスフィット、
 - トリオクタデシルホスフィット、
 - ジステアリル - ペンタエリトリットジホスフィット、
 - トリス[2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル]ホスフィット、
 - ジイソデシルペンタエリトリット - ジホスフィット、
 - ビス[2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - メチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[イソデシルオキシ]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[2 , 4 - ジ - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[2 , 4 , 6 - トリ - t e r t - ブチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - トリステアリル - ソルビット - トリホスフィット、
 - テトラキス[2 , 4 - ジ - t e r t - ブチルフェニル] - 4 , 4 - ピフェニレン - ジホスホニット、
 - 6 - イソオクチルオキシ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - t e r t - ブチル - 12 H - ジベンズ[d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、
 - 6 - フルオロ - 2 , 4 , 8 , 10 - テトラ - t e r t - ブチル - 12 - メチル - ジベンズ[d , g] - 1 , 3 , 2 - ジオキサホスホシン、
 - ビス[2 , 4 - ジ - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル]メチルホスフィット又は
 - ビス[2 , 4 - ジ - t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル]エチルホスフィット、
- から選択されるホスフィット又はホスホニット、
- 又は、有利に
- チオ - ジプロピオン酸のエステル、有利にラウリルエステル、ステアリルエステル、ミリスチルエステル又はトリデシルエステル、
 - メルカプトベンズイミダゾール、
 - 2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、
 - 亜鉛 - ジブチル - ジチオカルバマート、

10

20

30

40

50

- ジオクタデシルジスルフィド又は
- ペンタエリトリット - テトラキス [- ドデシルメルカプト] プロピオナート、
から選択されるペルオキシド破壊する化合物、
又はこれらの化合物の混合物を使用することができる。

【0037】

バイオディーゼルとは、本発明の範囲内で、エネルギーキャリアとして使用可能な全ての飽和及び／又は不飽和の脂肪酸アルキルエステル、特に脂肪酸メチルエステル又は脂肪酸エチルエステルであると解釈される。エネルギーキャリアとは、本発明の範囲内で、燃焼用燃料、例えば暖房用燃料でも、動力用燃料、例えば自動車用、トラック用、船舶用又は飛行機用の燃料であると解釈される。有利に、本発明による方法の場合に、自動車の動力用燃料として使用するためのバイオディーゼルの概念で通常提供されるバイオディーゼルが使用される。本発明による方法の場合に使用されるバイオディーゼルは、特に C₁ ~ C₂ - 脂肪酸アルキルエステル、有利に C₁ ~ C₂ - 脂肪酸メチルエステル又は C₁ ~ C₂ - 脂肪酸エチルエステルを有し、これは純粋な形で存在するか又は混合物として存在することができる。本発明による方法の場合に使用されるバイオディーゼルは、更に、全ての常用の添加物、例えば二次酸化防止剤、消泡剤、低温流動性向上剤を含有することができる。有利に、本発明による方法の場合に、アルコール、有利にメタノール又はエタノール、特に有利にメタノールを用いたエステル交換法により植物性油及び／又は動物性油から製造されるバイオディーゼルが使用される。有利に、本発明による方法の場合に、ナタネ油、大豆油、ヒマワリ油、パーム核油、ココヤシ油、ジャトロファ油、綿実油、落花生油、トウモロコシ油及び／又は廃食用油のエステル交換生成物からなるバイオディーゼルが使用される。しかしながら、前記エステル交換によりナタネ油、ヒマワリ油又は大豆油から得られるバイオディーゼルを使用するのが特に有利である。本発明による方法の場合に、多様な植物性油及び／又は動物性油のエステル交換生成物の混合物を使用することもできる。

【0038】

本発明による方法の特に有利な実施態様の場合に、バイオディーゼルとして飽和及び／又は不飽和脂肪酸アルキルエステル（その際、脂肪酸アルキルエステルは多様な脂肪酸アルキルエステルの混合物としても存在できる）と、液状のエネルギーキャリア、例えば鉱物性ディーゼル燃料、燃料油との混合物（ブレンドとも言われる）を使用することもできる。特に有利に、鉱物性ディーゼル燃料と、飽和及び／又は不飽和脂肪酸アルキルエステル 0 . 1 ~ 9 9 . 9 体積%、特に 1 ~ 5 0 体積%、有利に 2 ~ 2 5 体積%との混合物を使用する。本発明による方法の後続する方法工程において、酸化安定化されたバイオディーゼルに、液状のエネルギーキャリア、特に鉱物性ディーゼル燃料又は燃料油を 0 . 1 ~ 9 9 . 9 体積%、特に 1 ~ 5 0 体積%、有利に 2 ~ 2 5 体積%の量で添加することができる。

