

(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
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/014270 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C10M 105/38**,
105/40 // C10N 40:04, 40:08, 40:12, 40:16, 40:20, 40:25,
40:30, 40:36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08152

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2002 (22.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 38 687.7 7. August 2001 (07.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **SÜDZUCKER AKTIENGESELLSCHAFT
MANNHEIM/OCHSENFURT** [DE/DE]; Maxim-
ilianstrasse 10, 68165 Mannheim (DE). **FUCHS
PETROLUB AG** [DE/DE]; Friesenheimer Strasse
17, 68169 Mannheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KUNZ, Mark-
wart** [DE/DE]; Kernerstrasse 8, 67550 Worms (DE).
KOWALCZYK, Jörg [DE/DE]; Franz-Schubert-Strasse
24, 67304 Eisenberg/Steinborn (DE). **HAJI BEGLI,
Alireza** [DE/DE]; Gartenstrasse 4, 67305 Ramsen (DE).

KOHLSTRUNG, Rainer [DE/DE]; Schlossstrasse 60a,
67551 Worms (DE). **HARPERSCHEID, Manfred**
[DE/DE]; Nachtigallenweg 58, 67346 Speyer (DE).
KESSELER, Angela [DE/DE]; Karl-Steinhauer-Strasse
17, 46047 Oberhausen (DE). **LUTHER, Rolf** [DE/DE];
St.-Klara-Kloster-Weg 46f, 67346 Speyer (DE). **MANG,
Theo** [DE/DE]; Holzweg 30, 69469 Weinheim (DE).
PUHL, Christian [DE/DE]; Am Bergel 10, 67269 Grün-
stadt (DE). **WAGNER, Helena** [DE/DE]; Klosterfraugasse
2, 50737 Köln (DE).

(74) Anwälte: **SCHRELL, Andreas** usw.; Gleiss & Grosse,
Heilbronner Strasse 293, 70469 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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

(54) Title: CARBOHYDRATE ESTERS FOR USING AS LUBRICANTS

(54) Bezeichnung: KOHLENHYDRAT-ESTER FÜR SCHMIERSTOFFANWENDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing mixtures of open-chain and cyclic molecules of the sugar alcohols D-sorbitol and D-mannitol, said molecules being esterified by means of at least one carboxylic acid. The invention also relates to methods for producing said compositions and the use of the inventive compositions as lubricants or as hydraulic fluid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die Gemische von mit mindestens einer Carbonsäure veresterten offenkettigen und cyclischen Molekülen der Zuckeralkohole D-Sorbit und D-Mannit umfassen, Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen und die Verwendung dieser Zusammensetzung als Schmiermittel oder Hydraulikflüssigkeit.



WO 03/014270 A1

Kohlenhydrat-Ester für Schmierstoffanwendungen

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die Gemische von mit Carbonsäuren veresterten offenkettigen und cyclischen Molekülen der Zuckeralkohole D-Sorbit und D-Mannit umfassen, Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen und die
10 Verwendung dieser Zusammensetzung als Schmiermittel oder hydraulisches Öl.

In der Bundesrepublik Deutschland werden jährlich rund 1,15 Mio. t Schmierstoffe eingesetzt. Davon sind etwa 200.000 t sogenannte Prozess- oder Ver-
15 fahrensöle. Unter dem Begriff „Schmierstoffe“ werden artverwandte Produkte zusammengefasst, die überwiegend aus Mineralöl bestehen oder voll- beziehungsweise teilsynthetisch sind und zur Schmierung, aber auch als Kraft- und Wärmeübertragungsmedien,
20 Dielektrika und Verfahrensöle verwendet werden. Bei letzteren handelt es sich primär um Mineralölprodukte, die in verschiedenen Industriezweigen als Hilfsmittel in Prozessen verwendet werden, beispielsweise als indifferente Lösungs-, Quell- und
25 Trennmittel, zur Absorption von Gasen oder zur Bindung von Staub. Innerhalb des Gesamt-Schmierstoffmarktes besitzen Hydraulikflüssigkeiten in Deutschland ein Marktvolumen von etwa 160.000 t, wobei etwa 40 % auf mobile Anwendungen und etwa
30 60 % auf stationäre Anwendungen entfallen.

Aus Rohöl-Destillatfraktionen lassen sich allgemein als Basis- oder Grundflüssigkeiten bezeichnete alterungsbeständige Grundöle herstellen, die durch Raffination den jeweiligen Anforderungen angepasst werden können. Viele Eigenschaften moderner Schmieröle werden durch Zugabe von Wirkstoffen, den sogenannten Additiven, erzielt, ohne die die heutigen Anforderungen an beispielsweise Motor- und Getriebeöle nicht mehr erfüllt werden könnten. Schmierstoffe enthalten daher durchschnittlich etwa 95 % Basisflüssigkeit und etwa 5 % chemische Additive.

Herkömmliche Schmierstoffe stellen eine erhebliche Belastung für die Umwelt dar. Obwohl in Deutschland etwa 53 % der Schmierstoffe nach Gebrauch über die Altölsammlung zurückgewonnen und recycelt oder zur Energieerzeugung genutzt werden können, gelangt der Rest, also jährlich etwa 540.000 t, in die Umwelt. Trotz relativ sicherer Verwahrung dieser Produkte in Tankbehältern oder in Getriebe- und Motorblöcken etc., gelangen Schmierstoffe unter anderem durch Leckagen, Ölunfälle, aber auch durch Tropfverluste, beispielsweise beim Wechsel von Hydraulikschläuchen bei Baggern, in die Umwelt und führen zu Kontaminationen insbesondere von Böden und Oberflächen- und Grundgewässern. Weitere Umweltbelastungen werden durch den zweckbestimmten Gebrauch bestimmter Schmierstoffe bei der sogenannten Verlustschmierung, beispielsweise der Kettenschmierung von Motorsägen, verursacht. Auch die unvermeidliche Mitverbrennung von Schmierstoffen in Motoren stellt, wie auch jegliche Form direkter Emission, beispielsweise durch Verdampfung, eine Form der Um-

weltverschmutzung dar. Auch wenn Mineralölprodukte unter günstigen Wachstumsbedingungen für die in der Natur vorkommenden Mikroorganismen prinzipiell abbaubar sind, so hat sich dennoch gezeigt, dass die natürlichen Systeme in der Praxis mit dem Abbau von Mineralölprodukten überfordert sind.

Aufgrund der großen Belastung insbesondere von Böden und Gewässern durch Schmierstoffe ist es erforderlich, umweltverträgliche, insbesondere biologisch abbaubare Öle und Schmierstoffe zu entwickeln. In den letzten Jahren wurden daher Basisflüssigkeiten für Schmierstoffe auf der Basis nachwachsender pflanzlicher Rohstoffe, insbesondere unter Verwendung von Pflanzenölen und deren Derivaten („Syntheseester“) entwickelt. Bei solchen Syntheseestern werden als typische Polyol-Bestandteile verzweigte Alkohole wie Neopentylglykol, Trimethylpropan und Pentaerythrit eingesetzt (Bongardt, Fat. Sci. Technol., 92 (1990), 473-478), die zu gesättigten Estern umgesetzt werden. Gegenüber Schmiermitteln aus Mineralölen sind solche Pflanzenöle im allgemeinen umweltverträglicher und biologisch schneller abbaubar. Es zeigte sich jedoch, dass chemisch unveränderte Pflanzenöle vielen technischen Anforderungen nicht genügen. Die definierten chemischen, hochspezialisierten Abwandlungen solcher Pflanzenöle zeigen zwar teilweise akzeptable anwendungstechnische Eigenschaften. Sie sind aber aufgrund der zu ihrer Herstellung erforderlichen zahlreichen Produktionsschritte sehr teuer. Weitere Nachteile sind, dass die oxidative, hydrolytische und thermische Stabilität der pflanzlichen Öle für einen Einsatz in Umlaufschmieranlagen nicht

ausreicht und dass Hochleistungs-Additive für Pflanzenöle, insbesondere ökotoxikologisch unbedenkliche und umweltverträgliche Zusätze, bisher nur unzureichend entwickelt wurden.

5 Nachwachsende Rohstoffe wie niedermolekulare Zucker blieben im Schmiermittel-Bereich dagegen weitgehend ungenutzt und ihr Potential als Polyol-Bestandteil für Synthesester ist nahezu unerforscht, obwohl sie analoge Funktionen wie die vorstehend genannten Al-
10 kohole besitzen. Durch ihre Verfügbarkeit ist der Einsatz dieser Rohstoffe im Schmiermittel- und Hydraulikflüssigkeits-Bereich jedoch sehr attraktiv, zumal sie durch ihren natürlichen Ursprung große Vorteile im Hinblick auf eine schnelle biologische Abbaubarkeit und Umweltverträglichkeit be-
15 sitzen.

Aus der EP 0 879 872 A1 sind biologisch abbaubare, nicht-toxische Schmieröl-Formulierungen bekannt, die aus einem Ester eines Zuckers und einer Fettsäure bestehen. Der Polyol-Bestandteil des Polyesters kann einen Zucker, Zuckeralkohol oder ein Gemisch davon umfassen, wobei der Polyol-Bestandteil sowohl teilweise verestert als auch mit hohem Veresterungsgrad vorliegen kann. Die beschriebene
20 nicht-toxische Schmieröl-Formulierung soll insbesondere Anwendung in Aggregaten finden, die in der Agrar- und Nahrungsmittelindustrie beziehungsweise in der Kosmetik- oder pharmazeutischen Industrie eingesetzt werden.

