



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 143 248**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
03.09.86

②① Anmeldenummer: **84111334.3**

②② Anmeldetag: **22.09.84**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 10 M 105/54, C 10 M 105/56,**
C 11 C 3/00, A 61 K 7/00,
A 61 K 47/00

⑤④ **Verfahren zur Umsetzung von Fluorwasserstoff mit Fettsäureestern.**

③① Priorität: **03.10.83 DE 3335870**
18.07.84 DE 3426438

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.06.85 Patentblatt 85/23

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.09.86 Patentblatt 86/36

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
GB-A-1 376 669
US-A-2 837 547

⑦③ Patentinhaber: **Kali- Chemie Aktiengesellschaft,**
Postfach 220 Hans- Böckler- Allee 20, D-3000
Hannover 1 (DE)

⑦② Erfinder: **Feist, Heinz- Rudi Dr. rer. nat./Dipl.-**
Chem., Schöndorfhof 18, D-3000 Hannover 91 (DE)
Erfinder: **Buchwald, Hans Dr. rer. nat./Dipl.-**
Chem., Schollweg 18, D-3000 Hannover 91 (DE)
Erfinder: **Raschkowski, Boleslaus, In der Hespe**
246, D-3061 Wiedensahl (DE)
Erfinder: **Rudolph, Werner Dr. rer. nat./Dipl.-**
Chem., Oderstrasse 38, D-3000 Hannover 73 (DE)

⑦④ Vertreter: **Lauer, Dieter, Dr., c/o Kali- Chemie**
Aktiengesellschaft Postfach 220, D-3000
Hannover 1 (DE)

EP 0 143 248 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Umsetzung von Fluorwasserstoff mit Fettsäureestern, die gemäß diesem Verfahren hergestellten Umsetzungsprodukte sowie deren Verwendung.

Aus der DE-PS 551 787 ist ein Verfahren zur Umsetzung von Fettsäureglyceriden pflanzlicher und tierischer Herkunft mit Fluorwasserstoff bekannt. Dabei werden Triglyceride bei Temperaturen unterhalb von 100°C direkt mit Fluorwasserstoff umgesetzt. Als Umsetzungsprodukte erhält man Polymere, wobei je nach Reaktionsdauer Produkte mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad erhalten werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, die an sich bekannte Umsetzung mit Fluorwasserstoff auch auf andere Stoffklassen zu übertragen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, neue, technisch wertvolle Produkte zur Verfügung zu stellen, die durch derartige Umsetzung erhalten werden können.

Die Aufgaben werden gelöst durch die in den Patentansprüchen angegebenen Verfahren bzw. charakterisierten Umsetzungsprodukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus vom gattungsgemäßen Verfahren und ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureester ein Wachs mit einem Schmelzpunkt $T_s < 60^\circ\text{C}$ vorzugsweise $T_s < 40^\circ\text{C}$ einsetzt.

Als Wachs im Sinne vorliegender Erfindung wird dabei ein Fettsäureester aus einer vorzugsweise ungesättigten Fettsäure mit einem vorzugsweise ungesättigten Monoalkohol oder ein Gemisch solcher Fettsäureester verstanden.

Eine bevorzugte Variante sieht vor, daß man als Fettsäureester ein Gemisch aus Estern langkettiger Carbonsäuren und Monoalkoholen mit insgesamt 34 bis 50 C-Atomen einsetzt.

Insbesondere bevorzugt sind Fettsäureester, die eine Jodzahl von unter 95, vorzugsweise von 30 bis 95, insbesondere 75 bis 95 aufweisen. Gemische solcher Fettsäureester sind kommerziell verfügbar als synthetische Produkte oder als Produkte pflanzlicher oder tierischer Herkunft. Erfindungsgemäß werden Produkte synthetischer oder pflanzlicher Art bevorzugt als Ausgangsmaterialien verwendet.

Die Umsetzung wird insbesondere bei Temperaturen von 0 bis 80°C ausgeführt. Obwohl auch bei Atmosphärendruck gearbeitet werden kann, wird bevorzugt bei erhöhtem Druck gearbeitet, z.B. bei 1,1 bis 10 bar.

Je nach Art der Reaktionsführung erhält man unterschiedliche Reaktionsprodukte.

Eine Art Reaktionsprodukte erhält man unter relativ milden Verfahrensbedingungen. Bei dieser Variante wird bezüglich Druck und Temperatur bevorzugt im unteren Teil des angegebenen Bereiches gearbeitet, also z.B. bei 1,1 bis 5 bar und/oder bei 0 bis 30°C. Entscheidend ist, daß bei dieser Variante ein Molverhältnis von Fluorwasserstoff zu Wachs von 0,1 : 1 bis 2 : 1, insbesondere 0,4 : 1 bis 1,8 : 1 eingehalten wird.