【0039】

一次酸化防止剤は、本発明による方法の場合に、1 0 ~ 2 0 0 0 0 p p m (w / w)、有利に 5 0 ~ 1 2 0 0 0 p p m (w / w)、殊に 1 0 0 ~ 8 0 0 0 p p m (w / w) の量で、固体としてバイオディーゼルに添加することができる。この方法工程の場合に、バイオディーゼルに二次酸化防止剤も 1 0 ~ 2 0 0 0 0 p p m (w / w)、有利に 5 0 ~ 1 2 0 0 0 p p m (w / w)、殊に 1 0 0 ~ 8 0 0 0 p p m (w / w) の量で添加することができる。

【0040】

有利に一次酸化防止剤は 1 8 ~ 6 0 、有利に 2 0 ~ 2 5 の温度で攪拌しながらバイオディーゼル中に溶かされる。

【0041】

本発明による方法の特別な実施態様の場合に、前記一次酸化防止剤はエネルギーキャリアのバイオディーゼルへの添加の前に、マスター・バッチの製造のためにバイオディーゼル中に溶かされる。このために、まず有利に一次酸化防止剤 1 0 ~ 8 0 質量%、特に 1 5 ~

10

20

30

40

50

70 質量%、特に有利に20～60質量%をバイオディーゼル中に溶かす。引き続き、このマスター・バッチをエネルギー・キャリアのバイオディーゼルに添加することができ、有利にこの添加は搅拌しながら18～60、有利に20～25の温度で行われる。

【0042】

本発明による方法の場合に一次酸化防止剤の無塵での取り扱いを達成するために、バイオディーゼルに、一次酸化防止剤と油、特に鉛油、バイオディーゼル又は油、例えば本発明による方法において製造されたバイオディーゼルの製造のために使用される油からなる組成物を添加することができる。有利に前記組成物は、前記油0.1～25質量%、有利に1～10質量%を有する。

【0043】

本発明による方法の他の実施態様の場合には、一次酸化防止剤はバイオディーゼルに添加する前に有機溶剤、有利にアルコール又は芳香族化合物中に溶かされる。このために、まず有利に一次酸化防止剤10～60質量%、有利に15～50質量%、特に有利に20～40質量%が、アルコール、特にエタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、又は芳香族化合物、特にトルエン、キシレン中に溶かされる。引き続き、この一次酸化防止剤の溶液をエネルギー・キャリアのバイオディーゼルに添加することができ、有利にこの添加は搅拌しながら18～60、有利に20～25の温度で行われる。

【0044】

本発明の他の主題は、バイオディーゼルの酸化安定性を高めるための一次酸化防止剤としての構造式Iの化合物の使用である。

【0045】

特に、本発明による使用の場合に、構造式IIの化合物、有利に構造式IIIの化合物が使用される。本発明による使用の特に有利な実施態様の場合には、構造式I、II又はIIIの化合物が使用され、前記化合物のR1及びEのタイプの置換基はそれぞれ一対同じであり、両方の置換されたフェニル構造も従って同じに構成されている。

本発明による使用の他の実施態様の場合に、一次酸化防止剤として、2,2-エチリデンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、2,2-エチリデンビス[6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール]、2,2-イソブチリデンビス[4,6-ジメチルフェノール]、2,2-メチレンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-(2-メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2-メチレンビス[6-シクロヘキシル-4-メチルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-(2,6-ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-(2,6-ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-エチルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール]、2,2-チオビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール]、4,4-ブチリデンビス[2-tert-ブチル-5-メチルフェノール]、4,4-メチレンビス[2,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、4,4-メチレンビス[6-tert-ブチル-2-メチルフェノール]、4,4-チオビス[2-tert-ブチル-5-メチルフェノール]及び/又は4,4-イソプロピリデンジフェノールから選択される化合物の1つが使用される。

【0046】

従って、本発明による使用の場合に4,4-メチレンビス[2,6-ジ-tert-ブチルフェノール](IV)を使用することが特に有利である。本発明による使用の場合に、2,2-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール](V)を使用するのが更に特に有利である。