30 Die EP 0 572 198 A1 beschreibt Schmieröl-Zusammensetzungen, die ebenfalls für Maschinen zur

Herstellung von Nahrungsmitteln eingesetzt werden können. Die Zusammensetzungen umfassen ein Gemisch eines ersten Esters einer mittellangen gesättigten Fettsäure mit Glycerin (Komponente A) und eines
5 zweiten Esters einer Carbonsäure mit Saccharose.

Die DE 42 29 383 C2 beschreibt ein genießbares Schmiermittel mit Zusatz von schmierwirkungsverbessernden Estern aus Fettsäuren und höheren Alkoholen. Die Additive zur Verbesserung der Schmierwirkung bestehen dabei aus mindestens zwei Estern von
10 genießbaren Alkoholen mit mindestens zwei Alkohol-Gruppen. Als Alkohole können beispielsweise Glycerin, Pentaerythrit, Arabit, Mannit und Sorbit eingesetzt werden.

15 Die im Stand der Technik bekannten Syntheseester, die auf der Basis niedermolekularer Zucker oder Zucker-Derivate erhältlich sind, besitzen jedoch einige Nachteile, so dass sie nicht im größeren Maßstab als Schmiermittel-Basisflüssigkeit oder als
20 Hydraulikflüssigkeit eingesetzt werden können. Teilweise weisen sie nicht die für einen Einsatz in diesem Bereich erforderlichen Eigenschaften, wie Viskositäts-Temperatur-Verhalten, Viskositäts-Druck-Verhalten, Alterungs- und Oxidationsbeständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Kompressibilität,
25 Elastomerverträglichkeit, Verträglichkeit mit den in entsprechenden Aggregaten eingesetzten Materialien, Schaumverhalten, Luftabscheidevermögen, Kälteeigenschaften, Reibkoeffizient, Verschleißschutz
30 im Vierkugelapparat (VKA) nach DIN 58524 etc., auf. Zum Teil ist auch ihre Herstellung zu teuer, was, bedingt durch ihre spezifischen Anwendungen, auf

die Verwendung spezieller Ausgangsstoffe zurückzuführen ist. Darüber hinaus können einige dieser Syntheseester nicht oder nur erschwert durch natürliche Systeme vollständig und rückstandslos abgebaut werden.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende technische Problem besteht also darin, vollständig auf der Basis nachwachsender Rohstoffe aufgebaute neuartige Syntheseester, die insbesondere unter Verwendung von niedermolekularen Zuckern und aus pflanzlichen Quellen isolierbaren Fettsäuren erhältlich sind, als Basisflüssigkeit für Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten und Verfahren für deren Herstellung bereitzustellen, wobei die Syntheseester einerseits die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften, wie Oxidationsbeständigkeit, thermische Beständigkeit und Viskositäts-Kälteverhalten, besitzen und andererseits aufgrund ihres natürlichen Ursprungs biologisch schnell und rückstandslos abbaubar und somit in hohem Maße umweltverträglich sind und darüber hinaus kostengünstig hergestellt werden können.

Die vorliegende Erfindung löst dieses technische Problem durch die Bereitstellung einer Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch von D-Sorbit, D-Mannit und cyclischen Derivaten dieser Zuckeralkohole, wobei diese Bestandteile mit mindestens einer Carbonsäure verestert sind, die zur Verwendung als Basisflüssigkeit für Schmiermittel oder Hydraulikflüssigkeiten geeignet ist. Das heißt, die vorliegende Erfindung stellt ein Gemisch von veresterten offenkettigen und cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-

Molekülen bereit, das im Schmiermittelbereich eingesetzt werden kann.

Die Zuckeralkohole D-Sorbit und D-Mannit besitzen gegenüber anderen Zuckern beziehungsweise Zuckeralkoholen mehrere Vorteile, die sie als Ausgangsmaterial für die Herstellung von n-Alkylestern prädestinieren. So weisen beide Zuckeralkohole eine sehr gute hydrolytische und thermische Stabilität auf. D-Sorbit und D-Mannit können im technischen Maßstab leicht und äußerst kostengünstig aus nachwachsenden pflanzlichen Ausgangsstoffen hergestellt werden. D-Sorbit kann beispielsweise durch katalytische Hydrierung aus Glucose, hydrolysierter Stärke oder hydrolysierter Saccharose hergestellt werden. Die Verwendung von Saccharose als Ausgangsstoff, wobei zuerst eine saure Hydrolyse unter Bildung von Invertzucker durchgeführt wird, führt nach Hydrierung nicht nur zu Sorbit, sondern auch zu D-Mannit.

Fettsäurester von Sorbit und Sorbitan, der teilweise dehydratisierten Form von Sorbit, finden bereits vielfältige Anwendung als Emulgatoren oder Stabilisatoren. Sie sind weder giftig noch aggressiv (Maag, J. Am. Oil Chem. Soc., 61 (1984), 259-267; Khan, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 33 (1976), 235-294). Mono-, Di- und Triester von Sorbitan, die sogenannten „Spans“, haben zusammen mit ihren ethoxylierten Derivaten, den sogenannten „Tweens“, bereits einen festen Platz in Nahrungsmitteln, Pharmazeutika und zahlreichen technischen Anwendungen (Kosswig, in: Ullmanns Enzykl. Techn. Chem., Herausgeber Bartholome et al., 4. Auflage, Band 22 (1982), 455-515, Verlag Chemie, Weinheim). Aufgrund

ihrer Struktur und Synthese und den daraus resultierenden Eigenschaften sind die Ester von D-Sorbit und D-Mannit auch für den Einsatz im Schmierstoffbereich, insbesondere als Basisflüssigkeit, gut geeignet.
5

Partiell dehydratisierte Derivate der beiden Zuckeralkohole D-Sorbit und D-Mannit eignen sich in besonderem Maße als Ausgangskomponenten für die Estersynthese, da sie hervorragende chemische, thermische und hydrolytische Stabilitätseigenschaften aufweisen. Die intramolekulare Dehydratisierung der Zuckeralkohole führt zu cyclischen Verbindungen, die als Polyole für die Herstellung von Estern eingesetzt werden können. Durch intramolekulare Dehydratisierung der beiden Zuckeralkohole kann insbesondere der Verzweigungsgrad der Polyolester kontrolliert und damit auch deren Eigenschaftspotential, beispielsweise das für die Verwendung als Schmiermittel oder Hydraulikflüssigkeit entscheidende Viskositätsverhalten, beeinflusst werden. Auch hier spielt die Stereochemie der Verbindungen eine entscheidende Rolle.
10
15
20

Untersuchungen der Anmelder der vorliegenden Erfindung haben überraschenderweise gezeigt, dass die Veresterung von Gemischen, die D-Sorbit und dessen dehydratisierte Derivate Monoanhydrosorbit und Dianhydrosorbit sowie D-Mannit und dessen dehydratisierte Derivate Monoanhydromannit und Dianhydromannit umfassen, also die Veresterung von Gemischen, die offenkettige und cyclische Moleküle von D-Sorbit und D-Mannit enthalten, mit Carbonsäuren, insbesondere Fettsäuren aus nachwachsenden Rohstoff-
25
30

fen, zu vollständig oder nahezu vollständig veresterten n-Alkylester-Produktgemischen führt. Die erhaltenen Produktgemische, die vollständig veresterte offenkettige und cyclische Moleküle der beiden Zuckeralkohole enthalten, weisen hervorragende Schmierstoff- und Hydraulikflüssigkeitseigenschaften, beispielsweise für diesen Anwendungsbereich hervorragend geeignetes Viskositäts-Temperatur-Verhalten, ein sehr gutes Kältefließverhalten und eine sehr gute Kältestabilität, ein sehr gutes Verschleißverhalten, das heißt Lasttragevermögen, eine sehr gute Resistenz gegen oxidative Alterung, ein sehr gutes Schaumverhalten, ein sehr gutes Luftabscheidevermögen und eine vorteilhafte Viskositätslage auf. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass die Eigenschaften des erhaltenen Produktgemisches einerseits von der Struktur der einzelnen offenkettigen und cyclischen Produkte abhängen und dass andererseits innerhalb des Produktgemisches Synergismen auftreten, die insbesondere hinsichtlich der für einen Schmierstoffeinsatz erforderlichen Eigenschaften, wie Viskositäts-Kälteeigenschaften und Oxidationsstabilität, als äußerst positiv zu bewerten sind.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „zur Verwendung als Schmiermittel geeignet“, dass ein Stoff oder Stoffgemisch die Reibung und Beanspruchung sich gegen- oder aufeinanderbewegender Maschinenteile vermindern kann. Solche Stoffe vermindern dadurch den Energieverbrauch und Materialverschleiß und wirken ferner als Kühlmittel. „Zur Verwendung als Hydraulikflüssigkeit geeignet“ bedeutet dass ein Stoff oder