Die Produkte dieser Reaktion (nachstehend Addukte genannt) sind Fluor enthaltende, wachsartige Massen, die offenbar durch Addition von Fluorwasserstoff an die Fettsäureester entstehen und deren Fluorgehalt je nach Reaktionsbedingungen in weitem Bereich variierbar ist. Bei sehr milden Bedingungen, d.h. bei kurzen Reaktionszeiten und/oder niedriger Temperatur und/oder geringem Angebot an Fluorwasserstoff werden Addukte mit geringem Fluor-Gehalt bzw. relativ hohen Jodzahlen und niedrigem Schmelzpunkt erhalten. Dagegen werden bei nicht so milden Bedingungen, d.h. längeren Reaktionszeiten und/oder höherer Temperatur und/oder höherem Angebot an Fluorwasserstoff Addukte mit höherem Fluor-Gehalt bzw. relativ niedrigen Jodzahlen und höherem Schmelzpunkt erhalten. Der Fluorgehalt der Addukte liegt im Bereich von 0,1 bis 4,3 Gew.-%.

Prinzipiell sind Addukte mit allen Jodzahlen zwischen der Jodzahl des eingesetzten flüssigen Wachses bis herab zu praktisch 0 herstellbar. Durch Variation des Fluor-Gehaltes ist außerdem auch der Schmelzpunkt des Adduktes variierbar. Insofern ist es möglich, zunehmend inerte und höher schmelzende Wachse zur Verfügung zu stellen, die die Palette herkömmlicher Wachse sinnvoll ergänzen und die z.B. als Trennmittel-Bestandteile, Schmiermittel oder als Additive für Schmiermittelgemische, insbesondere als Komponente für Kühlschmiermittel Einsatz finden können.

Eine völlig andere Art von Reaktionsprodukten erhält man, wenn im angegebenen Rahmen bei drastischeren Verfahrensbedingungen gearbeitet wird. Bei dieser Variante wird bezüglich Druck und/oder Temperatur im oberen Bereich, also z.B. bei 3 bis 10 bar und/oder 20 bis 80°C gearbeitet. Entscheidend ist bei dieser Variante, daß ein Molverhältnis von Fluorwasserstoff zu Wachs von 2 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1 eingehalten wird.

Die Produkte dieser Reaktion (nachstehend Sesquimere genannt) sind ölige Produkte, die (gegenüber dem Ausgangswachs) die 1,1 bis 1,9fache insbesondere 1,2 bis 1,6fache Molmasse und einen Gehalt an nicht umgesetztem Wachs von unter 1 Gew.-% enthalten. Für den Fall, daß als Wachs ein Gemisch von Fettsäureestern eingesetzt wird, ist unter Molmasse des Sesquimeren die durchschnittliche Molmasse zu verstehen. Überraschenderweise sind die Sesquimere daher keine Gemische aus Monomeren und Polymeren wie Di-, Tri- oder Oligomeren mit einer entsprechenden durchschnittlichen Molmasse. Der Reaktionsmechanismus und die Konstitution der Sesquimere sind zwar noch nicht vollständig aufgeklärt; es kann aber als sicher angesehen werden, daß es sich bei dieser Umsetzung nicht - wie z.B. beim Verfahren der DE-PS 551 787 - um eine Polymerisation handelt.

Die Sesquimere enthalten - wenn überhaupt - nur sehr geringe Gehalte an gebundenem Fluor. In der Regel liegt der Fluor-Gehalt unter 0,1 Gew.-%.

Verglichen mit dem Ausgangswachs weisen die Sesquimere eine erheblich erniedrigte Jodzahl auf, die bei einem vorzugsweise erhaltenen Sesquimeren im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 liegt. Weitere Kenndaten sowie spektroskopische Daten für bevorzugte Sesquimere sind in den Beispielen angegeben.

Die Sesquimere und die Addukte sind technisch wertvolle Produkte. Eine bevorzugte Verwendung finden sie in Schmiermitteln. Aufgrund guter Reibverschleißwerte sowie hoher Thermostabilität können insbesondere die Sesquimere als solche oder als Additive in hochwertigen Schmierstoffen z.B. für Motoren, Getriebe, Kältemaschinen eingesetzt werden, wobei gegebenenfalls auf den Einsatz anderer Additive wie z.B. EP-Zusätze verzichtet werden kann.

Die Sesquimere sind auch als hydraulische Flüssigkeiten und aufgrund ihrer Thermostabilität und ihres hohen Flammpunktes insbesondere als Wärmeträgerflüssigkeiten verwendbar.

Insbesondere die Sesquimere eignen sich zur Verwendung in Kühlschmiermitteln zur spanenden, trennenden oder abrasiven Behandlung diverser Materialien, vorzugsweise von Metallen.

Besonders bevorzugt sind Kühlschmiermittel auf Basis Fluorchlorkohlenwasserstoff (FKW). In einer Variante besteht ein solches Kühlschmiermittel zu 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% aus Sesquimer und/oder Addukt und zu 99,5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 99,5 bis 95 Gew.-% aus einem Fluorchlorkohlenwasserstoff mit 1 oder 2 C-Atomen und einem Siedepunkt von mehr als 20°C. Insbesondere kommen Trichlormonofluormethan, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan, 1,1,2,2-Tetrachlordifluoräthan, Tetrachlormonofluoräthan und/oder Trichlordifluoräthan in Frage.

Es ist auch möglich, einen Teil des Sesquimeren bzw. des Adduktes durch das zu seiner Herstellung eingesetzte Wachs und/oder sulfochlorierte oder sulfidierte Derivate des Wachses zu ersetzen.

