



(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C10M 169/04 // (C10M 169/04 C10M 101/04, 105/38, 129/14 C10M 129/16) C10N 40/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/02784 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. März 1991 (07.03.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01296 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 1990 (08.08.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 27 155.2 17. August 1989 (17.08.89) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HEN- KEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D- 4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BONGARDT, Frank [DE/DE]; Leichlinger Straße 12, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). SCHMID, Karl [DE/DE]; Stifterstraße 10, D-4020 Mettmann (DE). WÜST, Reinhold [DE/DE]; Bahnstra- ße 23, D-4044 Kaarst (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (eu- ropäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: ENVIRONMENT-FRIENDLY BASIC OIL FOR FORMULATING HYDRAULIC FLUIDS (54) Bezeichnung: UMWELTFREUNDLICHES GRUNDÖL FÜR DIE FORMULIERUNG VON HYDRAULIKÖLEN (57) Abstract <p>The invention relates to an environment-friendly naturally-based raw oil for formulating hydraulic fluids with improved viscosity and/or cold stability in use, in which the main components are refined rapeseed and/or soya oil to which selected esters based on trimethylol ethane, trimethylol propane and/or neopentene glycol are added in at the most the same quantities as those of the raw oil. The invention also includes an additive of this kind to stabilise the viscosity of hydraulic fluids based on rapeseed and/or soya oil and the use of selected esters of trimethylol ethane, trimethylol propane and/or neopentene glycol with monocarbonic acids in environment-friendly hydraulic fluids based on rapeseed and/or soya oil to improve their cold stability.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein umweltfreundliches Grundöl auf Naturstoffbasis für die Formulierung von Hydraulikölen mit verbesserter Viskositäts- und/oder Kältestabilität im Einsatz, wobei als Hauptölkomponekte gereinigtes Rüböl und/oder Sojaöl vorliegt, der ausgewählte Antioxidantien sowie weiterhin ausgewählte Ester auf Basis von Trimethylolethan, des Trimethylolpropan und/oder des Neopentylglykols höchstens etwa mengengleich mit der Öl-Hauptkomponente zugegeben werden. Die Erfindung umfaßt weiterhin ein in diesem Sinne aufgebautes Additiv zur Viskositätsstabilisierung von Hydraulikölen auf Basis von Rüböl und/oder Sojaöl sowie die Verwendung ausgewählter Ester des Trimethylolethans, des Trimethylolpropans und/oder des Neopentylglykols mit Monocarbonsäuren in umweltfreundlichen Hydraulikölen auf Basis Rüböl und/oder Sojaöl zur Verbesserung der Kältestabilität solcher Öle.</p>		

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	LI	Lichtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monac	oUS	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

"Umweltfreundliches Grundöl für die Formulierung von Hydraulikölen"

Die Erfindung betrifft das Gebiet der Hydraulikflüssigkeiten, insbesondere der Hydrauliköle für die hydrostatische Kraftübertragung.

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, Bagger und dergleichen. Gefordert wird hier heute der Einsatz von Hydraulikölen der Wassergefährdungsklasse 0. 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 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 Pour-Point-Depressants bei längerem Verweilen im zu behandelnden Öl verschwindet.

Die Erfindung geht von der Aufgabe aus, wirkungsvolle Abhilfe für die beiden hier geschilderten Hauptfehlerquellen der Hydrauliköle auf Basis umweltfreundlicher Grundöle aufzuzeigen. Ziel der Erfindung ist insbesondere einerseits die wirkungsvolle Stabilisierung solcher Esteröle mit substantiellen Anteilen hoch ungesättigter Fettsäure im Estergemisch gegen oxidative

Verdickung durch Zusatz ausgewählter Antioxidantien, zum anderen will die Erfindung Mischungskomponenten ebenfalls auf Basis umweltverträglicher Esteröle zur Verfügung stellen, durch deren Mitverwendung eine substantielle Absenkung des Erstarrungspunktes im Hydrauliköl wirkungsvoll und über beliebig lange Benutzungszeiträume erzielt werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein umweltfreundliches Grundöl auf Naturstoffbasis für die Formulierung von Hydraulikölen mit verbesserter Viskositäts- und/oder Kältestabilität im Einsatz enthaltend

- a) gereinigtes Rüböl und/oder Sojaöl als Öl-Hauptkomponente,
- b) 0,5 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch - an Antioxidantien ausgewählt aus der Gruppe:
Methoxyphenol, Ethoxyphenol, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, Methoxyhydrochinon, Ethoxyhydrochinon, tert.-Butylhydrochinon und/oder Tocopherol.

