

(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
7. September 2012 (07.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/117004 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:** Nicht klassifiziert
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/053392
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
29. Februar 2012 (29.02.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
11156374.8 1. März 2011 (01.03.2011) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** BÖHNKE, Harald [DE/DE]; Eichendorffstr. 19, 68167 Mannheim (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** MEDIUM CHAIN ALKANOLS IN ADDITIVE CONCENTRATES FOR IMPROVING THE REDUCTION OF FOAM IN FUEL OILS

(54) **Bezeichnung :** MITTELKETTIGE ALKANOLE IN ADDITIVKONZENTRATEN ZUR VERBESSERUNG DER SCHAUMREDUKTION IN BRENNSTOFFÖLEN

(57) **Abstract:** The invention relates to C₅- to C₁₅-alkanols which can be used to improve the defoaming effect of a silicon-containing anti-foaming agents in fuel oils, in particular in bio-fuel oils, which contain at least one additive having a detergent effect. Said type of alkanols are used in additive concentrates which contain, in addition to aromatic hydrocarbon or hydrocarbon mixtures having a boiling point of between 100 - 250°C or C₅- to C₁₂-alkyl nitrates and silicon-containing anti-foaming agents, additives having a detergent effect and optionally commercially available dehazers.

(57) **Zusammenfassung:** C₅- bis C₁₅-Alkanole eignen sich zur Verbesserung der Entschäumerwirkung eines siliziumhaltigen Antischaummittels in Brennstoffölen, insbesondere in Biobrennstoffölen, welche mindestens ein Additiv mit Detergenz-Wirkung enthalten. Solche Alkanole werden in Additivkonzentratem eingesetzt, die ausserdem aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedepunkt von 100 bis 250°C oder C₅- bis C₁₂-Alkylnitrate sowie siliziumhaltige Antischaummittel, Additive mit Detergenzwirkung und gegebenenfalls handelsübliche Dehazers enthalten.



WO 2012/117004 A2

Mittelkettige Alkanole in Additivkonzentraten zur Verbesserung der Schaumreduktion in Brennstoffölen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mittelkettigen Alkanolen zur Verbesserung der Entschäumerwirkung eines siliziumhaltigen Antischaummittels in Brennstoffölen, welche mindestens ein Additiv mit Detergenz-Wirkung enthalten. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Additivkonzentrat und dessen Verwendung zur Verbesserung der Schaumreduktion in Brennstoffölen, das mittelkettige Alkanole, aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische und/oder Alkylnitrate, siliziumhaltige Antischaummittel sowie Additive mit Detergenz-Wirkung enthält. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist weiterhin ein entsprechendes additiviertes Brennstofföl.

10

15

Brennstofföle enthalten in der Regel Antischaummittel, die das Schäumen des Brennstofföles bei Bewegung oder mechanischer Beanspruchung, beispielsweise beim Umfüllen oder Einfüllen in Vorratsbehälter oder Tanks, verhindern oder auf ein tolerierbares Maße reduzieren sollen. Überschäumen, reduzierte Füllmengen, längere Füllzeiten und damit geringere Effizienz von Tankstellen sind die wesentlichen Gründe, warum Antischaummittel (auch Entschäumer genannt) heute zu den Standardkomponenten in modernen multifunktionalen Dieseladditivpaketen zählen. Üblich sind hierbei zumeist siliziumhaltige, auf der Organosilikon-Chemie basierende Antischaummittel wie Polysiloxane oder Silikonöle.

20

25

So werden in der WO 00/39254 (1) in Brennstoffölen einsetzbare Additivpakete beschrieben, welche als Additiv mit Detergenz-Wirkung das Umsetzungsprodukt aus Polyisobutenylsuccinanhydrid (mit einer Polyisobutenylkette mit $M_n = 950$) mit Tetraethylenpentamin, als Cetanzahlverbesserer 2-Ethylhexylnitrat und als Lösungsmittel 2-Ethylhexanol in Kombination mit einem handelsüblichen Organosilikon-Antischaummittel enthalten. Das Gew.-Verhältnis von 2-Ethylhexylnitrat zu 2-Ethylhexanol liegt dabei nie über 3:1.

30

35

Aus der US 2010/0107479 A1 (2) ist ein Dieselmotortreibstoffadditivpaket bekannt, das gemäß dortiger Tabelle 1 als Additiv mit Detergenz-Wirkung 42 mg/kg des Umsetzungsproduktes aus Polyisobutenylsuccinanhydrid mit Tetraethylenpentamin im Mol-Verhältnis 1:1, 20 mg/kg 2-Ethylhexylnitrat als Lösungsmittel, 132 mg/kg eines aromatischen Kohlenwasserstoffgemisches als weiteres Lösungsmittel und 8 mg/kg eines üblichen Siloxan-Antischaummittels enthält.