Eine weitere Variante sieht vor, in jenen Fällen, in denen das Kühlschmiermittel allein zu schnell verdunstet, bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% des FKW durch ein die Verdunstung regelndes, toxikologisch unbedenkliches Lösungsmittel zu ersetzen. Beispielsweise sind niedrige aliphatische Ketone mit 3 bis 4 C-Atomen geeignet. Die Verdunstung regelnde Lösungsmittel besitzen normalerweise einen höheren Siedepunkt als der eingesetzte FKW. Besonders bevorzugt sind Äthanol, n- und/oder i-Propanol.

Eine weitere Variante sieht vor, dem Kühlschmiermittel Lösungsvermittler für das Sesquimer bzw. Addukt zuzusetzen. Als Sesquimer- bzw. Addukt-Lösungsvermittler kommen bekannte, toxikologisch unbedenkliche Lösungsmittel mit lösungsvermittelnden Eigenschaften in Frage, die bis zu 10 Gew.-% des FKW ersetzen können.

Eine bevorzugte Lösung sieht vor, als Sesquimer- bzw. Addukt-Lösungsvermittler aliphatische Kohlenwasserstoffe zu verwenden, die auch als Verdunstungsregler, vorzugsweise in einer Konzentration bis zu 15 Gew.-% des FKW, eingesetzt werden können. In Frage kommen z.B. entsprechende aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Benzinfraktionen, z.B. Benzin mit einem Siedebereich von 40 - 80°C. Bevorzugt werden solche Kohlenwasserstoffe, die mit dem FKW ein Azeotrop zu bilden vermögen. Dabei wird optimal die der azeotropen Zusammensetzung entsprechende Konzentration eingesetzt. Als besonders brauchbar hat sich ein Zusatz von n-Heptan herausgestellt.

Eine andere bevorzugte Lösung sieht vor, den Sesquimer- bzw. Addukt-Lösungsvermittler aus der Gruppe der langkettigen aliphatischen Alkohole auszuwählen, die 16 bis 24 C-Atome enthalten und vorzugsweise eine oder mehrere Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten.

Eine weitere Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, dem Kühlschmiermittel zusätzlich bis zu 1 Gew.-% des FKW an sich bekannter Korrosionsinhibitoren zuzusetzen. Solche Korrosionsinhibitoren für Metalle wie z.B. Magnesium, Aluminium, Titan, Messing, Bronze, Stahl sind kommerziell verfügbar. Sie basieren zumeist auf Zusammensetzungen, die organische Verbindungen mit Hetero-Atomen wie Schwefel oder insbesondere Stickstoff enthalten. Bewährt haben sich z.B. einzelne Verbindungen oder Gemische aus der Klasse Benzothiazole, z.B. Mercaptobenzothiazol, Benzimidazole, z.B. 2-Phenylbenzimidazol, Triazole, z.B. Benzotriazole, Tolyltriazole, Oxazoline, z.B. Alkyl- und/oder Hydroxyalkyl-substituierte Oxazoline, Amide, Amine, z.B. tertiäre Amine.

Bei der Verwendung von Korrosionsinhibitoren sieht eine Ausgestaltung der Erfindung vor, bis zu 10 Gew.-% des FKW durch Lösungsvermittler für die Inhibitoren zu ersetzen. Für die Auswahl der Inhibitor-Lösungsvermittler gelten die gleichen allgemeinen Gesichtspunkte wie für die Auswahl der Sesquimer- bzw. Addukt-Lösungsvermittler. Bevorzugte Lösungsvermittler sowohl für den Inhibitor als auch für das Sesquimer bzw. Addukt sind niedrige aliphatische Alkohole mit 1 bis 5 C-Atomen. Von diesen seien insbesondere Äthanol, n- und/oder i-Propanol angeführt, die mit Vorteil, wie bereits erwähnt, gleichzeitig auch als Verdunstungsregler eingesetzt werden können.

Gehört ein Zusatz mehreren Zusatzarten an, so ist seine maximale Konzentration nicht additiv zu berechnen, sondern richtet sich nach der höchsten Einzelkonzentration.

Das angegebene Kühlschmiermittel kann zur Bearbeitung von Metallen auf alle bekannten Arten angewendet werden. So kann es z.B. als Flüssigkeit oder als Aerosol appliziert werden. Außerdem kann es sowohl extern appliziert, d.h. von außen an das Werkzeug herangeführt werden, als auch intern, d.h. durch geeignete im Werkzeug selbst vorgesehene Zuführungen. Die interne Applikation wird z.B. beim Ausführen tiefer Bohrungen oder beim Innenschleifen zur Anwendung gelangen. Das Kühlschmiermittel kann außerdem allgemein zur spanenden, trennenden oder abrasiven Behandlung harter Materialien eingesetzt werden.

Mit der Verwendung von Sesquimeren bzw. Addukten zur spanenden, trennenden oder abrasiven Bearbeitung von Metallen werden gute Ergebnisse erzielt. So ist im Vergleich zur Verwendung von Trichlormonofluormethan als alleinigem Kühlschmiermittel ein deutlich geringerer Energieaufwand bei der

spanenden, trennenden oder abrasiven Behandlung von Metallen wie Magnesium, Aluminium, Titan, Messing, Bronze, Stahl zu verzeichnen. Diese Beobachtung tritt besonders deutlich in Erscheinung, wenn kompaktere Metallstücke z.B. zu bohren, fräsen oder schneiden sind.

