

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **79104326.8**

51 Int. Cl.³: **C 10 M 3/14**

22 Anmeldetag: **06.11.79**

30 Priorität: **25.11.78 DE 2851057**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.06.80 Patentblatt 80/12

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

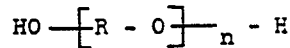
72 Erfinder: **Liebold, Gert, Dr. Dipl.-Chem.**
Hundert Morgen 37
D-6803 Edingen(DE)

72 Erfinder: **Barthold, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.**
Kurt-Schumacher-Strasse 5
D-6940 Weinheim(DE)

54 **Bremsflüssigkeiten mit konservierender Wirkung mit einem Gehalt an Fettsäuren.**

57 **Bremsflüssigkeiten auf der Grundlage von Polyglykoläthern als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten, Inhibitoren und Antioxydationsmittel mit einem Gehalt von**

A) **10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Bremsflüssigkeit von Polyalkylenglykolen in Form von einheitlichen Verbindungen oder Gemischen von Verbindungen der Formel I**



in der R einen 1,2-Äthylen- und/oder 1,2-Propylenrest, wobei, bezogen auf die einzelne Verbindung oder das Gemisch, die Zahl der Propylenreste überwiegt und n eine Zahl von 10 oder mehr bedeutet, und wobei das durchschnittliche Molekulargewicht 500 bis 3 000 beträgt, und

B) **0,1 bis 3 Gew.% einer an sich als Korrosionsinhibitor bekannten Fettsäure.**

EP 0 011 730 A1

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/033522

Bremsflüssigkeiten mit konservierender Wirkung mit einem Gehalt an Fettsäuren

Die Erfindung betrifft Bremsflüssigkeiten mit einem Gehalt an Fettsäuren.

5

Handelsüblichen Bremsflüssigkeiten, die den US-Normen des Federal Motor Vehicle Safety Standard FMVSS 116, DOT 3 bzw. des Handbook of the Society of Automotive Engineers SAE J 1703 entsprechen, bestehen im wesentlichen aus: Glykol-
10 äthern als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten und enthalten Inhibitoren zwecks Korrosionsschutz und Antioxidationsmittel.

15

Diese DOT-3-Bremsflüssigkeiten weisen im allgemeinen guten Korrosionsschutz gegenüber Weißblech, Stahl, Grauguß, Messing, Kupfer und Aluminium auf. Der Korrosionsschutz ist jedoch nur dann gewährleistet, wenn die Metalle vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht werden oder sonst von ihr gut benetzt werden.

20

Um Bremsteile, insbesondere Radbremszylinder aus Grauguß, nach der Herstellung und Funktionsprüfung rostfrei lagern zu können, ist die Imprägnierung mit speziellen Bremspasten üblich.

25

Ein wesentlicher Nachteil dieser Bremspasten besteht darin, daß sie bei Wiederbefüllung des Bremssystems mit Bremsflüss-

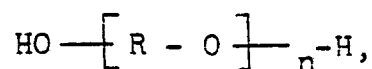
igkeit die Viskosität erheblich erhöhen, so daß die Viskosi-
tät der eingefüllten Bremsflüssigkeit unter Umständen die
maximalen Viskositäten von 1500 cSt bei -40°C wesentlich
übersteigt. Derartige Mischungen erfüllen dann nicht mehr
5 die Anforderungen der FMVSS 116, DOT 3.

Es bestand daher die Aufgabe, Bremsflüssigkeiten vorzuschla-
gen, die gleichzeitig zur Imprägnierung verwendet werden
können und die die Lagerung der Bauteile über längere Perio-
10 den ohne Korrosion ermöglichen.

Allein die Erhöhung der Inhibitorkonzentration bzw. die
Verwendung anderer Inhibitoren, z.B. von Fettsäuren kann
zwar die korrosionsschützende Wirkung auf den benetzten
15 Teil erhöhen. Man erhält aber nicht Flüssigkeiten die den
Anforderungen, die an Bremsenschutzflüssigkeiten, gestellt
werden, entsprechen. Außerdem kann man die Konzentration
der Fettsäuren oder Fettsäurederivate nur geringfügig stei-
gern, weil diese Komponenten bei tiefer Temperatur zur Aus-
20 fällung neigen bzw. erhöhte Gummiquellung der SBR-Man-
schetten verursachen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Bremsflüssig-
keiten auf der Grundlage von Polyglykoläthern als Basiskom-
25 ponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkomponenten, Inhibi-
toren und Antioxydationsmittel der genannten Forderung genü-
gen, wenn sie einen Gehalt von