Stoffgemisch solche Eigenschaften aufweist, die eine Verwendung des Stoffes oder Stoffgemisches in hydrostatischen oder hydrokinetischen (hydrodynamischen) Systemen als Energieübertragungs-Flüssigkeit ermöglichen. „Zur Verwendung als Schmiermittel oder als Hydraulikflüssigkeit“ bedeutet erfindungsgemäß insbesondere, dass solche Stoffe oder Stoffgemische zur Verwendung als Basisflüssigkeit für Schmiermittel oder Hydrauliköle geeignet sind und schließt die Zugabe weiterer herkömmlicherweise verwendeter Additive für Schmiermittel oder Hydrauliköle, wie phenolischer und/oder aminischer Antioxidantien, Phosphor/Schwefel-Extrem pressure/Antiwear-Zusätze, Korrosionsinhibitoren, Schauminhibitoren und ähnlicher nicht aus.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher eine Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch von D-Sorbit, D-Mannit und cyclischen Derivaten davon, wobei diese Bestandteile mit mindestens einer Carbonsäure verestert sind, als Basisflüssigkeit für Schmiermittel oder als Basisflüssigkeit für Hydrauliköle, wobei die Zusammensetzung zusätzlich Schmiermittel-typische oder Hydrauliköl-typische Additive enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus phenolischen und/oder aminischen Antioxidantien, Phosphor/Schwefel-Extrem pressure/Antiwear-Zusätzen, Korrosionsinhibitoren und Schauminhibitoren.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die neben veresterten offenkettigen Molekülen von D-Sorbit und D-Mannit auch veresterte cyclische D-Sorbit-

und D-Mannit-Derivate umfasst, wobei die cyclischen Derivate der beiden Zuckeralkohole insbesondere Mono- und Dianhydrohexite sind.

Die Untersuchungen der Erfinder der vorliegenden
5 Erfindung haben darüber hinaus ergeben, dass Zusammensetzungen, die vollständig oder nahezu vollständig veresterte offenkettige und cyclische D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle enthalten, besonders vorteilhafte Eigenschaften für den Schmierstoffbereich
10 aufweisen. Zusammensetzungen, in denen die freien Hydroxyl-Gruppen der verwendeten Polyol-Bestandteile nur partiell mit Carbonsäuren verestert sind, weisen hingegen zusätzlich eine emulgierende Wirkung auf. Eine solche emulgierende Wirkung
15 führt jedoch bei technischen Einsätzen des Produktgemisches zu unerwünschten Effekten, beispielsweise Schaumbildung.

Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen, dass in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die mit
20 mindestens einer Carbonsäure veresterte offenkettige und cyclische D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle umfassen, bei jedem einzelnen Molekül mindestens zwei der freien, verfügbaren Hydroxyl-Gruppen mit einer Carbonsäure verestert sind. Im Zusammenhang mit der
25 vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck „mit mindestens einer Carbonsäure verestert“, dass die freien Hydroxyl-Gruppen eines einzelnen Polyol-Moleküls, unabhängig davon, ob es ein offenkettiges oder ein cyclisches Molekül von D-Sorbit oder D-
30 Mannit ist, mit unterschiedlichen Carbonsäureresten verestert sein können. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung, in der

bei jedem einzelnen D-Sorbit- oder D-Mannit-Molekül alle oder nahezu alle freien Hydroxyl-Gruppen mit einer Carbonsäure verestert sind. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die ein Gemisch aus offenkettigen und cyclischen Molekülen der Zuckeralkohole D-Sorbit und D-Mannit umfasst, ist daher vorzugsweise vollständig mit mindestens einer Carbonsäure verestert, da die Zusammensetzung dadurch Eigenschaften aufweist, die für den Einsatz der Zusammensetzung als Basisflüssigkeit für Schmierstoffe oder Hydraulikflüssigkeiten von essentieller Bedeutung sind.

Erfindungsgemäß ist insbesondere vorgesehen, dass die erfindungsgemäß verwendeten cyclischen und offenkettigen D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle mit aliphatischen Alkylcarbonsäuren und/oder deren Derivaten verestert sind. Eine Ausführungsform der Erfindung betrifft daher eine Zusammensetzung, in der der Säurebestandteil des erfindungsgemäßen Polyol-Gemisches eine ungesättigte oder gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Carbonsäure oder ein Derivat davon oder ein Gemisch davon ist. Erfindungsgemäß kann es sich dabei um eine Monocarbonsäure, eine Dicarbonsäure, eine Tricarbonsäure, ein Derivat davon oder ein Gemisch davon handeln. Für die Einstellung der Viskosität kann insbesondere die Umsetzung mit Di- und Tricarbonsäuren erfolgen, die in einem weiteren Schritt mit Fettalkoholen wieder verestert werden, um so die niedrigen Säurezahlen einzuhalten, das heißt, das Carbonsäure-Derivat ist ein Ester einer Di- oder Tricarbonsäure mit einem Fettalkohol. Erfindungsgemäß werden zur Veresterung der Polyol-Bestandteile der erfindungsgemäßen Zu-

sammensetzung insbesondere Fettsäuren, die aus nachwachsenden heimischen pflanzlichen Rohstoffen gewonnen werden können, sowie deren technische Fettsäureschnitte eingesetzt. Die Verwendung von
5 aus heimischen nachwachsenden Rohstoffen gewonnenen Fettsäuren als Alkyl-Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung erfolgt insbesondere unter dem Blickwinkel der Ressourcenschonung und der biologischen Abbaubarkeit der veresterten Polyol-
10 Produkte.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, bei der die offenkettigen und cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle mit Monocarbonsäuren verestert sind. Die
15 Kettenlänge des Alkyl-Bestandteiles hat auf die Eigenschaften des resultierenden veresterten Produktes, beispielsweise das Hochtemperatur- und Viskositäts-Kälteverhalten, einen signifikanten Einfluss. Erfindungsgemäß ist daher vorgesehen, dass
20 die Polyol-Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vorzugsweise mit C_2 - C_{24} -Monocarbonsäuren, besonders bevorzugt mit C_4 - C_{18} -Monocarbonsäuren verestert sind.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, bei der die
25 offenkettigen und cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle mit Essig-, Butter-, Isobutan-, Valerian-, Isovalerian-, Capron-, Enantin-, Capryl-, 2-Ethylcapron-, Pelargon-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-,
30 Stearin-, Öl-, Elaidin-, Rhizinus-, Linol-, Lino-
lin-, Eleostearin-, Arachidin-, Behen- oder Eruca-

säure oder Gemischen davon verestert sind. Vorzugsweise handelt es sich um natürlich vorkommende pflanzliche Fettsäuren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die offenkettigen und cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle mit Dicarbonsäuren, insbesondere C₂-C₂₄-Dicarbonsäuren, vorzugsweise C₄-C₁₈-Dicarbonsäuren verestert. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich dabei um Oxalsäure, Malonsäure, Succinsäure, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Malein-, Fumar- oder Sorbinsäure.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die offenkettigen und cyclischen Zuckeralkohol-Moleküle mit Tricarbonsäuren, beispielsweise Zitronensäure, verestert.

Erfindungsgemäß ist auch vorgesehen, dass Derivate der Carbonsäuren, wie Anhydride, gemischte Anhydride, Alkylester und insbesondere Carbonsäurechloride, zur Veresterung der Derivate eingesetzt werden können. Bei Anhydriden handelt es sich um die Produkte einer Säure, beispielsweise einer Carbonsäure, die beispielsweise durch Dehydratisierung erhältlich sind. Bei Wasseraustritt aus zwei verschiedenen Säuren können gemischte Anhydride erhalten werden. Alkylester können durch eine durch Säuren wie Schwefelsäure etc. katalysierte Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkoholen hergestellt werden. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft daher Zusammensetzungen, bei denen die offenkettigen und cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-Moleküle mit Carbonsäuren-Derivaten, bei-

spielsweise Anhydriden, gemischten Anhydriden, Al-
cylestern und/oder insbesondere Carbonsäurechlori-
den, verestert sind.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kön-
5 nen die Zuckeralkohol-Moleküle auch mit Isomeren
von Carbonsäuren, wie cis/trans-Isomeren innerhalb
des Gerüsts oder an geometrischen Positionen, ve-
restert sein. Bei Isomeren handelt es sich um Ver-
bindungen mit gleichen Brutto-, jedoch unterschied-
10 lichen Strukturformeln. Cis/trans-Isomere sind Ste-
reoisomere, die durch eine unterschiedliche Atoman-
ordnung im dreidimensionalen Raum gekennzeichnet
sind, insbesondere durch die unterschiedliche An-
ordnung der Substituenten. Stereoisomere unter-
15 scheiden sich also in der Konfiguration und/oder
der Konformation.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass der Anteil der
veresterten offenkettigen und cyclischen D-Sorbit-
Derivate an der Gesamtzusammensetzung insbesondere
20 95 % bis 5 % beträgt und der Anteil der veresterten
offenkettigen und cyclischen D-Mannit-Derivate dem-
entsprechend bei 5 % bis 95 % liegt. Vorzugsweise
liegt der Anteil der veresterten D-Sorbit-Derivate
an der Gesamtzusammensetzung bei 92 % bis 50 % und
25 der Anteil der veresterten D-Mannit-Derivate bei 8
% bis 50 %. Besonders bevorzugt liegt der Anteil
der veresterten D-Sorbit-Derivate an der Gesamtzu-
sammensetzung bei 90 % bis 70% und der Anteil der
veresterten D-Mannit-Derivate bei 10 % bis 30 %.