5 Überraschenderweise tritt die Verbesserung besonders deutlich dann auf, wenn das Kühlschmiermittel einen Korrosionsinhibitor, vorzugsweise auf Basis Oxazolin, enthält.

Außerdem wird eine gute Spanabführung gesichert und Aufbauschneiden werden verhindert. Die Kühl- und Schmiereigenschaften sind sehr gut. Ein Vergleich der Reibverschleißwerte mit einem handelsüblichen Produkt zeigt ebenfalls Vorteile.

10 Ferner tritt überraschenderweise praktisch keine Verfettung der Metalloberfläche auf, was angesichts des wachs- bzw. ölartigen Charakters der zugesetzten Sesquimere bzw. Addukte nicht zu erwarten war.

Aufgrund der toxikologischen Unbedenklichkeit des Kühlschmiermittels besteht außerdem nicht die Gefahr, daß gesetzlich festgelegte Arbeitskonzentrationen (MAK-Werte) überschritten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung von Fluorwasserstoff kann in beiden Varianten vorzugsweise in Gegenwart inerte Lösungsmittel durchgeführt werden.

15 Das Verfahren zur Herstellung der Addukte ist dabei wenig kritisch und kann in so verschiedenen Lösungsmitteln wie z.B. in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, in Fluorchlorkohlenwasserstoffen wie 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan, 1,1,2,2-Tetrachlordifluoräthan, in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol und in substituierten aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, ohne Lösungsmittel zu arbeiten.

20 Das Verfahren zur Herstellung der Sesquimere wird dagegen stark vom Lösungsmittel beeinflusst. Als ausgezeichnete Lösungsmittel haben sich substituierte aromatische Lösungsmittel wie insbesondere Toluol und Xylol bewährt.

25 Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ist in beiden Verfahrensvarianten unkritisch. Die Addukte können nach Neutralisation und gegebenenfalls nach Einengung abfiltriert und gewaschen werden. Addukte mit hohen Jodzahlen und Sesquimere werden zweckmäßig durch Entfernung des Lösungsmittels isoliert. Weitere, an sich bekannte Reinigungsstufen wie z.B. Destillation, Chromatographie oder Raffination können angeschlossen werden.

30 Es wurde gefunden, daß die Sesquimere bei der Herstellung von pharmazeutischen und/oder kosmetischen Zubereitungen verwendet werden können. Die entsprechende Verwendung der für die Herstellung der Sesquimere eingesetzten, unterhalb von 60°C schmelzenden Wachse (im weiteren als Monomere bezeichnet) ist an sich bekannt. Beim erfindungsgemäßen Einsatz der Sesquimere ergeben sich aber überraschende Vorteile.

35 So ergeben sich einerseits technologische Verbesserungen wie z.B. eine bessere Temperaturstabilität, das heißt bei Temperaturabsenkung wird eine Entmischung (Grießbildung) der pharmazeutischen und/oder kosmetischen Zubereitung weitgehend vermieden. Im Temperatur-Lagertest zeigt das Produkt im endformulierten Zustand eine im Vergleich zum Monomeren verbesserte Temperaturstabilität. Ein Eigengeruch des Produktes ist nicht erfaßbar.

40 Ferner zeichnen sich die Sesquimere gegenüber den Monomeren durch eine verbesserte galenische Verarbeitungsfähigkeit aus. Im Vergleich zum Monomeren ist die Emulgierfähigkeit verbessert, das heißt zur Erzielung einer gleichen Emulsionsqualität wird weniger Emulgator benötigt, wodurch gegebenenfalls durch den Emulgator bedingte unerwünschte Begleiterscheinungen vermieden oder weitgehend abgeschwächt werden. Im Zentrifugationstest des emulgierten Produktes ließ sich eine Phasentrennung nicht bewirken.

45 Aufgrund dieser technologischen Eigenschaften empfiehlt sich die erfindungsgemäße Verwendung der Sesquimere bei der Herstellung von kosmetischen Zubereitungen wie Salben, Cremes, Emulsionen, Öle, Suspensionen, Lotionen, Puder. Sie empfiehlt sich ebenfalls bei der Herstellung pharmazeutischer Zubereitungen, als Träger bzw. zur Ummantelung medizinischer Präparate sowie als Additiv bei Fermentationsverfahren. Es ist möglich bislang übliche Matrizengleitmittel wie Stearinsäure, Paraffin, Glycerin, Jojoba sowie andere wachsartige Stoffe zu substituieren. Weiterhin können Granulate, Pulver sowie Tabletten mit den Sesquimeren hydrophobisiert werden. Die Verwendung der Sesquimere empfiehlt sich also bei der Herstellung verschiedenartiger galenischer Zubereitungen, wie z.B. Tabletten, Dragees, Kapseln, Pulver, Granulate, Suspensionen, Emulsionen, Öle, Sirupe.