Gewünschtenfalls enthalten diese mit den erfindungsgemäß ausgewählten Antioxidantien versetzten Esteröle als zusätzliche Mischungskomponente

- c) Ester des Trimethylolethans, des Trimethylolpropans und/oder des Neopentylglykols mit Monocarbonsäuren der nachfolgenden Unterklassen
 - c1) gesättigte C₅₋₁₀-Monocarbonsäuren und/oder
 - c2) Fettsäuren auf Basis Rüböl, Sojaöl und/oder technische Ölsäure,

wobei die Esterkomponenten zu (c) höchstens etwa mengengleich mit der Öl-Hauptkomponente zu (a) vorliegen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Antioxidantien enthaltendes Additiv zur Viskositätsstabilisierung von Hydraulikölen auf Basis von Rüböl und/oder Sojaöl, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es eines oder mehrere der nachfolgenden Antioxidantien enthält

Methoxyphenol, Ethoxyphenol, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, Methoxyhydrochinon, Ethoxyhydrochinon, tert.-Butylhydrochinon und/oder Tocopherol.

Gewünschtenfalls liegen dabei diese ausgewählten Antioxidantien in einem bevorzugt hoch siedenden Lösungsmittel gelöst vor, das seinerseits in den die Öl-Hauptkomponente bildenden Esterölen auf Basis Rüböl und/oder Sojaöl löslich ist.

Schließlich betrifft die Erfindung in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung von Estern des Trimethylolethans, des Trimethylolpropans und/oder des Neopentylglykols mit Monocarbonsäuren der nachfolgenden Unterklassen

- c1) gesättigte C₅₋₁₀-Monocarbonsäuren und/oder
- c2) Fettsäuren auf Basis Rüböl, Sojaöl und/oder technische Ölsäure

zur Abmischung mit umweltfreundlichen Hydraulikölen auf Basis Rüböl und/oder Sojaöl, wobei als Ergebnis eine Absenkung des Stockpunktes und die Verbesserung der Kältestabilität des Hydrauliköls auf Esterbasis erhalten werden.

Zu den näheren Einzelheiten über die Zusammensetzung der Hydrauliköle sei zunächst auf den einschlägigen Stand der Technik verwiesen. Genannt sei hier insbesondere "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie" 4. Auflage (Verlag Chemie, Weinheim) Band 13, Seite 85 ff. Hydraulikflüssigkeiten sowie Dieter Klamann "Schmierstoffe und verwandte Produkte", Herstellung, Eigenschaften, Anwendung, (Verlag Chemie, Weinheim) 1982, Seiten 147/148-11.9. Hydrauliköle.

Von den vorbekannten und in der Praxis in weitem Umfang eingesetzten Hydraulikölen auf Mineralölbasis unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Stoffgemische durch die Auswahl der

umweltfreundlichen Esteröle der genannten Art als Grundkomponente des Hydrauliköls. Die Besonderheiten der Erfindung seien dabei zunächst an der zuvor dargestellten ersten Ausführungsform der Erfindung, d. h. anhand der umweltverträglichen Grundöle auf Naturstoffbasis für den Aufbau der Hydrauliköle dargestellt.

Gereinigte und gegebenenfalls durch wenigstens partielle Entfärbung zusätzlich raffinierte, die Öl-Hauptkomponente bildende Esteröle stehen als Handelsprodukte preiswert zur Verfügung. Geeignete Rüböle sind insbesondere die heute verbreiteten Erucasäure-freien Typen.

Rüböl dieser Kategorie besitzt üblicherweise einen Erstarrungspunkt bei -16°C . Durch den Zusatz der ausgewählten Ester des Trimethylolethans, des Trimethylolpropans und/oder des Neopentylglykols gelingt eine deutliche Senkung des Stock- bzw. Erstarrungspunktes. Die esterbildenden Säuren dieser Mischungs-komponenten sind in den beiden dargestellten Unterklassen so ausgesucht, daß sie die angestrebte Viskositätsverbesserung, insbesondere im niederen Temperaturbereich mit hoher Umweltverträglichkeit vereinigen. Dementsprechend ist die Verwendung von Fettsäuren natürlichen Ursprungs in beiden Ester-Unterklassen im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns bevorzugt.

Die erste Esterkomponente auf Basis der genannten Trimethylol-derivate setzt als esterbildende Carbonsäuren vergleichsweise niedere, insbesondere gesättigte Carbonsäuren mit maximal 10 C-Atomen ein. Ein bekanntes natürliches Ausgangsmaterial dieser Art sind die sogenannten Vorlauffettsäuren, d. h. geradkettige gesättigte Monocarbonsäuren mit 6 bis 10 C-Atomen. Die Ester dieser Gruppe zeichnen sich durch besonders niedere Erstarrungswerte aus und sind dementsprechend besonders geeignet,

das Kälteverhalten der Öl-Hauptkomponenten im angestrebten Sinne zu verbessern.