【0047】

本発明の同様の主題は、バイオディーゼルが構造式Iの少なくも1種の一次酸化防止剤10～20000ppm(w/w)、有利に50～12000ppm(w/w)、殊に1

0.0 ~ 8000 ppm (w/w) を有することを特徴とする酸化安定化されたバイオディーゼルである。

【0048】

特に、本発明によるバイオディーゼルは、構造式ⅠⅠの少なくとも1種の一次酸化防止剤、有利に構造式ⅠⅡの少なくとも1種の一次酸化防止剤を有する。

【0049】

本発明によるバイオディーゼルの特に有利な実施態様の場合には、前記バイオディーゼルは構造式Ⅰ、ⅠⅠ又はⅠⅡの少なくとも1種の一次酸化防止剤を有し、前記構造式のR₁及びEのタイプの置換基はそれぞれ一対で同じであり、両方の置換されたフェニル構造も従って同じに構成されている。

【0050】

本発明によるバイオディーゼルの他の実施態様の場合に、前記バイオディーゼルは一次酸化防止剤として、2,2-エチリデンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、2,2-エチリデンビス[6-tert-ブチル-4-イソブチルフェノール]、2,2-イソブチリデンビス[4,6-ジメチルフェノール]、2,2-メチレンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-(2-メチルシクロヘキシル)-フェノール]、2,2-メチレンビス[6-(2-ジメチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-(2-メチルベンジル)-4-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[4-メチル-6-ノニルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-エチルフェノール]、2,2-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール]、2,2-チオビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール]、4,4-ブチリデンビス[2-tert-ブチル-5-メチルフェノール]、4,4-メチレンビス[2,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、4,4-メチレンビス[6-tert-ブチル-2-メチルフェノール]、4,4-チオビス[2-tert-ブチル-5-メチルフェノール]及び/又は4,4-イソプロピリデンジフェノールから選択される少なくとも1種の化合物を有する。

【0051】

従って、本発明によるバイオディーゼルは、一次酸化防止剤として少なくとも4,4-メチレンビス[2,6-ジ-tert-ブチルフェノール](IV)を有するのが特に有利である。本発明によるバイオディーゼルは、一次酸化防止剤として少なくとも2,2-メチレンビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール](V)を有するのが更に特に有利である。

【0052】

本発明によるバイオディーゼルは、一次酸化防止剤として、構造式Ⅰ~Ⅴによる化合物を純物質として並びに構造式Ⅰ~Ⅴによる異なる化合物を混合物として有してもよい。

【0053】

本発明によるバイオディーゼルは、特にC_{1~2}~C_{2~4}-脂肪酸アルキルエステル、有利にC_{1~2}~C_{2~4}-脂肪酸メチルエステル又はC_{1~2}~C_{2~4}-脂肪酸エチルエステルを有し、これは純粋な形で存在するか又は混合物として存在することができる。更に、本発明によるバイオディーゼルは、全ての常用の添加物、例えば二次酸化防止剤、消泡剤を含有することができる。有利に、本発明によるバイオディーゼルは、ナタネ油、大豆油、ヒマワリ油、パーム核油、ココヤシ油、ジャトロファ油及び/又は廃食用油のエステル交換生成物を有する。特に有利に、本発明によるバイオディーゼルは、ナタネ油、ヒマワリ油又は大豆油からのエステル交換により得られたエステル交換生成物を有する。本発明によるバイオディーゼルは、多様な植物性油及び/又は動物性油のエステル交換生成物の混合物を有することもできる。

【0054】

10

20

30

40

50

更に、本発明によるバイオディーゼルは、全ての常用の添加物、例えば二次酸化防止剤、消泡剤、低温流動性向上剤を含有することができる。二次酸化防止剤として、本発明によるバイオディーゼルは、有利に、

- 2,4-ジ-((オクチルチオ)メチル)-6-tert-ブチルフェノール、
- 2,4-ジ-((オクチルチオ)メチル)-6-メチルフェノール、
- 2,4-ジ-((オクチルチオ)メチル)-6-エチルフェノール又は
- 2,6-ジ((ドデシルチオ)メチル)-4-ノニルフェノール、

から選択されるアルキルチオメチルフェノール、

有利に

- 2,2-チオビス[6-tert-ブチル-4-メチルフェノール]、
- 2,2-チオビス[4-オクチルフェノール]
- 4,4-チオビス[6-tert-ブチル-3-メチルフェノール]、
- 4,4-チオビス[6-tert-ブチル-2-メチルフェノール]、
- 4,4-チオビス[3,6-ジ-sec-アミルフェノール]又は
- 4,4-ビス[2,6-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル]ジスルフィド、