50 Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Sesquimeren bei der Herstellung von topisch applizierbaren Zubereitungen. In diesen kommen nicht nur die genannten vorteilhaften technologischen Eigenschaften der Sesquimere zum Tragen, sondern es ergeben sich Zubereitungen mit rascher Permeationsrate. Ferner wurde 55 festgestellt, daß die Sesquimere zu einer verbesserten Hemmung einer zu raschen Proliferation der im Corium befindlichen basalen Zellschicht in die Epidermis beitragen und somit eine besonders hautpflegende und -heilende Wirkung entfalten. Gegenstand der Erfindung sind daher auch pharmazeutische und/oder kosmetische Zubereitungen, insbesondere topisch applizierbare Zubereitungen, die Sesquimere enthalten.

60 Die folgenden Beispiele beschreiben beide Verfahrensvarianten und geben Kenndaten für erfindungsgemäß hergestellte Addukte und Sesquimere wieder.

Ferner wird in den folgenden Beispielen die Zusammensetzung von Sesquimere und/oder Addukte enthaltenden Kühlschmiermitteln angegeben, die sich bei der Bearbeitung von Metallen bewährt haben.

65 Alle Prozent-Angaben bedeuten dabei Gew.-%. Es bedeuten ferner JZ = Jodzahl, S = Sesquimer und A = Addukt (die nachgestellte Zahl bezieht sich auf den entsprechenden Versuch, der die Herstellung des Sesquimer bzw. Addukts beschreibt), Ester = eingesetztes Wachs, SC = sulfochloriert, d.h. ein durch Addition von Schwefel

und Chlor an die Doppelbindung des Wachses erhaltenes Produkt und Su = ein durch Addition von Schwefel an die Doppelbindung des Wachses erhaltenes Produkt. Es bedeuten ferner R 11 = Trichlormonofluormethan, R 112 = 1,1,2,2-Tetrachlordifluoräthan, R 113 = 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan, R 121 = Tetrachlormonofluoräthan, R 122 = Trichlordifluoräthan.

- 5 Die eingesetzten Wachse sowie die Korrosionsinhibitoren sind handelsübliche Produkte. Bei dem Mittel auf Basis Triazol liegt ein Benzotriazol zugrunde, bei dem Mittel auf Basis Oxazolin ein Alkyl- und Hydroxyalkylsubstituiertes Oxazolin. Angegebene Molmassen sind durchschnittliche Molmassen.

Beispiel 1: Synthese des Adduktes

10

In einem 1 l Edelstahl-Druckbehälter mit Rührer wurde eine Lösung des Esters (JZ = 82) in Xylol vorgelegt und mit 6 g Fluorwasserstoff bei einer Temperatur von 25°C umgesetzt. Die Reaktionszeit, einschließlich der Nachreaktion, betrug etwa 5 Stunden. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Reaktionslösung mit Stickstoff gespült und mit KOH-Granulat neutralisiert. Das säurefreie Produkt wurde filtriert und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Es resultierte ein festes Produkt.

15

Angaben zu weiteren Reaktionsbedingungen und Kennzahlen der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Herstellung von Addukten

20

Versuch	Ester [g]	Xylol [g]	Zeit [Std.]	Druck [bar]	JZ	Smp. [°C]	F-Gehalt [%]
1,1	100	500	5,5	5	31,9	52–54	2,54
1,2	300	300	5	4	52,3		1,43
1,3	400	300	5	4	67,1	25–31	0,66

25

Beispiel 2: Synthese des Sesquimeren

30

In einem 5 l Edelstahl-Druckbehälter mit Flügelrührer wurde eine Lösung von 1,5 kg Ester (JZ = 82, M = 606 g/mol, Schmelzpunkt etwa 11°C) in 1,5 l Xylol vorgelegt und 350 bis 380 g Fluorwasserstoff in das Reaktionsgefäß gedrückt. Die Innentemperatur wurde auf 50°C eingestellt, die Umdrehungszahl des Rührers betrug 200 bis 300 U/min. Nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden wurde noch 5 Stunden nachgerührt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, indem der nichtumgesetzte Fluorwasserstoff abgeblasen und anschließend mit Stickstoff nachgespült wurde. Die Neutralisation erfolgte mittels festem KF.

35

Restacidität wurde mit KOH-Granulat entfernt. Das säurefrei erhaltene Produkt wurde filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Es resultierte ein goldgelbes, viskoses Öl mit den folgenden physikalischen und chemischen Eigenschaften:

40

C-gebundenes Fluor	0,02	Gew.-%
Hydrolysierbares, freies Fluor	0,002	Gew.-%
Jodzahl	14	
Molmasse	790	g/Mol
Dichte ²⁵	0,9125	g/cm ³
Viskosität ⁵⁰	194,4	mm ² /sec.
Neutralisationszahl	< 0,005	
Säurezahl	1,2	
Brechungsindex ²⁰	1,4945	
Flammpunkt nach DIN 51 376	318	°C
Siedetemperatur nach DIN 51 751	415	°C
Pourpoint nach DIN 51 597	– 18	°C
Nichtumgesetzter Ester	< 1	%
IR-Spektrum	Wellenzahl (cm)	
	2935	873
	2854	846
	1735	818
	1611	806
	1580	766
	1508	720
	1458	
	1172	

45

50

60

65

Beispiel 3:

Entsprechend Beispiel 2 wurden weitere Sesquimere erhalten; Produkteigenschaften und abweichende Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 angegeben. Die Ermittlung der Molmasse M erfolgte osmometrisch im Knauer-Dampfdruck-Osmometer.