A) 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Bremsflüssigkeit von
30 Polyalkylenglykolen in Form von einheitlichen Verbind-
ungen oder Gemischen von Verbindungen der Formel I



35

in der R einen 1,2-Äthylen- und/oder 1,2-Propylenrest, wobei, bezogen auf die einzelne Verbindung oder das Gemisch, die Zahl der Propylenreste überwiegt und n eine Zahl von 10 oder mehr bedeutet, und wobei das durchschnittliche Molekulargewicht 500 bis 3 000 beträgt, und

B) 0,1 bis 3 Gew.-% einer an sich als Korrosionsinhibitor bekannten Fettsäure

aufweisen.

Die hochmolekularen Polyalkylenglykole sind dabei Trägersubstanzen, die geringe Wasserlöslichkeit aufweisen und durch hohe Lipophilität gekennzeichnet sind. Dadurch können sie die Fettsäuren vermehrt lösen, so daß die Konzentration der Fettsäuren bis zu 3 % in der Bremsflüssigkeit betragen kann.

Die erfindungsgemäß in den Bremsflüssigkeiten enthaltenen Polyalkylenglykole der Formel I können durch allein aus Polypropylenglykolen bestehen, durch Mischen von vorwiegend Polypropylenglykolen mit Polyäthylenglykolen oder durch Umsetzen von Gemischen von Äthylenoxid und (in Überschuß) Propylenoxid hergestellt werden, wobei statistische Gemische von Verbindungen entstehen, die im Mittel mehr Propylenoxid als Äthylenoxidreste enthalten und Molekulargewichte in dem angegebenen Bereich aufweisen.

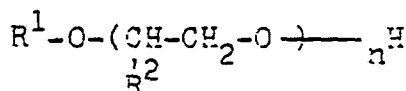
Man kann aber auch Polyäthylenglykole mit Propylenoxid oder Polypropylenglykole mit Äthylenoxid umsetzen, wobei die Ausgangspolyglykole die Menge der Alkylenoxide und die Polymerisationsbedingungen so gewählt werden, daß Polyalkylenglykole gemäß Formel I mit den dort spezifizierten Molekulargewichten von 300 bis 3000, vorzugsweise 1800 bis 2200 entstehen.

Zweckmäßig geht man zur Herstellung der Polyalkylenglykole der Formel I im einzelnen so vor, daß ein Epoxid-Gemisch, bestehend aus den jeweils gewünschten Molverhältnissen Äthylenoxid und Propylenoxid nach an sich bekannten Methoden polymerisiert wird.

Als Korrosionsinhibitoren zuzusetzende Fettsäuren kommen vor allem C₁₂- bis C₂₄-Monocarbonsäuren oder deren Derivate in Betracht.

Im einzelnen kommen Fettsäuren mit und ohne olefinische Doppelbindungen insbesondere C₁₃-Fettsäuren in Betracht. Geeignete Fettsäuren sind z.B. Ölsäure, Ricinolsäure, Stearinsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

Als Basiskomponenten kommen die in Bremsflüssigkeiten üblichen Polyglykoläther der Formel II



in Betracht, in der R¹ einen niedermolekularen Alkylrest, vorzugsweise Methyl, R² Wasserstoff oder Methyl und n die Zahlen 2 bis 4 bedeutet. Im einzelnen seien genannt:

25	Methyldiglykol	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H
	Methyltriglykol	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H
	Methyldiglykol oxpropyliert	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _x (CH ₃)(CHCH ₂ O) _y H x + y = 3 bis 6
30	Äthyldiglykol	C ₂ H ₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ H
	Äthyl-tri-glykol	C ₂ H ₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃ H

35

L

Als weitere Inhibitoren und als Antioxydationsmittel kommen
ebenfalls an sich bekannte Verbindungen in Betracht, wie
sie z.B. in der US-Patentschrift 3 711 410, Spalten 9 bis
11 im einzelnen aufgeführt sind. Insbesondere sind zu
5 nennen:

Benzotriazol, Imidazol, Imidazolin, prim., sek. Amine, Äthanolamine, Bisphenol A, Triphenylphosphit oder 2,4-Di-tert.-
-butyl-kresol.