30 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorlie-
genden Erfindung betrifft eine erfindungsgemäße Zu-

sammensetzung, die ein Gemisch von mit mindestens einer Carbonsäure veresterten offenkettigen und cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-Molekülen umfasst, und zusätzlich mindestens ein weiteres offenkettiges und/oder cyclisches Kohlenhydrat, Polyol, ein Derivat davon oder ein Gemisch davon enthält, das mit mindestens einer Carbonsäure, einem Derivat davon oder einem Gemisch davon verestert ist. Durch den Zusatz weiterer veresteter Kohlenhydrate und/oder Polyole können die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, insbesondere im Hinblick auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten, Viskositäts-Druck-Verhalten, Alterungs- und Oxidationsbeständigkeit, Hydrolysebeständigkeit, Kompressibilität, Elastomerverträglichkeit, Verträglichkeit mit den in entsprechenden Aggregaten eingesetzten Materialien, Schaumverhalten, Luftabscheidevermögen, Kälteeigenschaften, Reibkoeffizient, Verschleißschutz im Vierkugelapparat (VKA) nach DIN 58524 etc. entsprechend den jeweiligen spezifischen Anforderungen angepasst und modifiziert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Kohlenhydrat und/oder Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend einem Monosaccharid wie Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose, Xylose, Sorbose und Galactose, einem Disaccharid wie Saccharose, Maltose, Trehalose, Lactose, Isomaltulose und Trehalulose, einem Trisaccharid, wie Raffinose, einem Zuckeralkohol, wie Erythrit, Xylit, Sorbit, Mannit, Maltit, Lactit, Arabit, 6- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS), 1- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1-GPS) und 1- α -D-

Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM), Stärkehydrolysaten, Fructooligosacchariden, hydrierten Produkten davon oder einem Gemisch davon, wie Isomalt als Gemisch von 1,6-GPS und 1,1-GPM.

- 5 Erfindungsgemäß sind die veresterten offenkettigen und cyclischen Derivate der weiteren Kohlenhydrate oder Polyole mit den gleichen Carbonsäuren verestert wie die D-Sorbit- und D-Mannit-Derivaten. Vorzugsweise sind sie daher mit aliphatischen n-
- 10 Alkylcarbonsäuren und/oder deren Derivaten verestert, also mit ungesättigten oder gesättigten, verzweigten oder unverzweigten Carbonsäuren oder Derivaten davon oder einem Gemisch davon. In bevorzugter Ausführungsform sind die weiteren Kohlenhydrat- und/oder Polyol-Derivate mit Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Derivaten davon oder einem Gemisch davon verestert. Für die Einstellung der Viskosität kann insbesondere die Umsetzung mit einer Di- und Tricarbonsäure erfolgen,
- 20 die in einem weiteren Schritt mit Fettalkoholen wieder verestert werden, um so die niedrigen Säurezahlen einzuhalten. Das heißt, zur Umsetzung kann ein Ester einer Di- oder Tricarbonsäure mit einem Fettalkohol verwendet werden. Erfindungsgemäß werden zur Veresterung dieser weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung insbesondere Fettsäuren, die aus nachwachsenden heimischen pflanzlichen Rohstoffen gewonnen werden können, sowie deren technische Fettsäureschnitte eingesetzt.
- 25
- 30 Erfindungsgemäß ist es insbesondere vorgesehen, dass der Anteil der weiteren veresterten Kohlenhydrat- und/oder Zuckeralkohol-Derivate an der Gesamt-

zusammensetzung 0,5 % bis 50 %, vorzugsweise 1 bis 40 % beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, die ein
5 Gemisch von mit mindestens einer Carbonsäure veresterten offenkettigen und cyclischen Molekülen der Zuckeralkohole D-Sorbit und D-Mannit umfasst, umfassend

- 10 a) Cyclisierung der Zuckeralkohole durch Dehydratisierung, wobei ein Gemisch aus Monoanhydrohexiten, Dianhydrohexiten und offenkettigen Zuckeralkohol-Molekülen erhalten wird, und
- 15 b) partielle oder vollständige Veresterung der in unterschiedlichem Maß dehydratisierten Hexite mit mindestens einer Carbonsäure, mindestens einem Derivat davon oder einem Gemisch davon, oder
- 20 c) Cyclisierung und partielle oder vollständige Veresterung als Eintopfreaktion.

Die Cyclisierung von D-Sorbit ist im Stand der Technik bekannt. So hat Lewis (Surfactant Sci. Ser., 72 (1998), 219-223) durch Isolierung und Charakterisierung der Produkte gezeigt, dass D-Sorbit
25 über eine Dehydratisierung in einen substituierten Furanring, das 1,4-Sorbitan oder Monoanhydrosorbit (MAS), und unter nochmaliger Wasserabspaltung in eine bicyclische Struktur, das Isosorbit oder 1,4:3,6-Dianhydrosorbit (DAS) überführt werden
30 kann. Aus neueren Untersuchungen geht hervor, dass

neben der 1,4-Sorbitan-Form auch andere Sorbitan-Isomere, beispielsweise das 3,6-Sorbitan, das 2,5-Sorbitan und das 5,2-Sorbitan, gebildet werden können (Bock et al., Acta Chem. Scand., 35 (1981), 441). Bei 1,4- oder 3,6-Sorbitan kann eine weitere Dehydratisierung erfolgen, wobei in beiden Fällen 1,4:3,6-Dianhydrosorbit erhalten wird. Bei den 2,5- und 5,2-Sorbitan-Isomeren ist eine erneute Wasserabspaltung nicht möglich. Das 1,4-Sorbitan-Isomer kann leicht als kristallisierbarer Feststoff isoliert werden, während das 3,6-Isomer schwer nachzuweisen ist. Durch Auswahl geeigneter Umsetzungsbedingungen kann erreicht werden, dass die Cyclisierung von D-Sorbit nur partiell erfolgt, so dass ein Gemisch erhalten wird, das im wesentlichen die nicht-cyclisierte D-Sorbit-Form, also die offenkettige Form, Monoanhydrosorbit und Dianhydrosorbit enthält. Analog dazu kann auch D-Mannit in Monoanhydromannit (MAM) und Dianhydromannit (DAM) überführt werden (Reiff, in: Ullmanns Enzyk. Techn. Chem., Herausgeber Bartholome et al., 4. Auflage, Band 24 (1983), 772-777, Verlag Chemie Weinheim).

Ausgehend von den Zuckeralkoholen D-Sorbit und D-Mannit in jeweils gewünschten Anteilen wird daher zunächst in der ersten Stufe, vorzugsweise in Gegenwart eines Katalysators, ein Gemisch offenkettiger Zuckeralkohol-Moleküle, also D-Sorbit und D-Mannit, und cyclischer Zuckeralkohol-Moleküle, also Anhydro- und Dianhydrohexite, hergestellt. Anschließend wird in der zweiten Stufe, beispielsweise mit dem gleichen Katalysator oder mit einem zweiten Katalysator, unter Verwendung geeigneter Reagenzien die Veresterung oder Umesterung dieses Gemisches

mit gesättigten oder ungesättigten, verzweigten beziehungsweise unverzweigten Carbonsäuren, Derivaten davon oder Gemischen davon durchgeführt. Erfindungsgemäß können zur Veresterung Monocarbonsäuren,
5 Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren, Derivate davon oder ein Gemisch davon verwendet werden.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist die Verwendung von C_2 - C_{24} -Monocarbonsäuren, wie Essig-, Butter-, Isobutan-, Valerian-, Isovalerian-, Capron-,
10 Enantin-, Capryl-, 2-Ethylcapron-, Pelargon-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Stearin-, Öl-, Elaidin-, Rhizinus-, Linol-, Linolen-, Eleostearin-, Arachidin-, Behen- oder Erucasäure.

15 In einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung können zur Veresterung auch Carbonsäure-Derivate, wie Anhydride, gemischte Anhydride, Alkylester, insbesondere Carbonsäurechloride, oder Isomere wie cis/trans-Isomere innerhalb des Gerüsts
20 oder an einer geometrischen Position eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß ist dabei insbesondere vorgesehen, dass diese Veresterung beziehungsweise Umesterung so durchgeführt wird, dass mindestens zwei Hydroxylgruppen bei jedem offenkettigen oder cyclischen
25 Zuckeralkohol-Molekül verestert werden. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden alle freien Hydroxyl-Gruppen jedes offenkettigen und cyclischen Zuckeralkohol-Moleküls verestert. Der Veresterungsgrad der Moleküle kann durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen gesteuert werden.
30

Die gewünschten veresterten Produkte können sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich hergestellt werden, dass heißt, Cyclisierung und Veresterung der Zuckeralkohole können entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Beide Reaktionsschritte können in bekannten organischen Lösungsmitteln wie Toluol, DMSO, Pyridin, DMF usw. oder aber lösungsmittelfrei in Gegenwart eines oder mehrerer geeigneter Katalysatoren erfolgen.

