



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10M 107/34, 105/38, 101/04 // C10N 40/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/02659 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Januar 1995 (26.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02212 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juli 1994 (06.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 23 771.1 15. Juli 1993 (15.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Johann [DE/DE]; Beethovenstrasse 1, D-40233 Düsseldorf (DE). BONGARDT, Frank [DE/DE]; Leichlinger Strasse 12, D-40591 Düsseldorf (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstrasse 5, D-45127 Essen (DE). FIES, Matthias [DE/DE]; Dahlienstrasse 26, D-47800 Krefeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: BASE OIL MADE FROM TRIGLYCERIDES FOR USE IN HYDRAULIC FLUIDS (54) Bezeichnung: GRUNDÖL AUF TRIGLYCERIDBASIS FÜR HYDRAULIKÖLE (57) Abstract The invention concerns base oils made from triglycerides and obtained by (a) ethoxylating and/or propoxylating glycerin with 0.5 to 3 moles of ethylene oxide (EO) and/or propylene oxide (PO) and subsequently esterifying with saturated and/or unsaturated fatty acids with 6 to 24 carbon atoms from natural sources or mixtures thereof, using known per se techniques, or (b) inserting 0.5 to 3 moles of EO and/or PO into natural oils or fats, also using known per se techniques. The invention also concerns the use of the triglycerides thus obtained as the base oil in formulating hydraulic fluids, as well as hydraulic fluids containing such base oils. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft Grundöle auf Triglyceridbasis erhältlich durch a) Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glycerin mit 0,5 bis 3 mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) und anschließender Veresterung mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aus natürlichen Quellen oder Gemischen davon in an sich bekannter Weise oder b) Insertion von 0,5 bis 3 mol EO und/oder PO in natürliche Öle oder Fette in an sich bekannter Weise. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung dieser Triglyceride als Grundöl zur Formulierung von Hydraulikölen, sowie Hydrauliköle, die diese Grundöle enthalten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Grundöl auf Triglyceridbasis
für Hydrauliköle

Die Erfindung betrifft ein biologisch abbaubares Grundöl auf Triglyceridbasis, seine Herstellung, sowie dieses Grundöl enthaltende Hydrauliköle.

In der Vergangenheit aber auch noch bis heute wird der überwiegende Teil der Hydrauliköle aus Mineralöl hergestellt. In Einsatzgebieten, in denen beispielsweise durch nicht zu verhindernde Leckagen Ölaustritte in die Umwelt als Möglichkeit einzubeziehen sind, wird zunehmend der Einsatz von Hydraulikölen gefordert, die als Ölbasis umweltfreundliche Esteröle, insbesondere solche auf Basis Rüböl und/oder Sojaöl enthalten. Typische Einsatzgebiete des hier betroffenen Bereiches sind die Maschinen und Arbeitsgeräte der Forstwirtschaft, der Landwirtschaft, Bauwirtschaft und dergleichen. Gefordert wird hier heute der Einsatz von Hydraulikölen der Wassergefährdungsklasse 0-1. Hydrauliköle auf Esterbasis sind geeignet, diesen Anforderungen zu entsprechen.

Die für den praktischen Einsatz wesentlichen Esteröle der zuvor genannten Art, d.h. Öle auf Basis gereinigter, insbesondere von Amylopektinen und anderen Schleimstoffen befreiter Rüböle und/oder Sojaöle zeigen im praktischen Einsatz jedoch 2 entscheidende Schwächen:

Die auf Basis mehrfach ungesättigter Fettsäuresysteme aufgebauten Esteröle neigen auch bei nur mäßig erhöhten Betriebstemperaturen von beispielsweise 50 bis 80°C zur raschen Verdickung. Anlaß hierfür ist die Bereitschaft der olefinischen Doppelbindungen der esterbildenden Säuren des hier betroffenen Öltyps, unter Einfluß

von Luftsauerstoff Reaktionen einzugehen, die letztlich zur Viskositätszunahme führen. Zwar ist grundsätzlich bekannt, daß gerade in Hydraulikölen durch Zusatz von Antioxidantien solche unerwünschten Viskositätssteigerungen zu dämpfen sind, es zeigt sich jedoch, daß die bisher in Hydraulikölen auf Mineralölbasis bevorzugt eingesetzten Antioxidantien in Esterölen der hier betroffenen Art nur eine unzureichende Leistung erbringen.