40

In der EP 0 681 023 A1 (3) werden Brennstofföle wie Dieselmotortreibstoffe, Kerosin, Turbinentreibstoffe, Heizöle und unter anderem auch Biobrennstofföle, die pflanzliche Öle umfassen, beschrieben, welche metallhaltige Detergentien wie Alkali- oder Erdalkalimetallsalze von Säuren oder Phenolen, Antischaummittel wie wasserlösliche Polyether-Polysiloxan-Copolymere und aschefreie Dispergatoren wie Polyisobutenylsuccinimide enthalten sowie fakultativ weitere Komponenten wie Lösungsmittel, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, öllösliche Alkohole

le, Demulgatoren, Korrosionsinhibitoren, Trägerflüssigkeiten, Antioxidantien, Metalldeaktivatoren, Kaltfließverbesserer oder Wachsinhibitoren aufweisen können.

5 Die Wirkung von Antischaummitteln in Brennstoffölen ist jedoch noch verbesserungsbedürftig, insbesondere wenn sie in multifunktionalen Dieseladditivpaketen, welche als Hauptwirkkomponenten aschefreie Additive mit Detergenz-Wirkung enthalten, eingemischt den Brennstoffölen bzw. Dieselkraftstoffen zugeführt werden. Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war es, die Entschäumerwirkung der bekannten Antischaummittel, insbesondere der siliziumhaltigen Antischaummittel, zu verbessern und ein dementsprechendes Additivkonzentrat
10 zum Einsatz als Additivpaket in Brennstoffölen bereitzustellen, welches die Schaumreduktion in Brennstoffölen verbessert.

Demgemäß wurde in einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines C₅- bis C₁₅-Alkanols zur Verbesserung der Entschäumerwirkung eines siliziumhaltigen Antischaummittels in Brennstoffölen, welche mindestens ein Additiv mit Detergenz-Wirkung enthalten, gefunden.
15

Weiterhin wurde in einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Additivkonzentrat gefunden, welches
20

- (A) 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 8 Gew.-%, vor allem 3 bis 6 Gew.-%, mindestens eines C₅- bis C₁₅-Alkanols,
- (B) 0,5 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 75 Gew.-%, vor allem 15 bis 70 Gew.-%, entweder (i) mindestens eines aromatischen Kohlenwasserstoffes oder Kohlenwasserstoffgemisches mit einem Siedepunkt oder einem überwiegenden Siedebereich im Temperaturbereich von 100°C bis 250°C oder (ii) mindestens eines C₅- bis C₁₂-Alkylnitrates oder (iii) einer Mischung aus (i) und (ii), mit der Maßgabe, dass die Menge der Komponente (B) mindestens das fünffache der Menge des C₅- bis C₁₅-Alkanols der Komponente (A) beträgt,
25
- (C) 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, vor allem 0,4 bis 1,3 Gew.-%, mindestens eines siliziumhaltigen Antischaummittels,
30
- (D) 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 7 bis 29 Gew.-%, vor allem 15 bis 28 Gew.-%, mindestens eines Additivs mit Detergenzwirkung und
35
- (E) 0 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, vor allem 1 bis 3,5 Gew.-%, mindestens eines handelsüblichen Dehazers,
40

enthält, wobei die Summe der Komponenten (A) bis (E) in jedem Fall 100 Gew.-% beträgt, und mit der Maßgabe, dass zusätzlich mindestens eines der nachfolgenden Kriterien erfüllt wird:

(γ) die Menge des Additivs mit Detergenz-Wirkung der Komponente (D) beträgt mindestens das Zehnfache, insbesondere mindestens das Fünfzehnfache, der Menge des siliziumhaltigen Antischaummittels der Komponente (C);

5

(δ) die Menge des C₅- bis C₁₅-Alkanols der Komponente (A) beträgt mindestens das Dreifache, insbesondere mindestens das Vierfache, der Menge des siliziumhaltigen Antischaummittels der Komponente (C)

10 Vorzugsweise werden beide Kriterien (γ) und (δ) erfüllt.

Die verbesserte Wirkung verdankt die vorliegende Erfindung dem Einsatz bestimmter mittelkettiger Alkanole und vor allem dem genau aufeinander abgestimmten Verhältnis der Komponenten (A), (B), (C) und (D). Der erfindungsgemäße Einsatz der genannten mittelkettigen Alkanole wirkt sich insbesondere in Brennstoffölen, die Biobrennstofföle enthalten oder aus solchen bestehen, vorteilhaft auf das Schaumverhalten aus.

15

Unter mittelkettigen Alkanolen, die im erfindungsgemäßen Additivkonzentrat die Komponente (A) darstellen, sind C₅- bis C₁₅-Alkanole, insbesondere C₆- bis C₁₃-Alkanole, vor allem C₈- bis C₁₁-Alkanole, zu verstehen, die linear oder vorzugsweise verzweigt sind. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man bei beiden Aspekten der vorliegenden Erfindung n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, 2-Propylheptanol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol oder Isotrizecanol ein. Man kann auch eine Mischung der genannten Alkanole einsetzen. Ganz besonders bevorzugt wird 2-Ethylhexanol.