10

Die erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten können auch Borsäureester von Glykoläthern der Formel II enthalten, z.B. in
Mengen von 20 bis 50 Gew.%. Geeignete Borsäureester sind
z.B. Methyl-tri-glykol-ortho-borat, Äthyl-tri-glykol-ortho-
15 -borat, Methyl-/Äthyl-di/tri-ortho-borat.

Weitere Boresterverbindungen sind in der US-Patentschrift
3 711 410 im einzelnen beschrieben.

20

Zur Untersuchung der imprägnierenden Wirkung der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten werden Radbremszylinder aus Grauguß längsseitig halbiert, mit Isopropanol gereinigt und gut getrocknet. Man taucht dann den halbierten Bremszylinder jeweils 5 Sekunden in die handelsübliche Bremsflüssigkeit

25

bzw. in die Bremsflüssigkeiten mit verbessertem Korrosionsschutz ein, läßt 5 Sekunden abtropfen und lagert sie in einem geschlossenen Gefäß über einer wasserdampfgesättigten Atmosphäre. Hierbei zeigt sich, daß bei Verwendung handelsüblicher Bremsflüssigkeiten bereits nach wenigen Stunden

30

ein starkes Rosten der Graugußteile beobachtet werden kann. Bei den erfindungsgemäßen Flüssigkeiten wird hingegen der Ansatz von Rost, selbst nach einer Lagerung von 30 Tagen über der wasserdampfgesättigten Atmosphäre bei Raumtemperatur vermieden.

35

Beispiele erfindungsgemäßer Brennschmelzflüssigkeiten

Bsp.	Verb.d. Formel I		weitere Polyglykole		Polyglykoläther		Fettsäure od. Derivat		weitere Zusätze	
	%		%		%		%		%	
1	10	Mischung aus Polypropylen glykol m. Mol. Gew. 2000 + 900 (1:1)	20	EO/PO-Addukt mit Mol. Gew. 300 aus 90% PO/10% EO	65	Äthyltri glykol Methyltri glykol	1	Ölsäure	4	Glycerin-Borsäure-Addukt, Benzotriazol
2	15	PO/EO-Addukt mit MW 1800 u. PO/EO-Addukt MW 2000 80% PO/20% EO	15	EO/PO-Addukt aus 40% EO 25% PO (2:1) in Butyltri glykol	65	Äthyltri glykol Methyltri glykol	2	Ölsäure/ Ricinolsäure	3	Di-tert.-Butylphenol, Benzotriazol, Dibutylamin-Glycerin-Borsäureaddukt
3	20	PO/EO-Addukt MW 3000 PO/EO 70:30	-		75	Äthyltri glykol	2	Ricinolsäure	3	Triäthanolamin Triphenylphosphit Benzotriazol Dibutylamin Dibutylamin Benzotriazol
4	17,5	PO/EO-Addukt MW 2500, 10% PO 90% EO	2,5	PO/EO-Addukt MW 300 50% EO 50% EO	75	Methyltri glykol Äthyltri glykol Butyltri glykol	2,5	Ricinolsäure Glykoläther	2,5	2-Hydroxy-äthyl imidazol Glycerin-Borsäure-Addukt

% = stets Gew.-%

Zum Vergleich mit üblichen Bremsflüssigkeiten wurden folgende Versuche durchgeführt:

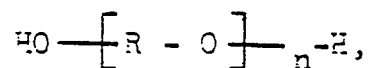
1. Feuchtigkeitskorrosionstest mit der SAE RM 1 Reference-
5 -Fluid: Bereits nach wenigen Tagen war starke Korrosion der Graugußbremszylinder festzustellen.
2. Verwendung einer handelsüblichen Bremsflüssigkeit gemäß DOT 3 der folgenden Zusammensetzung: 20 % Polygly-
10 kol, Mol.-Verh. EO/PO 2:4, Mol.-Gew. 300 20 % Triäthylenglykol, 5 % Butyltriglykol, 25 % Äthyltriglykol, 29,4 % Äthyldiglykol, 0,25 % Dibutylamin, 0,30 % Bisphenol A, 0,05 % Benzotriazol. Nach wenigen Stunden bis zwei Tagen war starker Rostansatz auf den Grauguß-
15 teilen zu beobachten.
3. Verwendung von einer Bremsflüssigkeit bestehend aus
ca. 70 Gewichtsteilen Glykoläther, 25 % eines handels-
üblichen Schmiermittels auf EO/PO-Basis, (Molverhältnis 2:1, Molgewicht 1100) 3 % einer Mischung von Korrosionsinhibitoren aus Benzotriazol, Dodecylamin, Tri-
20 äthanolamin und 2 % Ölsäure. (Die Ölsäure scheidet sich beim Abkühlen teilweise aus; es tritt eine Trübung ein.) Nach ca. 8 Stunden konnte Rostansatz beobachtet werden.
25
4. Es wurde die gleiche Mischung wie unter 3. angegeben
verwendet, nur wurden anstelle der 25 % Schmiermittel
nur 15 % Schmiermittel verwendet und 10 % eines PO-Ad-
30 duktes in Kombination mit einem PO/EO-Addukt. (Zusammensetzung 90 % PO/10 % EO, mittlerer MG 2000) Im Korrosionsversuch zeigte sich nach 30 Tagen keinerlei Rostansatz.