Eine weitere wichtige Einschränkung für Hydrauliköle auf Basis der genannten umweltfreundlichen Esteröle ist die unzureichende Kältestabilität. Gereinigtes Rüböl besitzt beispielsweise einen Erstarrungs- bzw. Stockpunkt von -16°C . Schon vor Erreichen des Erstarrungspunktes ist mit sinkenden Temperaturen ein bemerkenswerter Anstieg der Viskosität gegeben. Der beispielsweise im Winterbetrieb doch vergleichsweise hoch liegende Erstarrungspunkt des Rüböls bringt für den praktischen Einsatz der Hydrauliköle bei niederen Umgebungstemperaturen beträchtliche Probleme. Verständlicherweise kann diese Problematik im Betrieb dramatisch dadurch verstärkt werden, daß über eine oxidative Eindickung des Esteröls der zuvor geschilderten Art gleichzeitig auch die erhebliche Heraufsetzung des Erstarrungspunktes des Hydrauliköls ausgelöst wird. Der Zusatz von Stockpunktserniedrigern gibt hier keine Lösung des technischen Problems. Es ist bekannt, daß die Wirkung solcher Pourpoint-Depressants bei längerem Verweilen im zu behandelnden Öl verschwindet.

Die DE-A-39 27 155 beschreibt ein umweltfreundliches Grundöl auf Naturstoffbasis für die Formulierung von Hydraulikölen enthaltend ein Rüb- und/oder Sojaöl als Ölhauptkomponente, speziell ausgewählten Antioxidantien und einen zur Ölhauptkomponentenmenge gleichen Anteil von Estern des Trimethylolethans, Trimethylolpropan und/oder des Neopentylalkohols mit $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ -Monocarbonsäuren

oder zumindest teilweise ungesättigten Fettsäuren auf Rüböl-, Sojaöl- oder Sonnenblumenölbasis.

Der vorliegenden Erfindung liegt als eine Aufgabe zugrunde, Grundöle für die Formulierung von Hydraulikölen zur Verfügung zu stellen, die bereits von sich aus und ohne Zusatz von Pourpoint-Depressants oder Beimischung von synthetischen Estern eine hohe Kältestabilität aufweisen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Grundöle auf Triglyceridbasis erhältlich durch

a) Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glycerin mit 0,5 bis 3 mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) und anschließender Veresterung mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aus natürlichen Quellen oder Gemischen davon in an sich bekannter Weise oder

b) Insertion von 0,5 bis 3 mol EO und/oder PO in natürliche Öle oder Fette in an sich bekannter Weise.

Vorzugsweise werden für die Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glycerin 0,5 bis 2 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 mol EO und/oder PO eingesetzt.

Für die Insertionsreaktion von EO und/oder PO in die natürlichen Öle oder Fette werden vorzugsweise 0,5 bis 2 mol, besonders bevorzugt 0,5 bis 1 mol EO und/oder PO eingesetzt.

Als Fettsäurekomponente für die Veresterung der Umsetzungsprodukte von EO und/oder PO mit Glycerin kommen die gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aus natürlichen

Quellen in Frage.

Besonders bevorzugt sind als gesättigte Fettsäuren die Hexansäure (Capronsäure), Octansäure (Caprylsäure), Decansäure (Caprinsäure), Dodecansäure (Laurinsäure), Tetradecansäure (Myristinsäure), Hexadecansäure (Palmitinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure) oder die Tetracosansäure (Lignocerinsäure).