25

Unter siliziumhaltigen Antischaummitteln der Komponente (C) sind hier alle bekannten und im Mineralölbereich gebräuchlichen Antischaummittel organischer Struktur zu verstehen, die ein oder mehrere Siliziumatome im Molekül eingebaut enthalten. Dies können beispielsweise Polysiloxane oder Silikonöle sein. In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man bei beiden Aspekten der vorliegenden Erfindung polyethermodifizierte Polysiloxane ein. Diese können beispielsweise die Struktur eines Polyether-Poly-siloxan-Copolymers aufweisen.

30

Als Additive mit Detergenz-Wirkung der Komponente (D) werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, deren Wirkung in einem Verbrennungsmotor, insbesondere einem Dieselmotor, überwiegend oder zumindest zu einem wesentlichen Teil darin besteht, Ablagerungen zu beseitigen und/oder zu verhindern. Vorzugsweise handelt es sich bei den Detergentien um amphiphile Substanzen, die mindestens einen hydrophoben Kohlenwasserstoffrest mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht (M_n) von 85 bis 20.000, insbesondere von 300 bis 5000, vor allem von 500 bis 2500, und mindestens eine polare Gruppierung besitzen.

40

Vorzugsweise werden hier die Additive mit Detergenz-Wirkung ausgewählt unter:

- 5 (i) Verbindungen mit aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen;
- (ii) säurefrei quaternisierten Stickstoffverbindungen, erhältlich durch Addition einer Verbindung, die wenigstens eine mit einem Anhydrid reaktive Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige Gruppe und zusätzlich wenigstens eine quaternisierbare Amino-
10 Gruppe enthält, an eine Polycarbonsäureanhydrid-Verbindung und nachfolgende Quaternisierung;
- (iii) Polytetrahydrobenzoxazinen und Bistetrahydrobenzoxazinen

15 Aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleitete Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen enthaltende Additive gemäß obiger Gruppe (i) sind vorzugsweise entsprechende Derivate von Polyisobutenyl-Bernsteinsäureanhydrid, welche durch Umsetzung von konventionellem oder hochreaktivem Polyisobuten mit $M_n = 300$ bis 5000, vor allem mit $M_n = 500$ bis 2500, mit Maleinsäureanhydrid auf thermischem Weg oder über das chlorierte Polyisobuten erhältlich sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Derivate mit aliphatischen
20 Polyaminen wie Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin oder Tetraethylenpentamin. Bei den Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen handelt es sich beispielsweise um Carbonsäuregruppen, Säureamide, Säureamide von Di- oder Polyaminen, die neben der Amidfunktion noch freie Aminogruppen aufweisen, Bernsteinsäurederivate mit einer Säure- und einer Amidfunktion, Carbonsäureimide mit Monoaminen, Carbonsäureimide mit Di- oder Polyaminen, die neben der Imidfunktion noch freie Aminogruppen aufweisen, und Diimide, die durch die Umsetzung von Di- oder Polyaminen mit zwei Bernsteinsäurederivaten gebildet werden. Derartige Kraftstoffadditive sind insbesondere in US-A 4 849 572 beschrieben.

30 Säurefrei quaternisierte Stickstoffverbindungen gemäß obiger Gruppe (ii), die durch Addition einer Verbindung, die wenigstens eine mit einem Anhydrid reaktive Sauerstoff- oder Stickstoff-haltige Gruppe und zusätzlich wenigstens eine quaternisierbare Aminogruppe enthält, an eine Polycarbonsäureanhydrid-Verbindung und nachfolgende Quaternisierung, insbesondere mit einem Epoxid in Abwesenheit von freier Säure, erhältlich sind,
35 werden in der EP-Patentanmeldung Az. 10 168 622.8 beschrieben. Als Verbindungen mit wenigstens einer mit einem Anhydrid reaktiven Sauerstoff- oder Stickstoff-haltigen Gruppe und zusätzlich wenigstens einer quaternisierbaren Aminogruppe eignen sich insbesondere Polyamine mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe und mindestens einer tertiären Aminogruppe. Als Polycarbonsäureanhydride kommen insbesondere Dicarbonsäuren wie
40 Bernsteinsäure mit einem länger-kettigen Hydrocarbylsubstituenten, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n für den Hydrocarbylsubstituenten von 200 bis 10.000, vor allem von 350 bis 5.000, in Betracht. Eine solche quaternisierte Stickstoffverbindung ist bei-

spielsweise das bei 40°C erhaltene Umsetzungsprodukt von Polyisobutenylsuccinanhydrid, bei dem der Polyisobutenylrest typischerweise ein M_n von 1000 aufweist, mit 3-(Dimethyl-amino)-propylamin, welches ein Polyisobutenylbernsteinsäurehalbamid darstellt und das anschließend mit Styroloxid in Abwesenheit von freier Säure bei 70°C quaternisiert wird.