Tabelle 2: Herstellung von Sesquimeren

Versuch	Ester [g]	HF [g]	Xylol [g]	T [°C]	t [Std.]	JZ	M [g/mol]
3,1	300	85	300	50	5	11,1	784
3,2	300	71	300	47	22	12,3	792
3,3	300	62	300	35	6	15,6	837
3,4	1500	380	1300	50	6	15,6	790

Beispiel 4:

In Tabelle 3 werden erfindungsgemäße Zusammensetzungen angegeben, die als Kühlschmiermittel angewendet werden können.

Tabelle 3: Kühlschmiermittelgemische

Beispiel	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	4,10	4,11	4,12
R 11	98,5	49,0										
R 112			49,0	70,9								
R 113		49,0	49,0		98,5	95,9	64,0	85,5		97,0	94,8	
R 121												98,5
R 122									98,3			
S2												
JZ = 14	1,5	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	3,0	5,0	1,5
i-Propanol				27,6			34,5					
n-Propanol						2,6						
Aceton								13,0				
Korr.-Inhibitor												
Basis tert. Amin												
Korr.-Inhibitor												
Basis Oxazolin									0,2		0,2	

Tabelle 3: Fortsetzung

Beispiel	4,13	4,14	4,15	4,16	4,17	4,18	4,19	4,20	4,21	4,22	4,23
5 R 11 R 112 R 113	98,5			93,6							
		95,7	95,7		95,7	94,6	95,7	91,2	95,7	93,6	93,4
10 S2 JZ = 14	0,75	0,75	0,75	1,5	0,75	1,5	0,75	3,0	1,5	1,5	1,5
Ester JZ = 90–80			0,75								
15 Ester JZ = 40	0,75										
20 SC Su		0,75			0,75		0,75	2,0			
Äthanol i-Propanol n-Heptan		2,6	2,6	4,9	2,6	3,7	2,6	3,6	2,6	4,9	4,9
25 Korr.-Inhibitor Basis Triazol Basis Oxazolin Basis tert. Amin			0,2		0,2	0,2		0,2	0,2		0,2

30

35 Tabelle 3: Fortsetzung

Beispiel	4,24	4,25	4,26	4,27	4,28	4,29	4,30
40 R 113	98,5	95,0	95,9	95,7	95,7	98,5	98,0
A 1,3	1,5	5,0	1,5	1,5		0,5	0,5
A 1,2					0,75		
45 S2					0,75	0,5	0,5
Ester JZ = 80–90							0,5
50 SC						0,5	0,5
i-Propanol			2,6	2,6	2,6		
55 Korr.-Inhibitor Basis Oxazolin				0,2	0,2		

60

65

Beispiel 5:

Die nachfolgend angegebenen Bestandteile werden miteinander in den angegebenen Verhältnissen vermischt und ergeben Zusammensetzungen zur pharmazeutischen und/oder kosmetischen Verwendung.

5	Beispiel	5.1 Gew.-%	5.2 Gew.-%	5.3 Gew.-%
	Sesquimere	7.50	10.000	15.000
10	Polyoxyethylenfettsäureester ¹⁾	6.00	—	—
	Capryl-Caprinsäure-Triglycerid ²⁾	6.00	—	—
	Ölsäuredecylester ³⁾	2.00	—	4.000
	Wollwachsalkoholsalbe ⁴⁾	3.00	5.000	6.000
	Cetylalkohol ⁵⁾	3.00	—	4.000
15	Propylenglycol	5.00	—	5.000
	Konservans	9.50	9.500	9.500
	Parfümöl	9.50	9.500	9.500
	Aqua purificat	48.50	40.996	41.996
	Glycerinmono-/polyoxyethylenstearid ⁶⁾	—	9.000	—
20	Eugenol ⁷⁾	—	4.000	—
	Ethyxyliertes/hydriertes Wollwachs ⁸⁾	—	3.000	—
	α -Tocopherol	—	0.004	0.004
	Polyoxythelen (20) sorbitan-monolaurat ⁹⁾	—	4.000	—
	Polytethylenglycolstearyl-cetylester ¹⁰⁾	—	5.000	—
25	Cetyl-Stearylalkohol ¹¹⁾	—	—	5.000

¹⁾ eingesetzt als Arlatone 983 S

²⁾ eingesetzt als Miglyol 812

30 ³⁾ eingesetzt als Cetiol V

⁴⁾ eingesetzt als Eucerinum anhydr.

⁵⁾ eingesetzt als Lanette 16

⁶⁾ eingesetzt als Arlace 165

⁷⁾ eingesetzt als Eugenol G

35 ⁸⁾ eingesetzt als Lipolan

⁹⁾ eingesetzt als Tween 20

¹⁰⁾ eingesetzt als Cremophor 59

¹¹⁾ eingesetzt als Emulgade 1000 Ni

40 **Patentansprüche** für die Vertragsstaaten: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Verfahren zur Umsetzung von Fluorwasserstoff mit Fettsäureestern bei Temperaturen unter 100°C dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureester ein Wachs mit einem Schmelzpunkt $T_s < 60^\circ\text{C}$ einsetzt.