Besonders bevorzugt sind als ungesättigte Fettsäuren die Tetradecensäure (Myristoleinsäure), Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), Octadecensäure (Ölsäure), Eicosensäure (Gadoleinsäure), Docosensäure (Erucasäure), 12-Oxy-octadecensäure (Ricinolsäure), Octadecadiensäure (Linolsäure), Octadecatriensäure (Linolensäure), Eicosatetraensäure (Arachidonsäure) oder Docosapentaensäure (Clupanodonsäure).

Für die Insertionsreaktion von EO und/oder PO in die natürlichen Öle oder Fette werden Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Erdnußöl, Baumwollöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, erucasäurereiches und erucasäurearmes Rapsöl (Rüböl), Rizinusöl, Talg und Fischöl bevorzugt.

Das Verfahren zur Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glycerin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid ist an sich bekannt. Es kann daher auf einschlägige Fachliteratur verwiesen werden.

Allgemein stellen Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Glycerin bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Großtechnisch erfolgt ihre Herstellung durch Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Glycerin in Gegenwart basischer Katalysatoren, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natrium-methylat, Strontiumphenolat oder caliciniertem Hydrotalcit, bei

Temperaturen im Bereich von 120-180°C und einem Druck von 1 bis 5 bar. Werden gemischte Alkoxyate eingesetzt, so kann die Alkoxylierung blockweise oder randomisiert erfolgen. Im Anschluß an die Alkoxylierung können die Produkte durch Zugabe von Säuren (Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure) neutralisiert werden. Nicht neutralisierte Katalysatoren -insbesondere Lithiumhydroxid- können jedoch auch für den nachfolgenden Reaktionsschritt der Veresterung weiterverwendet werden.

Die sich an die Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glycerin anschließende Veresterung des Reaktionsproduktes mit den oben genannten 6 bis 24 Kohlenstoffatomen enthaltenden gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren erfolgt ebenfalls in für den Fachmann an sich bekannter Weise (z.B. Synthetic Fats von P.N. Williams in "Chemistry and Industry" (London) 19 (1947), 253).

Das Verfahren zur Insertion von Alkylenoxiden und insbesondere von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid ist in der gängigen Fachliteratur ebenfalls eingehend beschrieben und verläuft in Gegenwart von Katalysatoren wie insbesondere Lithiumhydroxid, calciniertem Hydrotalcit, Kaliumhydroxid oder Natriumalkoxylat. Im einzelnen wird hierzu auf die EP-A-0 247 509 verwiesen, wo die Insertion von Alkylenoxiden in Triglyceride durch weitere Bezugnahmen auf den Stand der Technik detailliert beschrieben ist.

Durch das Verfahren der Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidinsertion in natürliche Öle oder Fette kann somit unmittelbar der Pourpoint der zugrundeliegenden Öle/Fette erheblich gesenkt werden. Mit diesem Verfahren ist es möglich, preisgünstige Hydraulikgrundöle herzustellen, die chemisch gegenüber den zugrundeliegenden natürlichen Ölen und Fetten nur geringfügig verändert werden müssen, um hinsichtlich ihrer Kältestabilität beachtlich verbessert werden

zu können. Überraschend ist hierbei jedoch, daß sich die Viskosität der ethoxylierten und/oder propoxylierten Produkte kaum von der, der zugrundeliegenden Öle/Fette unterscheidet, sie in der Regel sogar erhöht ist.

Da sich die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Grundöle aus einzelnen, an sich bekannten Verfahrensschritten zusammensetzen, erübrigen sich hier weitere Ausführungen hierzu.

Die nach den oben genannten Verfahren erhältlichen Öle können als Grundöle für die Formulierung von Hydraulikölen verwendet werden. Diese Grundöle zeigen ein besonders gutes Kälteverhalten, da sie durch einen besonders niedrigen Pourpoint (Titer) gekennzeichnet sind. Sie sind ferner gut biologisch und schnell abbaubar (CEC L33 T82-Test, $\geq 80\%$).

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Hydrauliköle, welche neben den üblichen Zusatzstoffen die oben genannten Grundöle enthalten. Die Hydrauliköle sind erhältlich durch intensives Vermischen der Grundöle mit den üblichen Zusatzstoffen. Dem Fachmann sind hierzu aus der einschlägigen Literatur geeignete Verfahren bekannt.