5

Polytetrahydrobenzoxazinen und Bistetrahydrobenzoxazinen gemäß obiger Gruppe (iii) werden in der EP-Patentanmeldung Az. 10 194 307.4 beschrieben. Derartige Polytetrahydrobenzoxazine und Bistetrahydrobenzoxazine sind dadurch erhältlich, dass man sukzessive in einem ersten Reaktionsschritt ein C_1 - bis C_{20} -Alkylendiamin mit zwei primären Aminofunktionen, z.B. 1,2-Ethylendiamin, mit einem C_1 - bis C_{12} -Aldehyd, z.B. Formaldehyd, und einem C_1 - bis C_8 -Alkohol bei einer Temperatur von 20 bis 80°C unter Abspaltung und Entfernung von Wasser umsetzt, wobei sowohl der Aldehyd als auch der Alkohol jeweils in mehr als der doppelten molaren Menge, insbesondere jeweils in der 4-fachen molaren Menge, gegenüber dem Diamin eingesetzt werden, in einem zweiten Reaktionsschritt das so erhaltene Kondensationsprodukt mit einem Phenol, welches mindestens einen langkettigen Substituenten mit 6 bis 3000 Kohlenstoffatomen, z.B. einen tert.-Octyl-, n-Nonyl-, n-Dodecyl- oder Polyisobutylrest mit einem M_n von 1000 trägt, im stöchiometrischen Verhältnis zum ursprünglich eingesetzten Alkylendiamin von 1,2 : 1 bis 3 : 1 bei einer Temperatur von 30 bis 120°C umsetzt und gegebenenfalls in einem dritten Reaktionsschritt das so erhaltene Bistetrahydrobenzoxazin auf eine Temperatur von 125 bis 280°C für mindestens 10 Minuten erhitzt.

Besonders bevorzugt wird als das mindestens eine Additiv mit Detergenz-Wirkung bei beiden Aspekten der vorliegenden Erfindung eine Verbindungen mit aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen, insbesondere jedoch eine Verbindung aus der Gruppe (i), die ein Polyisobutenyl-substituiertes Bernsteinsäureimid darstellt.

Unter Brennstoffölen sollen im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere Mitteldestillat-Kraftstoffe, speziell Diesekraftstoffe, verstanden werden. Aber auch eine Anwendung der vorliegenden Erfindung in Heizöl oder Kerosin ist möglich. Bei Diesekraftstoffen bzw. Mitteldestillat-Kraftstoffen handelt es sich üblicherweise um Erdölraffinate, die in der Regel einen Siedebereich von 100 bis 400°C haben. Dies sind meist Destillate mit einem 95%-Punkt bis zu 360°C oder auch darüber hinaus. Dies können aber auch sogenannte "Ultra low sulfur diesel" oder "City diesel" sein, gekennzeichnet durch einen 95%-Punkt von beispielsweise maximal 345°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,005 Gew.-% oder durch einen 95%-Punkt von beispielsweise 285°C und einem Schwefelgehalt von maximal 0,001 Gew.-%. Neben den durch Raffination erhältlichen Diesekraftstoffen, deren Hauptbestandteile längerkettige Paraffine darstellen, sind solche, die durch Kohlevergasung oder Gasverflüssigung ["gas to liquid" (GTL) Kraftstoffe] erhältlich sind, geeignet. Geeignet sind auch Mischungen der vorstehend genannten Diesekraftstoffe mit regenerativen Kraftstoffen (Biobrennstoffölen) wie Biodiesel oder Bioethanol. Von besonderem Interesse sind gegenwärtig Diesekraftstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt, das heißt mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,05 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger

ger als 0,02 Gew.-%, insbesondere von weniger als 0,005 Gew.-% und speziell von weniger als 0,001 Gew.-% Schwefel. Dieselkraftstoffe können auch Wasser, z.B. in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, enthalten, beispielsweise in Form von Diesel-Wasser-Mikroemulsionen oder als sogenannter "White Diesel".

5

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die C₅- bis C₁₅-Alkanole bzw. das erfindungsgemäße Additivkonzentrat in Sinne der vorliegenden Erfindung in Brennstoffölen verwendet, welche

- 10 (a) zu 0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,1 bis weniger als 100 Gew.-%, insbesondere zu 10 bis 95 Gew.-%, vor allem zu 30 bis 90 Gew.-%, aus mindestens einem Biobrennstofföl, welches auf Fettsäureestern basiert, und
- (b) zu 0 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 0 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere zu 5 bis 90 Gew.-%, vor allem zu 10 bis 70 Gew.-%, aus Mitteldestillaten aus
- 15 fossilem Ursprung und/oder aus pflanzlichem und/oder tierischem Ursprung, welche im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen und frei von Fettsäureestern sind,
- 20 bestehen.