Aber auch die esterbildenden Carbonsäuren aus der zweiten Gruppe der erfindungsgemäß beschriebenen Trimethylolderivate sind strukturbedingt für den beabsichtigten Einsatzzweck geeignet. Anlaß ist hier die hohe Konzentration der olefinisch einfach und/oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren des Rüböls oder des Sojaöls bzw. der technischen Ölsäure.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, Mischungen dieser beiden Unterklassen von Trimethylolethan-, Trimethylolpropan- bzw. Neopentylglykol-Estern einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die jeweils geringer vertretene Esterkomponente in Mengen von wenigstens etwa 20 Gew.-% - bezogen auf dieses der Öl-Hauptkomponente zuzusetzende Estergemisch - vor. Erfindungsgemäß kann es insbesondere bevorzugt sein, in diesem Estergemisch überwiegende Mengen der Trimethylolester auf Basis der niederen Fettsäuren mit maximal 10 C-Atomen einzusetzen. Erfindungsgemäß gelingt damit die Absenkung des Erstarrungspunktes beispielsweise von Rüböl in den Bereich von - 40 bis - 45 °C. Aufgrund ihrer hohen Umweltverträglichkeit können dabei der Öl-Hauptkomponente diese Estermischkomponenten bis zu einem Betrag etwa mengengleicher Anteile des zuzusetzenden Estergemisches - bezogen auf die Öl-Hauptkomponente - bedenkenlos zugesetzt werden, ohne eine unerwünschte Beschränkung der geforderten Umweltverträglichkeit befürchten zu müssen.

Die erfindungsgemäß als Antioxidantien vorgeschlagenen Stabilisierungsmittel sind an sich bekannte Verbindungen aus der Klasse der phenolischen Inhibitoren bzw. entsprechender Verbindungen mit Hydrochinon-Grundstruktur. Die Auswahl gerade dieser Stabilisatoren ist gleichwohl nicht selbstverständlich. Es hat sich gezeigt, daß durch diese erfindungsgemäß getroffene

Auswahl eine überraschend starke Inhibierung der erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle bzw. Esterölgemische gegen den unerwünschten Viskositätsanstieg durch Alterung an der Luft erzielt werden kann. Die Lebensdauer und die Gebrauchsfähigkeit der Hydrauliköle auf Naturstoffbasis kann damit bei weitgehend konstanten Stoffeigenschaften in einem bisher nicht gekannten Ausmaß verlängert werden.

Hydrauliköle sollen bekanntlich nicht nur die zuvor hohe Kältestabilität aufweisen, gefordert ist darüber hinaus eine möglichst geringe Viskositätsänderung des Grundöls unmittelbar nach seiner Herstellung einerseits bzw. nach thermischer Belastung in Luftgegenwart andererseits. Die Viskositätseigenschaften der Hydrauliköle werden dabei bekanntlich in der Definition unterschiedlicher Viskositätsklassen nach ISO 3448 oder gemäß DIN 51519 beschrieben. Dabei bedeutet:

	Viskosität (mm ² /s) bei 40 °C	
	min.	max.
ISO-VG 22	19,8	24,2
ISO-VG 32	28,8	35,2
ISO-VG 46	41,4	50,6
ISO-VG 68	61,2	74,8

Je nach den erfindungsgemäß eingesetzten Mischungsverhältnissen der Esteröle und der Auswahl der erfindungsgemäß definierten Inhibitoren können mit den erfindungsgemäßen Stoffgemischen die Viskositätsklassen ISO-VG 22, ISO-VG 32 und ISO-VG 46 eingestellt und über lange Gebrauchszeiträume eingehalten werden.

Die Zusatzmenge der erfindungsgemäßen Inhibitor-Klasse zum Grundöl liegt im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Esteröl-Gesamtgemisch. Es kann dabei zweckmäßig sein, diese Inhibitoren in einem Lösungsmittel gelöst als Additiv zur Verfügung zu stellen. Die Anforderungen an das hier gewählte

Lösungsmittel umfassen die Löslichkeit der ausgewählten Inhibitoren über einen weiten Temperaturbereich hinweg sowie die homogene Einmischbarkeit auch dieses Lösungsmittels in das Esterölgemisch. Weiterhin ist die hinreichende Schwerflüchtigkeit dieses Lösungsmittels bevorzugt. Als Lösungsmittel können Esteröle verschiedenartigster Zusammensetzung dienen.