45 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureester ein Gemisch aus Estern langkettiger Carbonsäuren und Monoalkoholen mit insgesamt 34 bis 50 C-Atomen einsetzt.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureester eine Jodzahl von weniger als 95 aufweisen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 0 bis 80°C durchführt.

50 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion unter Druck, vorzugsweise bei 1,1 bis 10 bar durchführt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluorwasserstoff und Fettsäureester im molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1 einsetzt.

55 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel durchführt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wachs pflanzlicher Herkunft einsetzt.

60 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein synthetisches Wachs einsetzt.

10. Umsetzungsprodukte aus Fluorwasserstoff und einem Wachs mit einem Schmelzpunkt $T_s < 60^\circ\text{C}$, erhältlich nach einem der vorhergehenden Verfahren, gekennzeichnet durch eine (gegenüber dem Ausgangswachs) 1,1 bis 1,9fache, insbesondere 1,2 bis 1,6fache durchschnittliche Molmasse und einen Gehalt an nicht umgesetztem Wachs von unter 1 Gew.-%.

65 11. Produkte nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch eine Jodzahl von 1 bis 20.

12. Additionsprodukt aus Fluorwasserstoff und einem Wachs mit einem Schmelzpunkt $T_s < 60^\circ\text{C}$, erhältlich nach einem Verfahren entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder 7 bis 9, gekennzeichnet durch einen Fluor-Gehalt von 0,1 bis 4,3 Gew.-%

13. Verwendung von Produkten entsprechend einem der Ansprüche 10 bis 12 in Schmiermitteln, insbesondere in Kühlschmiermitteln zur spanenden, trennenden oder abrasiven Behandlung von Metallen.

14. Verwendung von Produkten gemäß Anspruch 10 und/oder 11 bei der Herstellung von pharmazeutischen und/oder kosmetischen Zubereitungen.

15. Pharmazeutische und/oder kosmetische Zubereitungen enthaltend Produkte gemäß Anspruch 10 und/oder 11.

Patentansprüche für den Vertragsstaat AT

1. Verfahren zur Umsetzung von Fluorwasserstoff mit Fettsäureestern bei Temperaturen unter 100°C , dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäureester ein Wachs mit einem Schmelzpunkt $T_s < 60^\circ\text{C}$ einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäureester eine Jodzahl von weniger als 95 aufweisen.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 0 bis 80°C durchführt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion unter Druck, vorzugsweise bei 1,1 bis 10 bar durchführt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Fluorwasserstoff und Fettsäureester in molaren Verhältnis von 2 : 1 bis 15 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1 einsetzt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß man Fluorwasserstoff und Fettsäureester im molaren Verhältnis von 0,1 : 1 bis 2 : 1 einsetzt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem inerten Lösungsmittel durchführt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Wachs pflanzlicher Herkunft einsetzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein synthetisches Wachs einsetzt.

11. Verwendung von Produkten, erhalten entsprechend einem der Ansprüche 1 bis 10, in Schmiermitteln, insbesondere in Kühlschmiermitteln zur spanenden, trennenden oder abrasiven Behandlung von Metallen.

12. Verwendung von Produkten, erhalten gemäß einem der Ansprüche 6 und/oder 8 bis 10, bei der Herstellung von pharmazeutischen und/oder kosmetischen Zubereitungen.

Claims for the Contracting states: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Process for reacting hydrogen fluoride with fatty acid esters at temperatures below 100°C , characterised in that the fatty acid ester is a wax having a melting point T_s of $< 60^\circ\text{C}$.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the fatty acid ester is a mixture of esters of long-chain carboxylic acids and mono-alcohols with a total of 34 to 50 C atoms.

3. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the fatty acid esters have an iodine number less than 95.

4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction is carried out at a temperature from 0 to 80°C .

5. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction is carried out under pressure, preferably at 1.1 to 10 bar.

6. Process according to one of the preceding claims, characterised in that hydrogen fluoride and fatty acid esters are employed in a molar ratio from 2 : 1 to 15 : 1, preferably 4 : 1 to 10 : 1.

7. Process according to one of the preceding claims, characterized in that the reaction is carried out in an inert solvent.

8. Process according to one of the preceding claims, characterised in that a wax of vegetable origin is used.

9. Process according to one of Claims 1 to 7, characterised in that a synthetic wax is used.

10. Reaction products of hydrogen fluoride and a wax having a melting point T_s of $< 60^\circ\text{C}$, obtainable by one of the preceding processes, characterised by a mean molar mass of 1.1 to 1.9 times, in particular 1.2 to 1.6 times (compared with the starting wax) and by a content of unreacted wax of less than 1% by weight.

11. Products according to Claim 10, characterised by an iodine number from 1 to 20.

12. Addition product of hydrogen fluoride and a wax having a melting point T_s of $< 60^\circ\text{C}$, obtainable by a process according to one of Claims 1 to 5 and/or 7 to 9, characterised by a fluorine content of 0.1 to 4.3% by weight.

13. Use of products according to one of Claims 10 to 12 in lubricants, in particular in cooling lubricants for the machining, cutting or abrasive treatment of metals.