Die Brennstofföle können natürlich auch zu 100 Gew.-% aus mindestens einem Biobrennstofföl (a), welches auf Fettsäureestern basiert, bestehen.

- 25 Die Brennstofföl-Komponente (a) wird meist auch als "Biodiesel" bezeichnet. Hierbei handelt es sich vorzugsweise im wesentlichen um Alkylester von Fettsäuren, die sich von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten ableiten. Unter Alkylestern werden üblicherweise Niedrigalkylester, insbesondere C₁- bis C₄-Alkylester, verstanden, die durch Umesterung der in pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten vorkommenden Glyceride, insbesondere
- 30 Triglyceride, mittels Niedrigalkoholen, beispielsweise Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder insbesondere Methanol ("FAME"), erhältlich sind.

- Beispiele für pflanzliche Öle, die in entsprechende Alkylester umgewandelt werden und somit
- 35 als Basis für Biodiesel dienen können, sind Rizinusöl, Olivenöl, Erdnussöl, Palmkernöl, Kokosöl, Senföl, Baumwollsamensöl sowie insbesondere Sonnenblumenöl, Palmöl, Sojaöl und Rapsöl. Weitere Beispiele schließen Öle ein, die sich aus Weizen, Jute, Sesam und der Scheebaumnuß gewinnen lassen; weiterhin sind auch Arachisöl, Jatrophaöl und Leinöl verwendbar. Die Gewinnung dieser Öle und deren Umwandlung in die Alkylester sind aus dem Stand der Technik be-
- 40 kannt oder können daraus abgeleitet werden.

Es können auch schon verwendete pflanzliche Öle, beispielsweise gebrauchtes Frittieröl, gegebenenfalls nach einer entsprechenden Reinigung, in Alkylester umgewandelt werden und somit als Basis für Biodiesel dienen.

- 5 Pflanzliche Fette sind ebenfalls im Prinzip als Quelle für Biodiesel verwendbar, spielen jedoch eine untergeordnete Rolle.

Beispiele für tierische Fette und Öle, die in entsprechende Alkylester umgewandelt werden und somit als Basis für Biodiesel dienen können, sind Fischöl, Rindertalg, Schweinetalg und ähnliche beim Schlachten oder Verwerten von Nutz- oder Wildtieren als Abfälle anfallende Fette und Öle.

Als den genannten pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten zugrundeliegenden gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren, die meist 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen und zusätzliche funktionelle Gruppe wie Hydroxylgruppen tragen können, treten in den Alkylestern insbesondere Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaidinsäure, Erucasäure und/oder Ricinolsäure auf.

Typische Niedrigalkylester auf Basis von pflanzlichen und/oder tierischen Ölen und/oder Fetten, die als Biodiesel oder Biodiesel-Komponenten Verwendung finden, sind beispielsweise Sonnenblumenmethylester, Palmölmethylester ("PME"), Sojaölmethylester ("SME") und insbesondere Rapsölmethylester ("RME").

Es können jedoch auch die Monoglyceride, Diglyceride und insbesondere Triglyceride selbst, beispielsweise Rizinusöl, oder Mischungen aus solchen Glyceriden als Biodiesel oder Komponenten für Biodiesel eingesetzt werden.

Unter der Brennstofföl-Komponente (b) sollen im Rahmen der vorliegenden Erfindung die oben genannten Mitteldestillat-Kraftstoffe, speziell Dieselmkraftstoffe, verstanden werden, insbesondere solche, die im Bereich von 120 bis 450°C sieden.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die C₅- bis C₁₅-Alkanole bzw. das erfindungsgemäße Additivkonzentrat in Sinne der vorliegenden Erfindung zur Verbesserung der Entschäumwirkung des siliziumhaltigen Antischaummittels in Brennstoffölen derart verwendet, dass die Verbesserung in dem Ausmaße erfolgt, dass mindestens eines der nachfolgenden Kriterien erfüllt wird:

- (α) Verringerung des Schaumvolumens gegenüber der Entschäumerwirkung des des gleichen siliziumhaltigen Antischaummittels im gleichen Brennstofföl in Abwesenheit eines C₅- bis C₁₅-Alkanols um mindestens 10 %, insbesondere um mindestens 14 %, bestimmt gemäß dem BNPe NF-M 07-075-Schaumtest;

- (β) Verringerung der Schaum-Zerfallszeit gegenüber der Entschäumerwirkung des des gleichen siliziumhaltigen Antischaummittels im gleichen Brennstofföl in Abwesenheit eines C₅- bis C₁₅-Alkanols um mindestens 20 %, insbesondere um mindestens 35 %, bestimmt gemäß dem BNPe NF-M 07-075-Schaumtest

5

Vorzugsweise werden beide Kriterien (α) und (β) erfüllt.