Als Katalysatoren beziehungsweise Katalysatormischungen finden erfindungsgemäß insbesondere Übergangsmetall-Verbindungen von Sn, Ti, Zn/Cu usw., insbesondere Salze, Oxide, Alkyle, etc. davon, Mineralsäuren wie HCl, H₂SO₄ und H₃PO₄, organische Säuren wie p-Toluonsulfonsäure, Methansulfonsäure und Sulfobernsteinsäure, sowie saure Ionenaustauscher, Alkalisalze wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natrium- oder Kaliummethanolat, Natrium- oder Kaliummethanolat, Zeolithe oder ein Gemisch davon Verwendung. Erfindungsgemäß ist insbesondere die Kombination aus p-Toluolsulfonsäure als Katalysator für die Cyclisierungsreaktion und einem Zinn-Oxalatkatalysator, beispielsweise Tegokat 160® von der Fa. Goldschmidt, als Veresterungskatalysator bevorzugt. Diese Katalysatorkombination erweist sich als äußerst effektiv hinsichtlich der Synthese der gewünschten Produkte. Besonders vorteilhaft war die annehmbare Farbe der dadurch erhaltenen Produkte, so dass keine oder nur wenige weitere Aufreinigungsschritte durchgeführt werden mussten. Bei Verwendung von Caprylsäureanhydrid als Veresterungs-

reagens führt diese erfindungsgemäß bevorzugte Katalysatorkombination zu einer praktisch vollständigen Umsetzung. Bei Verwendung dieser Katalysatorkombination ist auch eine vollständige Veresterung mit Caprylsäure als Veresterungsreagens möglich. Eine weitere erfindungsgemäß bevorzugte Katalysatorkombination umfasst die p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zur Cyclisierung und Dibutylzinnoxid als Katalysator zur Veresterung.

- 10 Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass die Cyclisierungsreaktion bei einer Temperatur von 80°C bis 190°C, besonders bevorzugt bei 100°C bis 170°C durchgeführt wird. Die Veresterungsreaktion findet insbesondere bei einer Temperatur von 120°C bis 280°C, vorzugsweise bei einer
- 15 Temperatur von 160°C bis 250°C statt.

Erfindungsgemäß ist insbesondere vorgesehen, dass während der beiden Schritte, insbesondere während der Cyclisierung der Zuckeralkohole, das während der Umsetzung entstehende Wasser ständig abgeführt wird. Das aus der Reaktion entstehende Wasser wirkt sich insbesondere ungünstig auf die Lage des Gleichgewichtes bei der anschließenden Veresterung aus und wird daher vorzugsweise entfernt. Beispielsweise kann das bei der Cyclisierung entstehende Wasser als Dampf mit Hilfe eines gegen Ende der Reaktion durch den Kolben geleiteten Stickstoffstromes entfernt werden. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, das während der Cyclisierung und/oder Veresterung entstehende Wasser vorzugsweise mittels Rektifikation oder Azeotroprektifikation zu entfernen.

20

25

30

Zusammengefasst umfassen die erfindungsgemäß bevorzugten Reaktionsbedingungen für die Cyclisierung die folgenden Parameter: die Verwendung eines Rührreaktors, wobei Stickstoff durch den Reaktor hindurchgeleitet werden kann oder auch nicht, die Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Wassers durch Destillation, insbesondere mittels Rektifikation und Azeotroprektifikation, die Durchführung der Cyclisierung in einem Lösungsmittel, besonders bevorzugt jedoch ohne Lösungsmittel, vorzugsweise bei einer Temperatur von 70°C bis 180°C, besonders bevorzugt bei 100°C bis 160°C, eine Reaktionsdauer von 0,2 bis 6 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Stunden, und Durchführung der Reaktion in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Menge des verwendeten Katalysators bezogen auf die Zuckerausgangsstoffe bei 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,1 - 5 Gew.-% liegt.

Zusammengefasst umfassen die erfindungsgemäß bevorzugten Reaktionsbedingungen für die Veresterung bei diskontinuierlichem Betrieb die folgenden Parameter: Verwendung eines Rührreaktors, wobei die Veresterung erfindungsgemäß auch zwei- bis fünfstufig in einer Rührkesselkaskade durchgeführt werden kann, Entfernung von Wasser während der Reaktion durch Rektifikation/Destillation oder Azeotroprektifikation, Durchführung der Reaktion in einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, DMF oder Ether, oder ohne Lösungsmittel, eine Reaktionsdauer von 2 bis 36 Stunden, vorzugsweise 8 bis 26 Stunden, und Durchführung der Veresterung in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Katalysatormenge, bezogen auf die Gesamtmenge, bei 0,05 - 10

Gew.-%, vorzugsweise bei 0,1 - 5 Gew.-% liegt. Die Ausgangssubstanzen Polyol und Säure liegen, bezogen auf die Monomereinheiten, vorzugsweise in einem Verhältnis von 1:1 bis 1:10 vor, besonders bevorzugt in einem Verhältnis von 1:1,5 bis 1:7. Die Veresterung bei diskontinuierlichem Betrieb wird erfindungsgemäß im Vakuum bei 1013 bis 5 mbar, vorzugsweise bei 300 bis 10 mbar durchgeführt.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Reaktionsbedingungen für die Veresterung bei kontinuierlicher Betriebsweise umfassen die Verwendung einer Glockenbodenkolonne mit Abschnitten für die Rektifikation/Destillation sowie für die Reaktion, wobei erfindungsgemäß das Gegenstromprinzip eingesetzt wird. Dabei wird die Zuckeralkohol-Lösung (vorzugsweise eine 30 %-ige bis 90 %-ige wässrige Lösung) kontinuierlich auf einen oben liegenden Boden beziehungsweise eine Lösung eines bereits cyclisierten Polyols beziehungsweise eine Mischung aus den vorgenannten Komponenten und/oder einer Lösung aus einem bereits teilveresterten Polyol aufgegeben. Wie bei der diskontinuierlichen Betriebsweise wird eine Katalysatormenge, bezogen auf die Gesamtmasse, von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Im Falle von Homogenkatalysatoren werden diese auf den obersten Boden kontinuierlich aufgegeben beziehungsweise dem Eduktstrom beigemischt. Feste Katalysatoren werden auf den Glockenböden verteilt. Die Säurekomponenten beziehungsweise Mischungen davon werden auf den untersten Boden als überhitzter Dampf aufgegeben. Das Produkt wird im Sumpf der Kolonne abgenommen, während das Wasser am Kopf der Kolonne entfernt wird.

- Mitgerissene Säurekomponenten werden aus einem Phasentrenner in die Kolonne zurückgeführt. Die Temperaturen zur Durchführung der Veresterung bei kontinuierlicher Betriebsweise liegen vorzugsweise bei 5 120°C bis 280°C, vorzugsweise bei 160°C bis 250°C. Die Reaktions- beziehungsweise Verweilzeiten liegen bei 1 bis 24 Stunden, vorzugsweise bei 4 bis 10 Stunden. Das Verhältnis von Polyol- und Säurekomponenten liegt erfindungsgemäß bei 1:1 bis 1:10, vorzugsweise bei 1:1,5 bis 1:7. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Vorreaktion bis zur Homogenisierung in einem Rührkessel und anschließend die praktisch vollständige Veresterung in der Kolonne.
- 15 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die ein Gemisch von offenkettigen und cyclischen Derivaten von D-Sorbit und D-Mannit, die mit mindestens einer Carbonsäure, mindestens einem Derivat davon 20 oder einem Gemisch davon verestert sind, enthalten, wobei die Zusammensetzungen gegebenenfalls weitere veresterte offenkettige und/oder cyclische Kohlenhydrat- oder Polyol-Derivate oder Gemische davon enthalten können, die ebenfalls mit mindestens einer Carbonsäure, mindestens einem Derivat davon 25 oder einem Gemisch davon verestert sind. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass diese Zusammensetzungen, die nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, als Schmiermittel und Funktionsflüssigkeit verwendet werden können, insbesondere als Fluid zur Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen, mechanischen Kraftübertragungen wie 30 Getrieben in Kraftfahrzeugen und stationären Anwen-

dungen, Gaskompressoren, Kältemaschinen, Turbinen, und Ketten wie Sägeketten, als Öl zur Schmierung beweglicher Teile in Industriemaschinen und von Formen und Schalungen bei der Herstellung von Form-

5 teilen, als Universalöl für Traktoren und andere bewegliche Arbeitsmaschinen, als Schmierfett, als Stoßdämpferflüssigkeit, als Fluid für hydraulisch arbeitende Kraftübertragungen und Antriebe, die Härtung von metallischen Werkstoffen, die nicht

10 spangebende Metallumformung, die spangebende Metallbearbeitung unter Überflutung und die spangebende Metallbearbeitung unter Minimalmengenschmierung, als Korrosionsschutzfluid, als Öl zur Isolierung elektrischer Bauteile wie Transformatoren und

15 als Wärmeübertragungsöl.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Cyclisierung von D-Sorbit

20 Die geeigneten Reaktionsbedingungen für die Cyclisierung von D-Sorbit zu den Hauptprodukten Monoanhydrosorbit (MAS) und Dianhydrosorbit (DAS) wurden in zahlreichen Vorversuchen ermittelt. Aus diesen Vorversuchen ergab sich beispielsweise, dass auf

25 den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet werden konnte. Ferner zeigte sich, dass Reaktionstemperaturen über 140°C oder Reaktionszeiten von mehr als zwei Stunden zu Produkten führten, deren Färbung zu intensiv war, so dass sie nach Veresterung nicht

als Basisflüssigkeit für Schmierstoffe eingesetzt werden konnten.