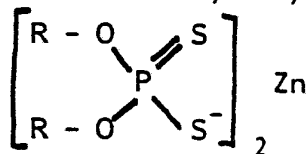
Zur Formulierung des fertigen Hydrauliköls aus den erfindungsgemäß formulierten Grundölen bedarf es in bekannter Weise des Zusatzes weiterer Komponenten. So können den erfindungsgemäß beschriebenen Grundölen insbesondere die folgenden weiteren Komponenten zugesetzt werden:

Hochdruck-Additive

Hierbei handelt es sich insbesondere um geschwefelte Triglyceride, geschwefelte Fettsäurealkylester, geschwefelte Spermöle, Phosphorsäureester wie Trioethylalkoholphosphat oder Triarylphosphat.

Verschleißschutz-Additive

Geeignet sind insbesondere Zinkdialkyldithiophosphatverbindungen wie Zink(di-2-ethylhexyldithiophosphat)



Stockpunktserniedriger

Beispielsweise ist das unter dem Handelsnamen "Edenor 2410" von der Anmelderin vertriebene Produkt geeignet.

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

Die nachfolgenden Beispiele beschreiben die erfindungsgemäß einstellbaren Effekte an Öl-Hauptkomponenten auf Basis Rüböl und Sojaöl und vergleichen diese Ergebnisse mit entsprechenden Stoffgemischen, die jedoch der erfindungsgemäßen Definition nicht entsprechen.

B e i s p i e l e

Beispiel 1

Eine Mischung von 99 % Rüböl und jeweils 0,33 % Butylhydroxyanisol, tert.-Butylhydrochinon und Tocopherol mit einer Ausgangsviskosität von $36 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C wurde in einem offenen Gefäß 112 Stunden lang bei 200°C gelagert. Nach dieser Zeit hatte die Mischung eine Viskosität von $69 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C . Das Öl ist bei -15°C flüssig.

Vergleichsbeispiel 1

Rüböl mit einer Viskosität von $36 \text{ mm}^2/\text{s}$ wurde in einem offenen Gefäß 112 Stunden lang bei 200°C gelagert. Nach dieser Zeit hatte die Mischung eine Viskosität von $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C .

Beispiel 2

Eine Mischung aus 69 % Rüböl, 30 % Trimethylolpropantricaprylat und jeweils 0,33 % Butylhydroxyanisol, tert.-Butylhydrochinon und Tocopherol mit einer Ausgangsviskosität von $29 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C wurde in einem offenen Gefäß bei 200°C während 106 Stunden gelagert. Nach dieser Zeit hatte die Mischung eine Viskosität von $50 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C . Die Mischung ist bei -25°C flüssig.

Vergleichsbeispiel 2

Eine Mischung von 70 % Rüböl, 30 % Trimethylolpropantricaprylat wurde 106 Stunden bei 200°C gelagert. Nach dieser Zeit hatte die Mischung eine Viskosität von $160 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C . Die Mischung ist bei -16°C fest.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 50 % Rüböl, 25 % Trimethylolpropantrioleat, 25 % Trimethylolpropantricaprylat und jeweils 0,33 % Butylhydroxyanisol, tert.-Butylhydrochinon und Tocopherol mit einer Ausgangsviskosität von $33 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C wurde in einem offenen Gefäß bei 200°C während 110 Stunden gelagert. Nach dieser Zeit hatte die Mischung eine Viskosität von $52 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C . Die Mischung ist bei -30°C flüssig.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Mischung von 50 % Rüböl, 25 % Trimethylolpropantrioleat und 25 % Trimethylolpropantricaprylat mit einer Ausgangsviskosität von $33 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C wurde in einem offenen Gefäß bei 200°C während 110 Stunden gelagert. Nach dieser Zeit hatte die Mischung eine Viskosität von $130 \text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C . Die Mischung ist bei -30°C flüssig.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Umweltfreundliches Grundöl auf Naturstoffbasis für die Formulierung von Hydraulikölen mit verbesserter Viskositäts- und/oder Kältestabilität im Einsatz enthaltend
 - a) gereinigtes Rüböl und/oder Sojaöl als Öl-Hauptkomponente,
 - b) 0,5 bis 5 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgemisch - an Antioxidantien ausgewählt aus der Gruppe Methoxyphenol, Ethoxyphenol, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, Methoxyhydrochinon, Ethoxyhydrochinon, tert.-Butylhydrochinon und/oder Tocopherol
sowie gewünschtenfalls
 - c) Ester des Trimethylolethans, des Trimethylolpropans und/oder des Neopentylglykols mit Monocarbonsäuren der nachfolgenden Unterklassen
 - c1) gesättigte C₅₋₁₀-Monocarbonsäuren und/oder
 - c2) Fettsäuren auf Basis Rüböl, Sojaöl und/oder technische Ölsäure,wobei die Esterkomponenten zu (c) höchstens etwa mengen- gleich mit der Öl-Hauptkomponente zu (a) vorliegen.
2. Grundöl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungskomponente zu (c) als Estergemisch der Carbonsäuren zu den Unterklassen (c1) und (c2) vorliegt, das aus jeweils wenigstens etwa 15 Gew.-% - bezogen auf dieses Estergemisch - der einen Ester-Unterklasse und zum Rest aus Estern der anderen Unterklasse besteht, wobei überwiegende Mengen der Ester-Unterklasse zu (c1) bevorzugt sein können.
3. Antioxidantien enthaltendes Additiv zur Viskositätsstabilisierung von Hydraulikölen auf Basis von Rüböl und/oder