Der BNPe NF-M 07-075-Schaumtest ist eine gebräuchliche Messmethode zur Bestimmung des Schaumvolumens und der Schaum-Zerfallszeit von Brennstofföl-Proben. Hierfür wird eine gemäß dieser Norm standardisierte Messapparatur verwendet.

10

Das erfindungsgemäße Additivkonzentrat enthält als Komponente (B) in der Funktion als im wesentlichen nicht-polarem Lösungsmittel, welches im Zusammenspiel mit der Komponente(A) als polarem Lösungsmittel die gewünschte Entschäumerwirkung entfaltet, als erste Alternative (i) einen oder mehrere aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylole oder homologe Mono- oder Dialkylbenzole sowie aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehende oder aromatische Kohlenwasserstoffe als Hauptkomponenten enthaltende technische Lösungsmittelgemische der Bezeichnungen Shellsol® (Hersteller: Royal Dutch / Shell Group), Exxol® oder Solvesso® (Hersteller: ExxonMobil) oder Solvent Naphtha.

15

20

Als zweite Alternative (ii) für die Komponente (B) kommen C₅- bis C₁₂-Alkylnitratre in Betracht, die im Brennstofföl als Cetanzahlverbesserer oder Zündbeschleuniger fungieren sollen. Solche Alkylnitratre sind insbesondere Nitratester von unsubstituierten oder substituierten aliphatischen oder auch cycloaliphatischen Alkoholen, zumeist mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Die Alkylgruppe in diesen Nitratestern kann linear oder verzweigt, gesättigt oder auch ungesättigt sein. Typische Beispiele derartiger Nitratester sind n-Amylnitrat, Isoamylnitrat, 2-Amylnitrat, 3-Amylnitrat, tert.-Amylnitrat, n-Hexylnitrat, n-Heptylnitrat, sec.-Heptylnitrat, n-Octylnitrat, 2-Ethylhexylnitrat, sec.-Octylnitrat, n-Nonylnitrat, n-Decylnitrat, Cyclopentylnitrat, Cyclohexylnitrat, Methylcyclohexylnitrat und Iso-propylcyclohexylnitrat sowie verzweigte Decylnitratre mit einem n-Propyl- oder iso-Propylrest in der 2-Position der Alkylkette, wie in der WO 2008/092809 beschrieben sind. Weiterhin geeignet sich auch beispielsweise Nitratester von alkoxysubstituierten aliphatischen Alkoholen wie 2-Ethoxyethylnitrat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylnitrat, 1-Methoxypropylnitrat oder 4-Ethoxybutylnitrat. Weiterhin geeignet sich auch Diolnitratre wie 1,6-Hexamethyldinitrat. Von den genannten Alkylnitraten ist 2-Ethylhexylnitrat der gebräuchlichste Cetanzahlverbesserer und wird auch für die vorliegende Erfindung bevorzugt.

25

30

35

Als dritte Alternative (iii) für die Komponente (B) kommen auch Mischungen aus (i) und (iii) in Betracht, beispielsweise Mischungen aus 1 bis 99 Gew.-Teilen (i) und 99 bis 1 Gew.-Teil (ii), insbesondere aus 10 bis 90 Gew.-Teilen (i) und 90 bis 10 Gew.-Teilen (ii), vor allem aus 25 bis 75 Gew.-Teile (i) und 75 bis 25 Gew.-Teilen (ii), wobei die aromatischen Kohlenwasserstoff (i) und die Alkylnitratre (ii) die genannten Mengen im erfindungsgemäßen Additivkonzentrat zusammen ausmachen.

40

Als Coadditive der Komponente (E) geeignete Dehazer sind beispielsweise alkoxylierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate.

- 5 Das erfindungsgemäße Additivkonzentrat wird üblicherweise in solch einer Menge dem Brennstofföl zugesetzt, dass das Additiv mit Detergenz-Wirkung der Komponente (D) oder ein Gemisch aus mehreren solchen Additiven mit Detergenz-Wirkung im Brennstofföl in einer Menge von 10 bis 2000 Gew.-ppm, insbesondere von 20 bis 1000 Gew.-ppm, vor allem von 30 bis 500 Gew.-ppm, vorliegt.

10

Das erfindungsgemäße Additivkonzentrat oder das damit additivierte Brennstofföl, also entsprechende Dieselmotorkraftstoffe bzw. Mitteldestillat-Kraftstoffe oder die genannten Mischungen aus Biobrennstoffölen und Mitteldestillaten fossilen, pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, können weiterhin andere übliche Coadditive, insbesondere Kaltfließverbesserer, Korrosionsinhibitoren, 15 Demulgatoren, Antioxidantien und Stabilisatoren, Metalldeaktivatoren, Antistatikmittel, Schmierfähigkeitsverbesserer, Farbstoffe (Marker) und/oder weitere Verdünnungs- und Lösungsmittel, enthalten.