Die erfindungsgemäßen Hydrauliköle enthalten wenigstens 90 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 95 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 98 Gew.-% eines der oben genannten Grundöle oder eines Gemisches davon.

Die erfindungsgemäßen Grundöle und damit auch die sie enthaltenden Hydrauliköl-Zusammensetzungen weisen eine hohe Kältestabilität auf, so daß für übliche Anwendungen ein Zusatz von zusätzlichen Pourpoint-Depressants oder eine Beimischung von synthetischen Estern

nicht notwendig ist. Die erfindungsgemäßen Grundöle zeigen gegenüber den ihnen zugrundeliegenden Fetten/Ölen einen stark erniedrigten Pourpoint, ohne daß die Viskosität im Vergleich zu der, der zugrundeliegenden Fette/Öle beeinträchtigt wird.

Zur Formulierung des fertigen Hydrauliköls aus dem Grundöl bedarf es in bekannter Weise des Zusatzes weiterer, üblicher Komponenten. So können den erfindungsgemäß beschriebenen Grundölen insbesondere Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Hochdruckadditive, Verschleißschutzadditive oder, sofern notwendig, weitere Pourpoint-Depressants zugesetzt werden.

Bei den Hochdruckadditiven handelt es sich insbesondere um geschwefelte Triglyceride, geschwefelte Fettsäurealkylester, geschwefelte Spermöle, Phosphorsäureester wie Trioyleylalkoholphosphat oder Triarylphosphat.

Als Verschleißschutzadditive sind insbesondere Zinkdialkyldithiophosphatverbindungen wie Zink(di-2-ethylhexyldithiophosphat) geeignet.

Als Pourpoint-Depressant sind beispielsweise die unter den Handelsnamen "Edenor" 2410 (Handelsprodukt der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf) und Viskoplex-Typen (Handelsprodukte der Firma Röhm, Darmstadt) vertriebenen Produkte zu erwähnen. Bei diesen Produkten handelt es sich um Pourpoint-Depressants auf Polymerbasis, die die Kristallisation unendlich verzögern.

Als Korrosionsschutzinhibitoren sind insbesondere Bernsteinsäurehalbester, Sorbitanmonooleat, Aminseifen von langkettigen Fettsäuren geeignet. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang Additin (Handelsprodukt der Firma Rheinchemie, Mannheim) Edenor oder

Eumulgin (Handelsprodukte der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf).

Als Antioxidantien eignen sich insbesondere Kombinationen aus sterisch gehinderten Aromaten, insbesondere TBHQ (tertiärbutylhydroxy-Chinolin) oder BHT (butoxyliertes Hydroxytoluol) und anionische Antioxidantien, wie insbesondere BHA (butoxyliertes Hydroxyanisol) oder Phenothiazin (Handelsprodukt der Firma Hoechst AG, Frankfurt). Weiterhin kann ein flüssiges Antioxidants - Edenor VP 2465 (Handelsprodukt der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf) - verwendet werden, das aus einer Kombination von anionischem und phenolischem Antioxidants besteht.

Im übrigen wird zu der speziellen Formulierung von Hydraulikölen, ihren Zusatzstoffen und den Mengen dieser Zusatzstoffe auf den eingehend referierten druckschriftlichen Stand der Technik dieser Materialklasse verwiesen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele:

1. Herstellung von Glycerinpropoxylat-Triolet

a) Glycerinpropoxylat

In einem 4-l-Stahlautoklaven wurden 2400 g (26 Mol) Glycerin vorgelegt, mit 0,45 g Lithiumhydroxid versetzt und auf 80°C erhitzt. Durch 5-maliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden anhaftende Wasserspuren entfernt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 150°C erhitzt und 1500 g (26 Mol) Propylenoxid portionsweise zudosiert, so daß der Druck im Reaktor

einen Wert von 5 bar nicht überstieg. Nach Beendigung der Reaktion (ca. 3 h) wurde auf 80 bis 100°C abgekühlt und zur Entfernung von Spuren nichtumgesetzten Propylenoxids ca. 15 min evakuiert. Es wurden ca. 3900 g Glycerinpropoxylat in Form einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten, die eine Hydroxylzahl von 1200 aufwies.