14. Use of products according to Claim 10 and/or 11 for the production of pharmaceutical and/or cosmetic preparations.

15. Pharmaceutical and/or cosmetic preparations containing products according to Claim 10 and/or 11.

Claims for the Contracting state: AT

1. Process for reacting hydrogen fluoride with fatty acid esters at temperatures below 100°C, characterised in that the fatty acid ester is a wax having a melting point T_s of < 60°C.

2. Process according to Claim 1, characterised in that the fatty acid ester is a mixture of esters of long-chain carboxylic acids and mono-alcohols with a total of 34 to 50°C atoms.

3. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the fatty acid esters have an iodine number of less than 95.

4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction is carried out at a temperature from 0 to 80°C.

5. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction is carried out under pressure, preferably at 1.1 to 10 bar.

6. Process according to one of the preceding claims, characterised in that hydrogen fluoride and fatty acid esters are employed in a molar ratio from 2 : 1 to 15 : 1, preferably 4 : 1 to 10 : 1.

7. Process according to one of the Claims 1 to 5, characterised in that the hydrogen fluoride and fatty acid esters are employed in a molar ratio from 0.1 : 1 to 2 : 1.

8. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reaction is carried out in an inert solvent.

9. Process according to one of the preceding claims, characterised in that a wax of vegetable origin is used.

10. Process according to one of Claims 1 to 8, characterised in that a synthetic wax is used.

11. Use of products obtained according to one of Claims 1 to 10 in lubricants, in particular in cooling lubricants for the machining, cutting or abrasive treatment of metals.

12. Use of products according to one of Claims 6 and/or 8 to 10 for the production of pharmaceutical and/or cosmetic preparations.

Revendications pour les Etats contractants: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

1. Procédé pour faire réagir l'acide fluorhydrique avec des esters d'acides gras à des températures inférieures à 100°C, caractérisé en ce qu'on utilise comme d'esters d'acides gras, une cire dont le point de fusion P.F. est inférieur à 60°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme esters d'acides gras un mélange d'esters d'acides carboxyliques à longue chaîne et de monoalcools ayant au total 34 à 50 atomes de carbone.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les esters d'acides gras présentent un indice d'iode inférieur à 95.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction à une température de 0 à 80°C.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction sous pression, avantageusement sous une pression de 1,1 à 10 bars.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise l'acide fluorhydrique et les esters d'acides gras selon un rapport molaire de 2 : 1 à 15 : 1, avantageusement de 4 : 1 à 10 : 1.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction dans un solvant inerte.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une cire d'origine végétale.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on utilise une cire synthétique.

10. Produits de réaction de l'acide fluorhydrique et d'une cire ayant un point de fusion T_s < 60°C, que l'on peut obtenir selon l'un des procédés ci-dessus, caractérisés par une masse molaire moyenne (par rapport à la cire de départ) allant de 1,1 à 1,9 fois, en particulier de 1,2 à 1,6 fois, et par une teneur en cire n'ayant pas réagi inférieure à 1 % en poids.

11. Produits selon la revendication 10, caractérisés par un indice d'iode de 1 à 20.

12. Produit d'addition de l'acide fluorhydrique et d'une cire ayant un point de fusion T_s < 60°C, que l'on peut obtenir selon un procédé correspondant à l'une des revendications 1 à 5 et/ou 7 à 9, caractérisé par une teneur en fluor de 0,1 à 4,3 % en poids.

13. Utilisation de produits répondant à l'une des revendications 10 à 12 dans des lubrifiants, en particulier dans des produits de refroidissement et de lubrification pour le traitement par enlèvement de copeaux, découpage ou abrasion de métaux.

14. Utilisation de produits selon revendication 10 et/ou 11 pour la fabrication de préparations pharmaceutiques et/ou cosmétiques.

15. Préparations pharmaceutiques et/ou cosmétiques contenant des produits selon revendication 10 et/ou 11.

Revendications pour l'Etat contractant: AT

1. Procédé pour faire réagir l'acide fluorhydrique avec des esters d'acides gras à des températures inférieures à 100°C, caractérisé en ce qu'on utilise comme d'esters d'acides gras, une cire dont le point de fusion P.F. est inférieur à 60°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme esters d'acides gras un mélange d'esters d'acides carboxyliques à longue chaîne et de monoalcools ayant au total 34 à 50 atomes de carbone.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les esters d'acides gras présentent un indice d'iode inférieur à 95.

5 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction à une température de 0 à 80°C.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction sous pression, avantageusement sous une pression de 1,1 à 10 bars.

10 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise l'acide fluorhydrique et les esters d'acides gras selon un rapport molaire de 2 : 1 à 15 : 1, avantageusement de 4 : 1 à 10 : 1.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise l'acide fluorhydrique et les esters d'acides gras selon un rapport molaire de 0,1 : 1 à 2 : 1.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on conduit la réaction dans un solvant inerte.

15 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise une cire d'origine végétale.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise une cire synthétique.

20 11. Utilisation de produits, obtenus selon l'une des revendications 1 à 10, dans des lubrifiants, en particulier dans des produits de lubrification et de refroidissement pour le traitement par enlèvement de copeaux, découpage ou abrasion de métaux.

12. Utilisation de produits, obtenus selon l'une des revendications 6 et/ou 8 à 10, dans la production de préparations pharmaceutiques et/ou cosmétiques.

25

30

35

40

45

50

55

60

65