

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **80100161.1**

⑤① Int. Cl.³: **C 10 M 3/48**

⑳ Anmeldetag: **14.01.80**

③① Priorität: **18.01.79 DE 2901835**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **06.08.80**
Patentblatt 80/16

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT NL SE**

⑦② Erfinder: **Knoblauch, Wolfgang, Marienberger Strasse 43, D-8263 Burghausen/Salzach (DE)**
Erfinder: **von Werner, Konrad, Dr., Talhausen 11 1/3, D-8261 Burgkirchen/Alz (DE)**

⑤④ **Hydraulische Flüssigkeiten.**

⑤⑦ Es wird eine hydraulische Flüssigkeit beschrieben, die sich insbesondere durch hervorragende Viskositätswerte bei verschiedenen Temperaturen und durch einen Trocken-Siedepunkt und Naß-Siedepunkt auszeichnet, und die darüberhinaus sowohl die Spezifikation DOT 3 als auch DOT 4 erfüllt. Diese hydraulische Flüssigkeit besteht im wesentlichen aus a) etwa 10 bis 30 Gew.-% von mindestens einem Borsäureester aus Orthoborsäure, Diethylenglykol und einem Ethylenglykol-monoalkylether im Molverhältnis von etwa 1:1:1 bis 1:1:2,5; b) 50 bis 80 Gew.-% von mindestens einem Ethylenglykol-monoalkylether mit 1 bis 4 Ethylenoxidgruppen und einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen; und aus c) 1 bis 10 Gew.-% von mindestens einem Inhibitor; Gewichtsprozente jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit.

EP 0 013 925 A1

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 79/F 901

Dr.GL/ei

Hydraulische Flüssigkeiten

Die Erfindung betrifft eine hydraulische Flüssigkeit auf der Basis von Borsäureestern und Ethylenglykol-monoalkylethern

- 5 An hydraulische Flüssigkeiten, insbesondere an Bremsflüssigkeiten, werden hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften hohe Anforderungen gestellt. Entsprechend den derzeit bestehenden Normen (vgl. Spezifikationen DOT 3 und DOT 4 vom US-Department of Transportation in
10 Federal Motor Vehicle Safety Standard = FMVSS-Nr. 116 und Spezifikation SAE-J 1703 der Society of Automotive Engineers, New York) sollen Bremsflüssigkeiten einen besonders hohen Trocken-Siedepunkt (Rückflußsiedepunkt-trocken) und Naß-Siedepunkt (Rückflußsiedepunkt-feucht) besitzen und
15 eine Viskosität aufweisen, die sich innerhalb eines weiten Temperaturbereiches nur wenig ändert.

- In der deutschen Auslegeschrift 17 68 933 und in den deutschen Offenlegungsschriften 24 37 936 und 24 38 038 sind
20 Bremsflüssigkeiten auf der Basis von (a) Borsäureestern aus Orthoborsäure, Alkylenglykol-monoalkylethern und/oder Alky-

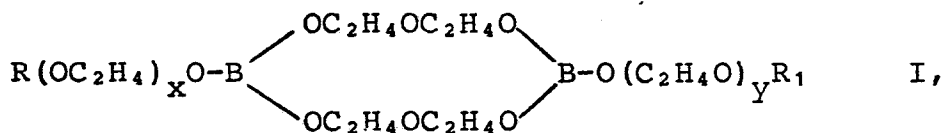
lenglykolen, (b) Polyoxalkylenglykol-monoalkylethern und gegebenenfalls (c) Polyoxalkylenglykolen beschrieben. Diese bekannten hydraulischen Flüssigkeiten lassen jedoch bezüglich der eingangs genannten Anforderungen noch zu
5 wünschen übrig.

Es ist demnach Aufgabe der Erfindung, eine hydraulische Flüssigkeit, insbesondere eine Bremsflüssigkeit zu schaffen, die eine ausgezeichnete Viskosität besitzt und einen hohen
10 Trocken-Siedepunkt und Naß-Siedepunkt aufweist. Die neue Bremsflüssigkeit soll darüberhinaus, um eben den verschiedenartigen Anforderungen im technischen Gebrauch gerecht zu werden, sowohl die Spezifikation DOT 3 und DOT 4 erfüllen.