b) Glycerinpropoxylat-Trioleat

Eine Mischung aus 157.2 g (1.04 Mol) Glycerinpropoxylat mit einer OHZ von 1113 und 833.2 g (3 Mol) einer technischen Ölsäure mit einer SZ von 203 und einer Iodzahl von 90 wurde in Anwesenheit von 1 g Zinnoxalat 2 Stunden auf 240°C erhitzt. Das entstandene Kondensationswasser wurde abdestilliert. Anschließend wurde weiter 5 Stunden bei 240°C erhitzt und das Kondensationswasser in einem Vakuum von 16 mbar abdestilliert. Danach wurden zur vollständigen Veresterung der Carbonsäure weitere 2.5 g (0.017 Mol) Glycerinpropoxylat mit einer OHZ von 1113 zugegeben und 3 Stunden bei 240°C und einem Vakuum von 16 mbar erhitzt. Anschließend wurde auf 95°C abgekühlt, 20 g Bleicherde (Montmorillonit-Basis) zugegeben und abfiltriert. Das Produkt hat eine dunkel-gelbe Farbe und ist leicht zähflüssig. Die OHZ ist 8.9, die SZ 0.9.

c) Umsetzung von Rüßöl mit Propylenoxid (Insertion)

In einem 2-l-Stahlautoklaven wurde eine Mischung aus 872 g (1 Mol) Rüßöl neuer Züchtung und 8,7 g (95 mmol) Glycerin mit 0,94 g Lithiumhydroxidhydrat versetzt und auf 100°C erhitzt. Durch 5-maliges Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurden anhaftende Wasserspuren entfernt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 180°C erhitzt und 58 g (1 Mol) Propylenoxid portionsweise zudosiert, so daß der Druck im Reaktor einen Wert von 5 bar nicht überstieg.

Nach Beendigung der Reaktion (ca 3 h) wurde auf 80 bis 100°C abgekühlt und zur Entfernung von Spuren nichtumgesetzten Propylenoxids ca. 15 min. evakuiert. Nach Neutralisation des Katalysators mit 2,24 g 90 proz. Milchsäure und Filtration erhielt man ca. 930 g einer gelben Flüssigkeit.

2. Vergleich von Glycerinmonopropoxylat (GPO)-Trioleat mit Rüböl

1 Mol Glycerin wird mit 1 Mol Propylenoxid umgesetzt. Das daraus entstandene Glycerinmonopropoxylat (GPO) wurde mit 3 Mol der Fettsäure Edenor Ti05 (Ölsäure ex Rindertalg) verestert. Das Produkt wurde mit Rüböl verglichen:

	<u>GPO-trioleat</u>	<u>Rüböl</u> *)
Säurezahl (DIN 53 402)	2,4	1
Kinemat. Viskosität [mm ²] (DIN 51 562)		
bei 40°C:	43,8	38,1
bei 100°C	8,98	8,51
Viskositätsindex (DIN ISO 2909)	192	210
Demulgiervermögen [min.]: (DIN 51 599)	> 60	8
Luftabscheidevermögen [min.]: (DIN 51 381)	7	6

Cloudpoint [°C]:

(DIN ISO 3015)

-21

-16

Pourpoint [°C]

-34

-17

*) erucaarmes, raffiniertes Rapsöl

Patentansprüche:**1. Grundöl auf Triglyceridbasis erhältlich durch**

a) Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glycerin mit 0,5 bis 3 mol Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) und anschließender Veresterung mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aus natürlichen Quellen oder Gemischen davon in an sich bekannter Weise oder

b) Insertion von 0,5 bis 3 mol EO und/oder PO in natürliche Öle oder Fette in an sich bekannter Weise.

2. Grundöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 2 mol EO und/oder PO für die Ethoxylierung und/oder Propoxylierung eingesetzt werden.

3. Grundöl nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 2 mol EO und/oder PO für die Insertion in die natürlichen Öle oder Fette eingesetzt werden.

4. Grundöl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Fettsäuren Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure oder Clupanodonsäure eingesetzt werden.

5. Grundöl nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als natürliche Öle oder Fette Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Erdnußöl, Baumwollöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl,

erucasäurereiches oder erucasäurearmes Rüböl, Rizinusöl, Talg oder Fischöl eingesetzt werden.

6. Verwendung des Grundöls wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definiert, als Grundöl in Hydraulikölen.

7. Verwendung des Grundöls nach Anspruch 6 in einem Anteil von wenigstens 90 Gew.-% im Hydrauliköl.

8. Hydrauliköl, enthaltend neben üblichen Zusatzstoffen, ein Grundöl, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 definiert oder Gemische davon.

9. Hydrauliköl nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens 90 Gew.-% des Grundöls enthält.

10. Hydrauliköl nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als übliche Zusatzstoffe Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Hochdruckadditive und/oder Pourpoint-Depressants enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02212

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C10M107/34 C10M105/38 C10M101/04 //C10N40/08

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 6 C10M

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 325 010 (ARCO CHEM. TECHN.) 26 July 1989	1,2,4,5
Y	see the whole document ---	3,6-10
X	GB,A,1 050 497 (BAYER) 7 December 1966	1,4,5
Y	see the whole document ---	3
Y	WO,A,88 05808 (RAISION TEHTAAT OY AB) 11 August 1988 see the whole document ---	6-10
P,X	EP,A,0 602 981 (LUBRIZOL) 22 June 1994 see page 12, line 55; claims 11-13 see page 16, line 40 - page 17, line 10 --- -/--	1,2,4-6, 8,10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *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

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

17 November 1994

Date of mailing of the international search report

06.12.94

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

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/02212

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 247 509 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 2 December 1987 cited in the application see examples 1-18 ---	1-5
A	GB,A,1 210 509 (RAFFINERIE TIRLEMONTTOISE) 28 October 1970 see example 8 ---	1-5
A	US,A,3 871 837 (BEDAGUE ET AL.) 18 March 1975 see column 2 - column 3 ---	1-10
A	GB,A,1 047 253 (THE BAKER CASTOR OIL COMP.) 2 November 1966 see the whole document ---	1-10
A	EP,A,0 458 584 (UNICHEMA CHEMIE) 27 November 1991 see page 2, line 35 - line 47 -----	2,3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02212

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0325010	26-07-89	NONE	
GB-A-1050497		BE-A- 660601 CH-A- 462131 DE-B- 1270542 FR-A- 1460530	01-07-65
WO-A-8805808	11-08-88	AU-A- 1227388 DE-A- 3876432 EP-A, B 0349534	24-08-88 14-01-93 10-01-90
EP-A-0602981	22-06-94	AU-B- 5246193 CA-A- 2111776 JP-A- 6240283	30-06-94 19-06-94 30-08-94
EP-A-0247509	02-12-87	DE-A- 3617657 CA-A- 1297895 DE-A- 3781325 JP-A- 62285994 US-A- 4897225 US-A- 4975090	03-12-87 24-03-92 01-10-92 11-12-87 30-01-90 04-12-90
GB-A-1210509	28-10-70	LU-A- 52504 LU-A- 54904 BE-A- 706969 DE-A- 1668630 FR-A- 1546261 NL-A- 6716357 US-A- 3655645	16-08-68 08-02-68 01-04-68 27-04-72 04-06-68 11-04-72
US-A-3871837	18-03-75	FR-A, B 2169718 FR-A, B 2187893 BE-A- 799904 CA-A- 996538 DE-A- 2263243 DE-A- 2327546 GB-A- 1425661 GB-A- 1417590 NL-A- 7300029 NL-A- 7307707	14-09-73 18-01-74 23-11-73 07-09-76 12-07-73 13-12-73 18-02-76 10-12-75 03-07-73 04-12-73