から選択されるヒドロキシル化されたチオジフェニルエーテル、

有利に

- トリフェニルホスフィット、
 - ジフェニルアルキルホスフィット、
 - フェニルジアルキルホスフィット、
 - トリス[ノニルフェニル]ホスフィット、
 - トリラウリルホスフィット、
 - トリオクタデシルホスフィット、
 - ジステアリル-ペンタエリトリットジホスフィット、
 - トリス[2,4-ジ-tert-ブチルフェニル]ホスフィット、
 - ジイソデシルペンタエリトリット-ジホスフィット、
 - ビス[2,4-ジ-tert-ブチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット
 - ビス[2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[イソデシルオキシ]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - ビス[2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル]ペンタエリトリットジホスフィット、
 - トリステアリル-ソルビット-トリホスフィット、
 - テトラキス[2,4-ジ-tert-ブチルフェニル]-4,4-ビフェニレン-ジホスホニット、
 - 6-イソオクチルオキシ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12H-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、
 - 6-フルオロ-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチル-12-メチル-ジベンズ[d,g]-1,3,2-ジオキサホスホシン、
 - ビス[2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル]メチルホスフィット又は
 - ビス[2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル]エチルホスフィット、
- から選択されるホスフィット又はホスホニット、
- 又は、有利に
- チオ-ジプロピオン酸のエステル、有利にラウリルエステル、ステアリルエステル、ミリスチルエステル又はトリデシルエステル、
 - メルカプトベンズイミダゾール、

10

20

30

40

50

- 2 - メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩、
- 亜鉛 - ジブチル - ジチオカルバマート、
- ジオクタデシルジスルフィド又は
- ペンタエリトリット - テトラキス [- ドデシルメルカプト] プロピオナート、
から選択されるペルオキシド破壊する化合物、
又はこれらの化合物の混合物を有する。

【0055】

本発明によるバイオディーゼルは、前記二次酸化防止剤を 10 ~ 20000 ppm (w / w)、有利に 50 ~ 12000 ppm (w / w)、殊に 100 ~ 8000 ppm (w / w) の量で有することができます。 10

【0056】

本発明によるバイオディーゼルは、有利に本発明による方法により製造される。

【0057】

以下の実施例は、本発明による方法を詳説するが、但し本発明はこの実施例に制限され
るべきではない。

【0058】

実施例 1 - 試料の製造

ビーカーガラス中で、20 で攪拌しながら一次酸化防止剤をバイオディーゼル中に溶
かし、透明な溶液が得られるまで攪拌した。使用された酸化防止剤並びに使用されたバイ
オディーゼル並びにこの量比を表 1 に記載した。 20

【0059】

実施例 2 - 試験法の実施

実施例 1 により製造された試料を、試験法 DIN EN 14112に基づき 110 の試験温度で
その酸化安定性に関して試験した。

【0060】

実施例 3 - 試験法の結果

表 1 :

【0061】

【表1】

酸化防止剤	酸化防止剤の量 [ppm]	酸化安定性 [110°Cでh]
ナタネ油メチルエステル		
-	-	5.1
4,4'-メチレンビス[2,6-ジ-tert.ブチルフェノール] ¹	500	8.0
2,6-ジ-tert.-ブチル-4-メチルフェノール ²	500	7.1
廃食用油メチルエステル		
-	-	4.0
2,2'-メチレンビス[6-tert.-ブチル-4-メチルフェノール] ³	2000	19.8
4,4'-メチレンビス[2,6-ジ-tert.ブチルフェノール] ¹	2000	17.1
2,6-ジ-tert.-ブチル-4-メチルフェノール ²	2000	12.0
大豆油メチルエステル		
-	-	3.5
2,2'-メチレンビス[6-tert.-ブチル-4-メチルフェノール] ³	2000	12.0
4,4'-メチレンビス[2,6-ジ-tert.ブチルフェノール] ¹	2000	10.9
2,6-ジ-tert.-ブチル-4-メチルフェノール ²	2000	8.2
ヒマワリ油メチルエステル		
-	-	1.6
2,2'-メチレンビス[6-tert.-ブチル-4-メチルフェノール] ³	4000	13.0
4,4'-メチレンビス[2,6-ジ-tert.ブチルフェノール] ¹	4000	12.8
2,6-ジ-tert.-ブチル-4-メチルフェノール ²	4000	9.0

¹ Degussa社の商品名IONOL 220を購入² Degussa社の商品名IONOL CPを購入³ Degussa社の商品名IONOL 46を購入

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
(72)発明者 ハルク - オルフ アスバール
ドイツ連邦共和国 ゲンハイム ライファイゼンシュトラーセ 3
(72)発明者 トーマス ボンバ
ドイツ連邦共和国 レーダースハイム ハウプトシュトラーセ 171
F ターム(参考) 4H013 BA00