- 20 Als weitere Coadditive geeignete Kaltfließverbesserer sind beispielsweise Copolymere von Ethylen mit wenigstens einem weiteren ungesättigten Monomer, vor allem Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

- 25 Als weitere Coadditive geeignete Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise Bernsteinsäureester, vor allem mit Polyolen, Fettsäurederivate, z.B. Ölsäureester, oligomerisierte Fettsäuren und substituierte Ethanolamine.

- 30 Als weitere Coadditive geeignete Demulgatoren sind beispielsweise die Alkali- und Erdalkalimetallsalze von alkylsubstituierten Phenol- und Naphthalinsulfonaten und die Alkali- und Erdalkalimetallsalze von Fettsäure, weiterhin Alkoholalkoxylate, z.B. Alkoholethoxylate, Phenolalkoxylate, z.B. tert.-Butylphenoethoxylate oder tert.-Pentylphenoethoxylate, Fettsäure, Alkylphenole, Kondensationsprodukte von Ethylenoxid und Propylenoxid, z.B. Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymere, Polyethylenimine und Polysiloxane.

- 35 Als weitere Coadditive geeignete Antioxidantien sind beispielsweise substituierte Phenole, z.B. 2,6-Di-tert.-butylphenol und 2,6-Di-tert.-butyl-3-methylphenol, sowie Phenylendiamine, z.B. N,N'-Di-sec.-butyl-p-phenylendiamin.

- 40 Als weitere Coadditive geeignete Metalldeaktivatoren sind beispielsweise Salicylsäure-Derivate, z.B. N,N'-Disalicyliden-1,2-propandiamin.

Ein als weiteres Coadditive geeigneter Schmierfähigkeitsverbesserer ist beispielsweise Glycerinmonooleat.

Wenn die genannten Coadditive und/oder weitere Verdünnungs- oder Lösungsmittel mitverwendet werden, werden sie in den hierfür übliche Mengen eingesetzt.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein additiviertes Brennstofföl, das eine größere Menge an Grund-Brennstofföl, welches

(a) zu 0,1 bis 100 Gew.-% aus mindestens einem Biobrennstofföl, das auf Fettsäureestern basiert, und

10

(b) zu 0 bis 99,9 Gew.-% aus Mitteldestillaten aus fossilem Ursprung und/oder aus pflanzlichem und/oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen und frei von Fettsäureestern sind,

15 besteht, und eine kleinere Menge des erfindungsgemäßen Additivkonzentrates enthält.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

20 Beispiele

In einem für den europäischen Markt typischen, mit der Norm EN 590 konformen Dieseldieselkraftstoff ("DK 1"), der einen Anteil von 7 Gew.-% Biodiesel (FAME) enthielt, wurde das Schaumverhalten gemäß dem BNPe NF-M 07-075-Schaumtest bestimmt:

25

Eine Additivformulierung ("AF A", zum Vergleich) der Zusammensetzung 25 Gew.-% eines handelsüblichen Polyisobutenyl-substituiertes Bernsteinsäureimids (Kerocom® PIBSI der Fa. BASF SE) als Additiv mit Detergenz-Wirkung, 72 Gew.-% Solvesso® 150 als aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch, 1 Gew.-% eines handelsüblichen siliziumhaltigen Antischaummittels und 2 Gew.-% eines handelsüblichen Dehazers wurde in einer Dosierung von 200 mg/kg dem oben bezeichneten Kraftstoff DK 1 zugesetzt. Das Schaumvolumen und die Schaumzerfallszeit des mit AF A additivierten Kraftstoffes wurden bestimmt.

30

Eine weitere Additivformulierung ("AF B", gemäß der vorliegenden Erfindung) der Zusammensetzung 25 Gew.-% eines handelsüblichen Polyisobutenyl-substituiertes Bernsteinsäureimids (Kerocom® PIBSI der Fa. BASF SE) als Additiv mit Detergenz-Wirkung, 67 Gew.-% Solvesso® 150 als aromatisches Kohlenwasserstoffgemisch, 5 Gew.-% 2-Ethylhexanol, 1 Gew.-% eines handelsüblichen siliziumhaltigen Antischaummittels und 2 Gew.-% eines handelsüblichen Dehazers wurde in einer Dosierung von 200 mg/kg dem oben bezeichneten Kraftstoff DK 1 zugesetzt. Das Schaumvolumen und die Schaumzerfallszeit des mit AF A additivierten Kraftstoffes wurden bestimmt.