5. 25 % Polypropylenglykol mit Molgewicht 900, 20 % Äthyl-
triglykol, 30 % Äthyldiglykol, 2 % Ölsäure, 1,5 % Dibutylamin, 4 % eines Glycerin-Borsäureadduktes, 0,05 % Benzotriazol und 17,45 % Methyltriglykol. Die Viskosität bei -40°C betrug 1276 cSt, der Kochpunkt 215°C , pH-Wert 9,3. Die Flüssigkeit entspricht SAE J 1703. Im Feuchtigkeitskorrosionstest nach 30 Tagen kein Rostansatz.
- 10 6. Im Feuchtigkeitskorrosionstest ergab eine Bremsflüssigkeit bestehend aus: 10 % eines Polypropylenglykols vom Molgewicht ca. 1000, 7,5 % eines Polypropylenglykols, ca. Molgewicht 2000; 7,5 % eines Schmiermittels bestehend aus ca. 3 Molen Äthylenoxid und 3 Molen Propylenoxid, 20 % Äthyltriglykol, 30 % Äthyldiglykol, 0,5 % Rizinolssäure, 0,05 % Benzotriazol, 4,3 % Korrosionsinhibitor (Umsetzungsprodukt aus Glycerin mit Borsäureester) 1 % Dibutylamin, ca. 20 % Methyltriglykol. Das Produkt weist eine Viskosität von 1175 cSt bei -40°C auf, einen Kochpunkt von 218°C , pH-Wert 9,7; nach 30 Tagen keinen Rostansatz. Wird anstelle des Polypropylenglykols mit Molgewicht ca. 1000 + Polypropylenglykol mit Molgewicht ca. 2000 und dem EO/PO-Addukt ein handelsübliches Schmiermittel eingesetzt, so tritt bereits nach wenigen Tagen starker Korrosionsansatz ein.
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

Patentanspruch

Bremsflüssigkeiten auf der Grundlage von Polyglykoläthern
als Basiskomponenten, Polyglykolen als Schmiermittelkompo-
5 nenten, Inhibitoren und Antioxydationsmittel, gekennzeich-
net durch einen Gehalt von

- A) 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf die Bremsflüssigkeit von
Polyalkylenglykolen in Form von einheitlichen Verbind-
10 dungen oder Gemischen von Verbindungen der Formel I



in der R einen 1,2-Äthylen- und/oder 1,2-Propylenrest,
15 wobei, bezogen auf die einzelne Verbindung oder das Ge-
misch, die Zahl der Propylenreste überwiegt und n eine
Zahl von 10 oder mehr bedeutet, und wobei das durch-
schnittliche Molekulargewicht 500 bis 3 000 beträgt,
und

- 20 B) 0,1 bis 3 Gew.% einer an sich als Korrosionsinhibitor
bekannten Fettsäure.

25

30

35

Q



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0011730

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 4326

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.?)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 2 434 978</u> (W.A. ZISMAN et al.) * Ansprüche 1-7 * --	1	C 10 M 3/14
X	<u>GB - A - 1 081 294</u> (HOECHST) * Ansprüche 1-3; Seite 1, Zeilen 56-80 * --	1	
X	<u>FR - A - 2 171 229</u> (SHELL) * Ansprüche 1-6; Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 9 * & DE - A - 2 305 918 NL - A - 72 16876 ----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.?) C 10 M 3/14
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 04-03-1980	Prüfer RO TSAERT	