Die Dehydratisierung fand direkt in der D-Sorbit-Schmelze statt, so dass auf den Einsatz eines Lösungsmittels verzichtet werden konnte. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgemisches von der Dauer der Dehydratisierung wurde mit Hilfe von Verlaufsproben, die gaschromatografisch analysiert wurden, untersucht. Aufgrund seines störenden Einflusses auf die nachfolgende Veresterung wurde das bei der Dehydratisierung freigesetzte Wasser als Dampf mit Hilfe eines gegen Ende der Reaktion durch den Kolben geleiteten Stickstoffstroms entfernt. Während der Gehalt an Dianhydrosorbit (DAS) während der Reaktion nur langsam zunahm, stieg der Sorbitan-Anteil wesentlich schneller an. Die langsame Zunahme der Menge an DAS deckte sich mit der Tatsache, dass dessen Bildung eine Folgereaktion der Dehydratisierung von D-Sorbit zu MAS war. Das Maximum der MAS- beziehungsweise DAS-Konzentration war auch nach zwei Stunden nicht erreicht, das heißt es lag zum Teil noch nicht cyclisiertes D-Sorbit vor.

Die den Veresterungen vorangehenden Cyclisierungen wurden bei 140°C und einer Reaktionszeit von 1 Stunde 45 Minuten durchgeführt, da in dieser Zeitspanne geeignete Produktgemische erhalten wurden. Hauptprodukt nach Ende der Cyclisierung war das Monoanhydrid mit einem Anteil von 56 bis 74 %, gefolgt von nicht dehydratisiertem D-Sorbit (37 bis 12 %) und Dianhydrosorbit (2 bis 6 %).

Beispiel 2

Cyclisierung eines äquimolaren D-Sorbit/D-Mannit-Gemisches

- Die Cyclisierung eines äquimolaren D-Sorbit/D-Mannit-Gemisches wurde analog zur Dehydratisierung von D-Sorbit durchgeführt. Aufgrund des höheren Schmelzpunktes von D-Mannit, der bei 168°C liegt (Schmelzpunkt von D-Sorbit 110°C bis 112°C), musste die Wasserabspaltung bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Erst bei 155°C löste sich D-Mannit in der D-Sorbit-Schmelze vollständig auf und wurde durch Zugabe von 0,3 % p-Toluolsulfonsäure (p-TSA), bezogen auf die Hexitmasse, cyclisiert, wobei die Reaktionszeit auf 75 Minuten begrenzt wurde. Auf diese Weise konnte die aus der thermischen Belastung resultierende Verfärbung der Reaktionsmischung relativ gering gehalten werden. Ähnlich wie bei der Dehydratisierung von D-Sorbit wurde gebildetes Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt.
- Aus dem Verlauf der Cyclisierung eines äquimolaren D-Sorbit/D-Mannit-Gemisches unter Verwendung von p-TSA konnte geschlossen werden, dass die Wasserabspaltung bei D-Mannit deutlich langsamer erfolgt als bei D-Sorbit. Während nach schneller Zunahme des Gehaltes an Sorbitan das Maximum an einfach dehydratiertem D-Sorbit bereits nach 90 Minuten erreicht war, war die Konzentration an Monoanhydromannit (MAM) noch im Ansteigen begriffen. Nach 2 Stunden war die Konzentration an MAS zugunsten des in der Folge entstehenden, vollständigen dehydratisierten DAS leicht zurückgegangen. Der Gehalt an

DAS nahm ebenfalls schneller zu als der an Dianhydromannit (DAM).

Beispiel 3

5 Diskontinuierliche Cyclisierung von D-Sorbit/D-Mannit und Veresterung mit Caprylsäure (Variante I)

In einem Rührreaktor wurden 250 g einer 1:1-Mischung von D-Sorbit und D-Mannit in Gegenwart von 0,8 g p-Toluolsulfonsäure 1,25 Stunden bei 155°C dehydratisiert. Nach Zugabe von 1,05 kg Caprylsäure
10 und 6 g Zinnoxalat wurde die Mischung 10 Stunden bei 195°C gerührt, wobei Wasser destillativ entfernt wurde. Nach beendeter Reaktion und Entfernung des Katalysators wurde die überschüssige Säure unter Vakuum entfernt. Als Produkt wurde ein klares
15 hellgelbes Öl erhalten.

Beispiel 4

Diskontinuierliche Cyclisierung von D-Sorbit/D-Mannit und Veresterung mit Caprylsäure (Variante II)

20 In einem Rührkessel wurden 500 g einer 1:1 Mischung von D-Sorbit und D-Mannit in Gegenwart von 1,6 g p-Toluolsulfonsäure 1,25 Stunden bei 155°C dehydratisiert. Nach Zugabe einer Mischung von 1,95 kg Caprylsäure und 0,2 kg Essigsäure sowie 11,5 g Zinnoxalat wurde die Mischung 8 Stunden bei 190°C ge-
25 rührt, wobei Wasser destillativ entfernt wurde. Nach beendeter Reaktion und Entfernung des Katalysators wurde überschüssige Säure unter Vakuum ent-

fernt. Als Produkt wurde ein klares fast farbloses Öl erhalten.

Beispiel 5

5 Kontinuierliche Cyclisierung von D-Sorbit/D-Mannit und Veresterung mit Caprinsäure

Die Reaktion wurde in einer Glockenbodenkolonne (11 praktische Böden, statistisches Hold-up = 200 ml/Boden, Innendurchmesser der Böden = 80 mm, Höhe = 100 mm/Boden) durchgeführt. Auf dem dritten Boden
10 von oben wurden 1,4 mol/h einer 1:1-Mischung aus D-Sorbit und D-Mannit als 60 %ige (Gew.-%) wässrige Lösung zugegeben. Die Böden 2 bis 12 waren mit je 200 ml hoch temperaturstabiles saures Austauscherharz befüllt. Außerdem wurden drei kg/h Caprinsäure
15 (9,1 mol/h) als überhitzter Dampf auf den untersten Boden aufgegeben. Die Kolonne wurde bei 195°C betrieben. Ein Caprinsäure/Wasser-Gemisch wurde über den Kopf der Kolonne abgezogen. Nach Abkühlung und Phasenseparation wurde Wasser abgetrennt, während
20 Caprinsäure wieder in den Kopf der Kolonne zurückgegeben wurde. Aus der kalten Blase der Kolonne wurden 3,1 kg/h Caprinsäure-haltiger Zuckerester gewonnen. Überschüssige Säure wurde im Vakuum entfernt und das Produkt wurde als fast farbloses Öl
25 isoliert.

Beispiel 6

Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch aus veresterten offenkettigen und cyclisierten D-Sorbit/D-Mannit-Derivaten (MMDDSM-Ester)

- 5 Das in den vorstehenden Beispielen 3 bis 5 gewonnene Estergemisch (MMDDSM), umfassend Monoanhydrosorbit, Monoanhydromannit, Dianhydrosorbit, Dianhydromannit, D-Sorbit und D-Mannit, wobei alle Derivate vollständig mit Caprylsäure oder Caprinsäure verestert waren, wurde hinsichtlich seiner Eignung als Basisflüssigkeit für Hydrauliköle getestet. Das MMDDSM-Ester-Gemisch wurde mit typischen Additiven für Hydrauliköle, wie phenolischen und aminischen Antioxidantien, Phosphor/Schwefel-Extrem pressure/Antiwear-Zusätzen, Korrosionsinhibitoren und einem Schauminhibitor additiviert. Die dabei erhaltene Zusammensetzung wies die folgenden Eigenschaften auf:

- 20 Kinematische Viskosität bei 40°C: 44 mm²/s. Die kinematische Viskosität ist als vorteilhaft zu beurteilen, da der überraschenderweise ermittelte Wert der am meisten verwendeten Viskositätsklasse ISO VG 46 entspricht.

- 25 Pourpoint: -48°C. Die Messung erfolgte nach DIN ISO 3016. Der bestimmte Pourpoint-Wert ist als sehr gut zu beurteilen.

Langzeit-Kältestabilität: Die Basisflüssigkeit war nach 3 Tagen bei -25°C noch fließfähig. Der Wert ist als gut zu beurteilen.

Luftabscheidevermögen bei 50°C: 1 Minute. Das Luftabscheidevermögen wurde nach DIN 51381 gemessen und ist mit sehr gut zu beurteilen.

5 Demulgiervermögen: 15 Minuten bei 50°C. Die Messung erfolgte nach DIN 51599. Der Wert ist als gut zu beurteilen.

Lasttragevermögen/Verschleißverhalten: Laststufe (12) noch schadensfrei im Testverfahren FZG A/8,3/90. Der Verschleißkalottendurchmesser beträgt
10 0,30 mm im Vierkugelapparat nach DIN 51350. Die Werte sind als sehr gut zu beurteilen.

Alterungsstabilität: 2100 Stunden im Turbine Oil Stability-Test ohne Wasser-Zusatz, bis eine Säurezahl von 2 mg KOH/g erreicht ist. Dieser Messwert
15 ist als sehr gut zu beurteilen, da für ein Hydrauliköl höchster Qualität auf Esterbasis mindestens 2000 Stunden anzustreben sind.

Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich wurde eine Basisflüssigkeit auf der
20 Basis von Glycerin, das vollständig mit einem Gemisch aus Caprylsäure und Caprinsäure verestert war, verglichen. Diese Basisflüssigkeit wurde mit phenolischen und aminischen Antioxidantien, Phosphor/Schwefel-Extrem pressure/Antiwear-Zusätzen,
25 Korrosionsinhibitoren und einem Schauminhibitor additiviert, wobei die Zusätze identisch zu den im Beispiel 6 verwendeten waren. Für diese Basisflüssigkeit wurden die folgenden Eigenschaften als Hydraulikflüssigkeit ermittelt:

Kinematische Viskosität bei 40°C: 15 mm²/s. Für die meisten Applikationen ist der ermittelte Wert als zu niedrig zu beurteilen.

5 Pourpoint: -10°C. Die Messung erfolgte ebenfalls nach DIN ISO 3016. Für die meisten Applikationen, insbesondere in kälteren Klimaten ist dieser Wert als nicht niedrig genug zu beurteilen.

10 Langzeit-Kältestabilität: Nach drei Tagen bei -25°C nicht mehr fließfähig. In kalten Klimaten ist dieser ermittelte Wert nicht akzeptabel.

Luftabscheidevermögen bei 50°C: 6 Minuten. Die Messung erfolgte nach DIN 51381. Dieser Wert ist als mäßig gut zu beurteilen.

15 Demulgiervermögen: 20 Minuten bei 50°C. Die Messung erfolgte nach DIN 51599. Der Wert ist als gut zu beurteilen.

20 Lasttragevermögen/Verschleißverhalten: Im Testverfahren FZG A/8,3/90 wurde Laststufe 10 noch schadensfrei ermittelt. Der Verschleißkalottendurchmesser betrug 0,35 mm im Vierkugelapparat nach DIN 51350. Diese Werte sind als mäßig gut zu beurteilen.

25 Alterungsstabilität: 1200 Stunden im Turbine Oil Stability-Test ohne Wasser-Zusatz, bis eine Säurezahl von 2 mg KOH/g erreicht wurde. Dieser Wert ist als mäßig gut zu beurteilen.

Vergleichsbeispiel 2

In diesem Beispiel wurde als Basisflüssigkeit Glycerin, das vollständig mit Sonnenblumenöl-Fettsäure (high oleic-Qualität, Ölsäureanteil 80 %) vollständig verestert war, verwendet. Als Zusätze wurden phenolische und aminische Antioxidantien, Phosphor/Schwefel-Extrem pressure/Antiwear-Zusätze, Korrosionsinhibitoren und ein Schauminhibitor verwendet, wobei die Zusätze identisch zu denen in Beispiel 6 waren. Für diese Basisflüssigkeit wurden die folgenden Eigenschaften ermittelt:

Kinematische Viskosität bei 40°C: 38 mm²/s

Pourpoint: -10°C. Die Messung erfolgte nach DIN ISO 3016. Dieser Wert ist für die meisten Applikationen, insbesondere in kälteren Klimaten, nicht niedrig genug.

Langzeit-Kältestabilität: Nach drei Tagen bei -25°C nicht mehr fließfähig. Dieser Wert ist in kalten Klimaten nicht akzeptabel.

20 Luftabscheidevermögen bei 50°C: 4 Minuten. Die Messung erfolgte nach DIN 51381. Der Wert ist als gut zu beurteilen.

Demulgiervermögen: 22 Minuten bei 50°C. Die Messung erfolgte nach DIN 51599. Der Wert ist als gut zu beurteilen.

25 Lasttragevermögen/Verschleißverhalten: Die Laststufe (12) noch schadensfrei im Testverfahren FZG A/8,3/90. Der Verschleißkalottendurchmesser im

Vierkugelapparat nach DIN 51350 betrug 0,31 mm. Die Werte sind als sehr gut zu beurteilen.

Alterungsstabilität: 450 Stunden im Turbine Oil Stability-Test ohne Wasserzusatz, bis eine Säurezahl von 2 mg KOH/g erreicht ist. Dieser Wert ist
5 als schlecht zu beurteilen.

Zusammenfassend lassen sich die Werte für das erfindungsgemäße MMDDSM-Estergemisch und die beiden Vergleichsbasisflüssigkeiten wie folgt beurteilen.
10 Das erfindungsgemäße MMDDSM-Estergemisch zeigt ein sehr gutes Kältefließverhalten und eine sehr gute Kältestabilität, ein sehr gutes Verschleißverhalten, das heißt Lasttragevermögen, eine sehr gute Resistenz gegen oxidative Alterung, ein sehr gutes
15 Luftabscheidevermögen und eine vorteilhafte Viskositätslage.

Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt gegenüber dem erfindungsgemäßen MMDDSM-Ester eine nur für wenige Einsatzfälle brauchbare Viskositätslage, ein deutlich schlechteres Fließverhalten bei tiefen Temperaturen, ein geringeres Lasttragevermögen und eine mäßige Resistenz gegen oxidative Alterung. Das Vergleichsbeispiel 2 zeigt gegenüber dem erfindungsgemäßen MMDDSM-Ester ein deutlich schlechteres Fließverhalten bei tieferen Temperaturen und eine schlechte Resistenz gegen oxidative Alterung.
25

5 Ansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend ein Gemisch von D-Sorbit, D-Mannit und cyclischen Derivaten davon, wobei diese Bestandteile mit mindestens einer Carbonsäure verestert sind, die zur Verwendung als
10 Schmiermittel oder Hydraulikflüssigkeit geeignet ist.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die cyclischen D-Sorbit- und D-Mannit-Derivate Mono- und Dianhydrohexite sind.
- 15 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer gesättigten Carbonsäure, ungesättigten Carbonsäure, verzweigten Carbonsäure, unverzweigte Carbonsäure, einem Derivat davon und/oder
20 einem Gemisch davon.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die Carbonsäure eine Monocarbonsäure, Dicarbonsäure, Tricarbonsäure, ein Derivat davon oder ein Gemisch davon ist.
- 25 5. Zusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, wobei die Monocarbonsäure eine C₂-C₂₄-Carbonsäure ist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei die Monocarbonsäure eine C₄-C₁₈-Carbonsäure ist.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 5 6, wobei die Monocarbonsäure Essig-, Butter-, Iso-
butan-, Valerian-, Isovalerian-, Capron-, Enantin-,
Capryl-, 2-Ethylcapron-, Pelargon-, Caprin-, Lau-
rin-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmito-
lein-, Stearin-, Öl-, Elaidin-, Rhizinus-, Linol-,
10 Linolen-, Eleostearin-, Arachidin-, Behen- oder E-
rucasäure ist.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei das Derivat der Carbonsäure ein Anhydrid, gemischtes Anhydrid, ein Alkylester oder insbeson-
15 dere ein Carbonsäurechlorid ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Derivat der Carbonsäure ein Ester einer Di- oder Tri-carbonsäure mit einem Fettalkohol ist.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 20 7, wobei das Derivat der Carbonsäure ein Isomer wie ein cis/trans-Isomer innerhalb des Gerüsts oder an einer geometrischen Position ist.
11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 25 10, wobei mindestens jeweils zwei Hydroxyl-Gruppen von D-Sorbit, D-Mannit und der cyclischen Derivate davon verestert sind.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, wobei alle freien Hydroxylgruppen von D-Sorbit, D-Mannit und der cyclischen Derivate davon verestert sind.

13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Anteil der veresterten D-Sorbit-Derivate an der Gesamtzusammensetzung 95 % bis 5 % beträgt und der Anteil der veresterten D-Mannit-Derivate an der Gesamtzusammensetzung bei 5 % bis 95 % liegt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, wobei der Anteil der veresterten D-Sorbit-Derivate an der Gesamtzusammensetzung 92 % bis 50 % beträgt und der Anteil der veresterten D-Mannit-Derivate an der Gesamtzusammensetzung bei 8 bis 50 % liegt.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, wobei der Anteil der veresterten D-Sorbit-Derivate an der Gesamtzusammensetzung 90 % bis 70 % beträgt und der Anteil der D-Mannit-Derivate an der Gesamtzusammensetzung bei 10 bis 30 % liegt.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei das Gemisch umfassend D-Sorbit, D-Mannit und cyclische Derivate davon, wobei diese Bestandteile mit mindestens einer Carbonsäure verestert sind, zusätzlich mindestens ein weiteres Kohlenhydrat, Polyol, ein Derivat davon oder ein Gemisch davon umfasst, das mit mindestens einer Carbonsäure, einem Carbonsäure-Derivat oder einem Gemisch davon verestert ist.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, wobei das Kohlenhydrat und/oder Polyol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Monosaccharid wie Glucose, Fructose, Mannose, Arabinose, Xylose, Sorbose oder Galactose, einem Disaccharid wie Saccharose,

Trehalose, Maltose, Lactose, Isomaltulose oder Trehalulose, einem Trisaccharid, wie Raffinose, einem Zuckeralkohol, wie Erythrit, Xylit, Sorbit, Mannit, Maltit, Lactit, Arabit, 6-O- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,6-GPS), 1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-sorbit (1,1-GPS) oder 1-O- α -D-Glucopyranosyl-D-mannit (1,1-GPM), Stärkehydrolysaten, Fructooligosacchariden, hydrierten Produkten davon oder einem Gemisch davon, wie Isomalt als Gemisch von 1,6-GPS und 1,1-GPM.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17, wobei der Anteil der weiteren veresterten Kohlenhydrat- und/oder Polyol-Bestandteile an der Gesamtzusammensetzung 0,5 % bis 50 % beträgt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei der Anteil der weiteren veresterten Kohlenhydrat- und/oder Polyol-Bestandteile an der Gesamtzusammensetzung 5 bis 30 % beträgt.

20. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, die ein Gemisch von D-Sorbit, D-Mannit und cyclischen Derivaten davon umfasst, wobei diese Bestandteile mit mindestens einer Carbonsäure verestert sind, umfassend die Schritte:

a) Cyclisierung von D-Sorbit und D-Mannit durch Dehydratisierung, wobei ein Gemisch aus D-Sorbit, D-Mannit, Monoanhydrohexiten und Dianhydrohexiten erhalten wird, und

b) partielle oder vollständige Veresterung der in unterschiedlichem Maße dehydratisierten Hexite mit mindestens einer Carbonsäure, min-

destens einem Derivat davon oder einem Gemisch davon, oder

c) Durchführung des Verfahrens als Eintopfreaktion mit mindestens einem Katalysator.

5 21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die zur Veresterung eingesetzte Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer gesättigten Carbonsäure, ungesättigten Carbonsäure, verzweigten Carbonsäure, unverzweigten Carbonsäure, einem Derivat davon und einem Gemisch davon.

22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, wobei die zur Veresterung eingesetzte Carbonsäure eine Monocarbonsäure, Dicarbonsäure, Tricarbonsäure, ein Derivat davon oder ein Gemisch davon ist.

15 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei die Carbonsäure eine C₂-C₂₄-Monocarbonsäure, wie Essig-, Butter-, Isobutan-, Valerian-, Isovalerian-, Capron-, Enantin-, Capryl-, 2-Ethylcapron-, Pelargon-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Stearin-, Öl-, Elaidin-, Rhizinus-, Linol-, Linolen-, Eleostearin-, Arachidin-, Behen- oder Erucasäure ist.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, wobei zur Veresterung ein Carbonsäure-Derivat wie ein Anhydrid, gemischtes Anhydrid, ein Alkylester, insbesondere ein Carbonsäurechlorid, oder ein Isomer wie ein cis/trans-Isomer innerhalb des Gerüsts oder an einer geometrischen Position verwendet wird.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei zur Veresterung eine Di- oder Tricarbonsäure verwendet wird, die mit einem Fettalkohol verestert ist.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 25,
5 wobei die Schritte diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 26, wobei die beiden Schritte in einem Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden.
10
28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei ein organisches Lösungsmittel wie Toluol, DMSO, Pyridin oder DMF eingesetzt wird.
29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, wobei als
15 Katalysator eine Übergangsmetall-Verbindung wie ein Salz, Oxid oder Alkyl von Sn, Ti oder Zn/Cu, eine Mineralsäure wie HCl, H₂SO₄ oder H₃PO₄, eine organische Säure wie p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure oder Sulfobernsteinsäure, ein saurer Ionenaustauscher, ein Alkalisalz wie ein Hydroxid, Carbonat, Methanolat oder Ethanolat von Natrium oder Kalium, ein Zeolith oder ein Gemisch davon eingesetzt wird.
20
30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei p-Toluolsulfonsäure als Katalysator zur Cyclisierung und ein Zinn-Oxalatkatalysator oder Dibutylzinnoxid als Katalysator zur Veresterung eingesetzt werden.
25

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 26 bis 30, wobei die Cyclisierung bei einer Temperatur von 80°C bis 190°C durchgeführt wird.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei die Cyclisierung bei einer Temperatur von 100°C bis 170°C durchgeführt wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 30, wobei die Veresterung bei einer Temperatur von 120°C bis 280°C durchgeführt wird.

34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei die Veresterung bei einer Temperatur von 160°C bis 250°C durchgeführt wird.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 34, wobei während der beiden Schritte Wasser durch Rektifikation oder Azeotroprektifikation entfernt wird.

36. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 oder einer Zusammensetzung hergestellt nach einem der Ansprüche 20 bis 35 als Schmiermittel und Funktionsflüssigkeit, insbesondere als Fluid zur Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen, mechanischen Kraftübertragungen wie Getrieben in Kraftfahrzeugen und stationären Anwendungen, Gaskompressoren, Kältemaschinen, Turbinen, und Ketten wie Sägeketten, als Öl zur Schmierung beweglicher Teile in Industriemaschinen und von Formen und Schalungen bei der Herstellung von Formteilen, als Universalöl für Traktoren und andere bewegliche Arbeitsmaschinen, als Schmierfett, als Stoßdämpferflüssigkeit, als Fluid für hydraulisch

arbeitende Kraftübertragungen und Antriebe, die
Härtung von metallischen Werkstoffen, die nicht
spangebende Metallumformung, die spangebende Me-
tallbearbeitung unter Überflutung und die spange-
5 bende Metallbearbeitung unter Minimalmengenschmie-
rung, als Korrosionsschutzfluid, als Öl zur Isolie-
rung elektrischer Bauteile wie Transformatoren und
als Wärmeübertragungsöl.

10

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/08152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M105/38 C10M105/40 //C10N40:04,40:08,40:12,40:16,40:20,
40:25,40:30,40:36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 879 872 A (IGOL IND) 25 November 1998 (1998-11-25) cited in the application page 2, line 17 - line 23 page 3, line 7 - line 48 claims 6-14; examples ---	1-36
A	US 4 297 290 A (STOCKBURGER GEORGE J) 27 October 1981 (1981-10-27) column 2, line 20 -column 4, line 51 examples ---	1-36
A	US 6 013 812 A (VANHEERTUM RUDOLF ET AL) 11 January 2000 (2000-01-11) example 6 ----- -/--	1-35

☒ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2002

Date of mailing of the international search report

06/12/2002

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

Dötterl, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/08152

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 380 402 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;SUCRE RECH & DEV (FR)) 1 August 1990 (1990-08-01) the whole document -----	1-35
A	US 3 468 701 A (HUGHES FRANCIS A) 23 September 1969 (1969-09-23) the whole document -----	1-36

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/08152

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0879872	A	25-11-1998	FR 2763597 A1 EP 0879872 A1	27-11-1998 25-11-1998
US 4297290	A	27-10-1981	JP 57045139 A JP 60003393 B	13-03-1982 28-01-1985
US 6013812	A	11-01-2000	DE 19749202 C1 BR 9804474 A CN 1218805 A EP 0915091 A2 JP 11209361 A PL 329550 A1	27-05-1999 29-02-2000 09-06-1999 12-05-1999 03-08-1999 10-05-1999
EP 0380402	A	01-08-1990	FR 2642073 A1 AT 76409 T DE 69000103 D1 DK 380402 T3 EP 0380402 A1 ES 2042224 T3 GR 3005064 T3	27-07-1990 15-06-1992 25-06-1992 07-09-1992 01-08-1990 01-12-1993 24-05-1993
US 3468701	A	23-09-1969	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/08152

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10M105/38 C10M105/40 //C10N40:04,40:08,40:12,40:16,40:20,
40:25,40:30,40:36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 879 872 A (IGOL IND) 25. November 1998 (1998-11-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 17 - Zeile 23 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 48 Ansprüche 6-14; Beispiele ---	1-36
A	US 4 297 290 A (STOCKBURGER GEORGE J) 27. Oktober 1981 (1981-10-27) Spalte 2, Zeile 20 -Spalte 4, Zeile 51 Beispiele ---	1-36
A	US 6 013 812 A (VANHEERTUM RUDOLF ET AL) 11. Januar 2000 (2000-01-11) Beispiel 6 --- -/--	1-35



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

2. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dötterl, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08152

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 380 402 A (INST FRANCAIS DU PETROL ;SUCRE RECH & DEV (FR)) 1. August 1990 (1990-08-01) das ganze Dokument ----	1-35
A	US 3 468 701 A (HUGHES FRANCIS A) 23. September 1969 (1969-09-23) das ganze Dokument -----	1-36

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08152

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0879872 A	25-11-1998	FR 2763597 A1 EP 0879872 A1	27-11-1998 25-11-1998
US 4297290 A	27-10-1981	JP 57045139 A JP 60003393 B	13-03-1982 28-01-1985
US 6013812 A	11-01-2000	DE 19749202 C1 BR 9804474 A CN 1218805 A EP 0915091 A2 JP 11209361 A PL 329550 A1	27-05-1999 29-02-2000 09-06-1999 12-05-1999 03-08-1999 10-05-1999
EP 0380402 A	01-08-1990	FR 2642073 A1 AT 76409 T DE 69000103 D1 DK 380402 T3 EP 0380402 A1 ES 2042224 T3 GR 3005064 T3	27-07-1990 15-06-1992 25-06-1992 07-09-1992 01-08-1990 01-12-1993 24-05-1993
US 3468701 A	23-09-1969	KEINE	