40

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Bestimmungen:

5	Kraftstoff	Schaumvolumen	Schaum-Zerfallszeit
	unadditiverter DK 1	95 ml	35 sec
	AF A (zum Vergleich)	35 ml	10 sec
	AF B (erfindungsgemäß)	30 ml	6 sec

10

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung eines C₅- bis C₁₅-Alkanols zur Verbesserung der Entschäumerwirkung eines siliziumhaltigen Antischaummittels in Brennstoffölen, welche mindestens ein Additiv mit Detergenz-Wirkung enthalten.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1 in Brennstoffölen, welche
- (a) zu 0,1 bis weniger als 100 Gew.-% aus mindestens einem Biobrennstofföl, das auf Fettsäureestern basiert, und
- (b) zu mehr als 0 bis 99,9 Gew.-% aus Mitteldestillaten aus fossilem Ursprung und/oder aus pflanzlichem und/oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen und frei von Fettsäureestern sind,
- 15 bestehen.
- 20 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbesserung der Entschäumerwirkung des siliziumhaltigen Antischaummittels in dem Ausmaße erfolgt, dass mindestens eines der nachfolgenden Kriterien erfüllt wird:
- (α) Verringerung des Schaumvolumens gegenüber der Entschäumerwirkung des gleichen siliziumhaltigen Antischaummittels im gleichen Brennstofföl in Abwesenheit eines C₅- bis C₁₅-Alkanols um mindestens 10 %, bestimmt gemäß dem BNPe NF-M 07-075-Schaumtest;
- 25 (β) Verringerung der Schaum-Zerfallszeit gegenüber der Entschäumerwirkung des gleichen siliziumhaltigen Antischaummittels im gleichen Brennstofföl in Abwesenheit eines C₅- bis C₁₅-Alkanols um mindestens 20 %, bestimmt gemäß dem BNPe NF-M 07-075-Schaumtest
- 30 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das C₅- bis C₁₅-Alkanol n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, 2-Propylheptanol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol oder Isotridecanol ist.
- 35 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das siliziumhaltige Antischaummittel ein polyethermodifiziertes Polysiloxan ist.
- 40 6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das Additiv mit Detergenzwirkung eine Verbindung mit aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy-

und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen ist.

7. Additivkonzentrat, enthaltend

- 5 (A) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines C₅- bis C₁₅-Alkanols,
- (B) 0,5 bis 80 Gew.-% entweder (i) mindestens eines aromatischen Kohlenwasserstoffes oder Kohlenwasserstoffgemisches mit einem Siedepunkt oder einem überwiegenden Siedebereich im Temperaturbereich von 100°C bis 250°C oder (ii) mindestens eines C₅- bis C₁₂-Alkylnitrates oder (iii) einer Mischung aus (i) und (ii), mit der Maßgabe, dass die Menge der Komponente (B) mindestens das fünffache der Menge des C₅- bis C₁₅-Alkanols der Komponente (A) beträgt,
- 10

15 (C) 0,01 bis 2 Gew.-% mindestens eines siliziumhaltigen Antischaummittels,

(D) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Additivs mit Detergenzwirkung und

(E) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines handelsüblichen Dehazers,

20

wobei die Summe der Komponenten (A) bis (E) in jedem Fall 100 Gew.-% beträgt, und mit der Maßgabe, dass zusätzlich mindestens eines der nachfolgenden Kriterien erfüllt wird:

(γ) die Menge des Additivs mit Detergenzwirkung der Komponente (D) beträgt mindestens das Zehnfache der Menge des siliziumhaltigen Antischaummittels der Komponente (C);

25

(δ) die Menge des C₅- bis C₁₅-Alkanols der Komponente (A) beträgt mindestens das Dreifache der Menge des siliziumhaltigen Antischaummittels der Komponente (C)

30

8. Additivkonzentrat nach Anspruch 7, wobei das C₅- bis C₁₅-Alkanol n-Octanol, 2-Ethylhexanol, n-Nonanol, 2-Propylheptanol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol, n-Tridecanol oder Isotridecanol ist.

35

9. Additivkonzentrat nach Anspruch 7 oder 8, wobei das siliziumhaltige Antischaummittel ein polyethermodifiziertes Polysiloxan ist.

10. Additivkonzentrat nach den Ansprüchen 7 bis 9, wobei das Additiv mit Detergenzwirkung eine Verbindungen mit aus Bernsteinsäureanhydrid abgeleiteten Gruppierungen mit Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Amido- und/oder Imidogruppen ist.

40

11. Verwendung des Additivkonzentrates gemäß den Ansprüchen 7 bis 10 zur Verbesserung der Schaumreduktion in Brennstoffölen.

12. Additiviertes Brennstofföl, enthaltend eine größere Menge an Grund-Brennstofföl, welches

5

(a) zu 0,1 bis 100 Gew.-% aus mindestens einem Biobrennstofföl, das auf Fettsäureestern basiert, und

10

(b) zu 0 bis 99,9 Gew.-% aus Mitteldestillaten aus fossilem Ursprung und/oder aus pflanzlichem und/oder tierischem Ursprung, die im wesentlichen Kohlenwasserstoffmischungen darstellen und frei von Fettsäureestern sind,

besteht, und eine kleinere Menge des Additivkonzentrates gemäß den Ansprüchen 7 bis 10.