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/02212

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3871837		BE-A- 792960 JP-A- 48074507	19-06-73 08-10-73
GB-A-1047253		NONE	
EP-A-0458584	27-11-91	AU-B- 640019 AU-A- 7723291 CA-A- 2042612 JP-A- 4249593 US-A- 5211884	12-08-93 28-11-91 23-11-91 04-09-92 18-05-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02212

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C10M107/34 C10M105/38 C10M101/04 //C10N40/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10M

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 325 010 (ARCO CHEM. TECHN.) 26. Juli 1989	1,2,4,5
Y	siehe das ganze Dokument ---	3,6-10
X	GB,A,1 050 497 (BAYER) 7. Dezember 1966	1,4,5
Y	siehe das ganze Dokument ---	3
Y	WO,A,88 05808 (RAISION TEHTAAT OY AB) 11. August 1988 siehe das ganze Dokument ---	6-10
P,X	EP,A,0 602 981 (LUBRIZOL) 22. Juni 1994 siehe Seite 12, Zeile 55; Ansprüche 11-13 siehe Seite 16, Zeile 40 - Seite 17, Zeile 10 ---	1,2,4-6, 8,10

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ 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

17. November 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

0 6. 12. 94

Name und Postanschrift der Internationale 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

De La Morinerie, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 247 509 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 2. Dezember 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele 1-18 ----	1-5
A	GB,A,1 210 509 (RAFFINERIE TIRLEMONTTOISE) 28. Oktober 1970 siehe Beispiel 8 ----	1-5
A	US,A,3 871 837 (BEDAGUE ET AL.) 18. März 1975 siehe Spalte 2 - Spalte 3 ----	1-10
A	GB,A,1 047 253 (THE BAKER CASTOR OIL COMP.) 2. November 1966 siehe das ganze Dokument ----	1-10
A	EP,A,0 458 584 (UNICHEMA CHEMIE) 27. November 1991 siehe Seite 2, Zeile 35 - Zeile 47 -----	2,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02212

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0325010	26-07-89	KEINE	
GB-A-1050497		BE-A- 660601	01-07-65
		CH-A- 462131	
		DE-B- 1270542	
		FR-A- 1460530	
WO-A-8805808	11-08-88	AU-A- 1227388	24-08-88
		DE-A- 3876432	14-01-93
		EP-A, B 0349534	10-01-90
EP-A-0602981	22-06-94	AU-B- 5246193	30-06-94
		CA-A- 2111776	19-06-94
		JP-A- 6240283	30-08-94
EP-A-0247509	02-12-87	DE-A- 3617657	03-12-87
		CA-A- 1297895	24-03-92
		DE-A- 3781325	01-10-92
		JP-A- 62285994	11-12-87
		US-A- 4897225	30-01-90
		US-A- 4975090	04-12-90
GB-A-1210509	28-10-70	LU-A- 52504	16-08-68
		LU-A- 54904	08-02-68
		BE-A- 706969	01-04-68
		DE-A- 1668630	27-04-72
		FR-A- 1546261	
		NL-A- 6716357	04-06-68
		US-A- 3655645	11-04-72
US-A-3871837	18-03-75	FR-A, B 2169718	14-09-73
		FR-A, B 2187893	18-01-74
		BE-A- 799904	23-11-73
		CA-A- 996538	07-09-76
		DE-A- 2263243	12-07-73
		DE-A- 2327546	13-12-73
		GB-A- 1425661	18-02-76
		GB-A- 1417590	10-12-75
		NL-A- 7300029	03-07-73
		NL-A- 7307707	04-12-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02212

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-3871837		BE-A- 792960 JP-A- 48074507	19-06-73 08-10-73

GB-A-1047253		KEINE	

EP-A-0458584	27-11-91	AU-B- 640019 AU-A- 7723291 CA-A- 2042612 JP-A- 4249593 US-A- 5211884	12-08-93 28-11-91 23-11-91 04-09-92 18-05-93