Sojaöl, dadurch gekennzeichnet, daß es eines oder mehrere der nachfolgenden Antioxidantien enthält:

Methoxyphenol, Ethoxyphenol, Butylhydroxyanisol, Butylhydroxytoluol, Methoxyhydrochinon, Ethoxyhydrochinon, tert.-Butylhydrochinon und/oder Tocopherol, die gewünschtenfalls in einem in Esterölen löslichen, bevorzugt hochsiedenden Lösungsmittel gelöst vorliegen.

4. Verwendung von Estern des Trimethylolethans, des Trimethylolpropans und/oder des Neopentylglykols mit Monocarbonsäuren der nachfolgenden Unterklassen
 - c1) gesättigte C₅₋₁₀-Monocarbonsäuren und/oder
 - c2) Fettsäuren auf Basis Rüböl, Sojaöl und/oder technische Ölsäurenzur Abmischung mit umweltfreundlichen Hydraulikölen auf Basis Rüböl und/oder Sojaöl unter Absenkung des Stockpunktes und Verbesserung der Kältestabilität des Hydrauliköls auf Esterbasis.
5. Ausführungsform nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Trimethylolethan-, Trimethylolpropan- und/oder Neopentylglykol-Ester dem Hydrauliköl höchstens etwa mengengleich dem Rüböl und/oder Sojaöl zugesetzt werden.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß Trimethylolethan-/Trimethylolpropan-Estergemische eingesetzt werden, die einen größeren Anteil an Estern der Säuren zur Unterklasse (c1) und zum Rest Ester der Säuren zur Unterklasse (c2) aufweisen.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Ester bzw. Estergemische zu Säuren der Unterklasse (c1) eingesetzt werden, deren Säurekomponenten

natürlichen Ursprungs und dabei insbesondere entsprechende Vorlauffettsäuren sind.

1

2

7

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01296


I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵ C10M 169/04// (C10M 169/04, 101:04,; 105:38, 129:14, 129:16), C10N 40:08		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	C 10 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	DE, A, 3419415 (H. SCHUR) 28 November 1985 see claims, see pages 4,5,8	1,3
A	-- US, A, 3970574 (W.L. NIEDZIELSKI) 20 July 1976 see column 4, lines 20-23	3
A	-- US, A, 3660289 (H.A. CYBA) 2 May 1972, see column 7, line 72 - column 8, line 47, see column 9, lines 2-9, see column 10, lines 8-29 -----	1-7
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
12 November 1990 (12.11.90)		29 November 1990 (29.11.90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001296
SA 39315

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 19/11/90

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3419415	28-11-85	None	
US-A-3970574	20-07-76	None	
US-A-3660289	02-05-72	None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5	C10M169/04// (C10M169/04, 101:04, ; 129:16), C10N40:08	105:38, 129:14,
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C10M	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	DE,A,3419415 (H. SCHUR) 28 November 1985 siehe Ansprüche siehe Seiten 4,5,8 ---	1, 3
A	US,A,3970574 (W.L. NIEDZIELSKI) 20 Juli 1976 siehe Spalte 4, Zeilen 20 - 23 ---	3
A	US,A,3660289 (H.A. CYBA) 02 Mai 1972 siehe Spalte 7, Zeile 72 - Spalte 8, Zeile 47 siehe Spalte 9, Zeilen 2 - 9 siehe Spalte 10, Zeilen 8 - 29 ---	1-7
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
12. NOVEMBER 1990	29 NOV. 1990	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	 T. TAZELAAR	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9001296

SA 39315

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19/11/90

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3419415	28-11-85	Keine	
US-A-3970574	20-07-76	Keine	
US-A-3660289	02-05-72	Keine	

EPO FORM P0473

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