15 Die erfindungsgemäße hydraulische Flüssigkeit besteht aus:

A) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einem Borsäureester der allgemeinen Formel I

20



25 worin bedeuten: R und R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, und x und y eine ganze Zahl von 1 bis 4,

B) 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einem Ethylenglykol-monoalkylether der allgemeinen Formel II

30

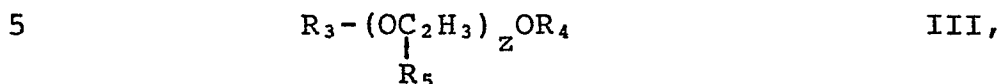


worin bedeuten: R₂ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 4,

35

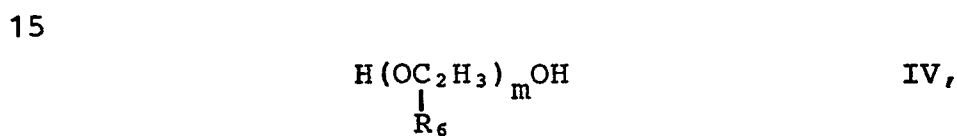
C) 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einem Inhibitor,

D) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einer Verbindung der Formel III



worin bedeuten: R_3 und R_4 eine (geradkettige oder verzweigte) Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,
10 R_5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und z eine ganze Zahl von 1 bis 10 sowie

E) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einer Verbindung der Formel



worin bedeuten: R_6 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe und m eine ganze Zahl
20 von 2 bis 10.

Bei den Borsäureestern der Formel I (Komponente A) können R und R_1 , x und y gleich oder verschieden sein. Die Alkylgruppe R und R_1 kann geradkettig oder verzweigt sein, vorzugsweise ist sie geradkettig.
25

Bevorzugte Borsäureester der Formel I sind solche, bei denen R und R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, und x und y 2 oder 3 ist.

Besonders bevorzugt sind Borsäureester der Formel I, worin
30 R und R_1 Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, und x und y 2 oder 3 ist.

Die Herstellung der Borsäureester der Formel I - ein Reaktionsprodukt aus Orthoborsäure, Diethylenglykol und einem gemäß Formel I geeigneten Ethylenglykol-monoalkylether im
35 Molverhältnis 1 : 1 : 1 - erfolgt nach an sich bekannten Arbeitsweisen. Die genannten Reaktionskomponenten werden in

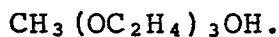
einem mit Rührer und gegebenenfalls mit Rückflußkühler
ausgestattetem Reaktionsgefäß bei einer Temperatur von
etwa 50 bis etwa 150 °C, vorzugsweise etwa 110 bis etwa
140 °C, unter Rühren umgesetzt, wobei das entstehende
5 Reaktionswasser kontinuierlich abgeführt wird. Die Umset-
zung wird zweckmäßigerweise in Anwesenheit eines inerten,
mit Wasser ein Azeotrop bildenden Lösungsmittels, wie bei-
spielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol und der-
gleichen, durchgeführt. Das Entfernen des Reaktionswassers
10 kann auch dadurch vorgenommen werden, daß man die Umset-
zung unter vermindertem Druck, beispielsweise im Wasser-
strahlvakuum (7 bis 20 mbar) durchführt. Zur Erzielung
einer sehr hohen Ausbeute ist es vorteilhaft, den Ethylen-
glykolmonoalkylether im Überschuß zu nehmen, die genannten
15 drei Reaktionskomponenten also vorzugsweise in den molaren
Gewichtsmengen von etwa 1 : 1 : 1,2 bis 1 : 1 : 2,5 ein-
zusetzen.

Nach Beendigung der unter kontinuierlicher Wasser-Ent-
fernung durchgeführten Umsetzung wird das gegebenenfalls
20 verwendete Lösungsmittel durch übliche Destillation vom
Reaktionsprodukt entfernt und dieses - sofern noch eine
weitere Reinigung erforderlich sein sollte - zweckmäßiger-
weise bei einer Temperatur von 90 bis 150 °C vakuumge-
strippt (Druck etwa 7 bis 20 mbar).

25 Bei den Ethylenglykol-monoalkylethern der Formel II (Kompo-
nente B) kann die Alkylgruppe R₂ geradkettig oder verzweigt
sein, vorzugsweise ist sie geradkettig.

Bevorzugte Ethylenglykol-monoalkylether der Formel II sind
30 solche, bei denen R₂ Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl,
und n 2 bis 4 ist.

Ein besonders bevorzugter Ethylenglykol-monoalkylether ge-
mäß Formel II ist das Methyltriethylenglykol



35

Als Inhibitor (Komponente C), insbesondere von Korrosion
und Oxidation (Antioxidanz), können die bei der Formulierung

von hydraulischen Flüssigkeiten allgemein üblichen Verbindungen eingesetzt werden.

Aus der großen Zahl der möglichen Korrosionsinhibitoren sind die folgenden Verbindungen, einzeln oder in Mischung
5 miteinander, erfindungsgemäß bevorzugt:

Alkalisalze, vorzugsweise die Natriumsalze der Kohlensäure, der phosphorigen Säure und Phosphorsäure;

Fettsäuren, vorzugsweise Caprylsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure;

10 Alkalisalze von Fettsäuren, vorzugsweise das Natriumsalz von Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure;

Ester der phosphorigen Säure und Phosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise
15 Ethylphosphat, Dimethylphosphat, Isopropyl-phosphat, Di-isopropyl-phosphat, Butylphosphit und Dimethylphosphit.

Mono- und Dialkylamine - gegebenenfalls ethoxyliert mit 1 bis 5 Ethylenoxid-Einheiten - und deren Salze mit
20 Mineral- oder Fettsäure, wobei Alkyl eine Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen ist; davon sind bevorzugt: Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Isononylamin, Oleylamin, Di-propylamin und Di-butylamin;

Alkanolamine - gegebenenfalls ethoxyliert mit 1 bis 5 Ethylenoxideinheiten - und deren Salze mit Fettsäuren, wobei Alkyl eine Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen ist; davon sind bevorzugt: Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin;

Cyclohexylamin; und

30 Triazole, vorzugsweise Benztriazol.

Die Korrosionsinhibitoren werden in der Regel in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, eingesetzt.

35

Aus der großen Zahl der für hydraulische Flüssigkeiten geeigneten Antioxidantien sind die folgenden Verbindungen,

einzelnen oder in Mischung miteinander, erfindungsgemäß bevorzugt:

Alkalisalze der salpetrigen Säure, vorzugsweise Natriumnitrit; phenolische Verbindungen, vorzugsweise Phenyl- α -naphthylamin;

5

substituierte Phenole, vorzugsweise Dibutylkresol, 2,6-Dibutyl-p-kresol, 2,6 Di-tert.-butyl-p-kresol und 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol;

Chinone, vorzugsweise Hydrochinone, Brenzcatechine, Anthrachinone und Phenothiazine, die gegebenenfalls kernsubstituiert sind.

10

Die Antioxidantien werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, eingesetzt.

15

Die erfindungsgemäße hydraulische Flüssigkeit enthält vorzugsweise von der Komponente A) 15 bis 20 Gew.-%, von der Komponente B) 55 bis 65 Gew.-% und von der Komponente C) 3 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit.

20

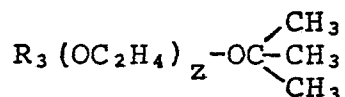
Die erfindungsgemäße hydraulische Flüssigkeit kann neben den Komponenten A), B) und C) auch noch D) Dialkylpolyalkylenglykole der Formel III und/oder E) Polyoxialkylenglykole der Formel IV enthalten. Diese Komponenten können aus Zweckmäßigkeitsgründen zur genauen Einstellung einer gewünschten Viskosität verwendet werden.

25

30

Von den zahlreichen verwendbaren Verbindungen der Formel III haben sich die Alkylpolyethylenglykol-tert.-butylether als besonders geeignet erwiesen. Bevorzugt eingesetzt werden Alkylpolyethylenglykol-tert.-butylether der Formel

35



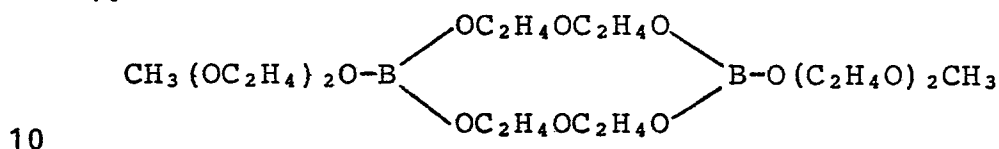
in der R_3 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest

- mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und z eine ganze Zahl von 2 bis 10 , vorzugsweise 2 bis 5 ist. Diese Polyethylenglykoldiether sind in der deutschen Offenlegungsschrift 23 50 569 beschrieben. Der Anteil an Verbindungen der Formel III, sofern sie in der erfindungsgemäßen hydraulischen Flüssigkeit eingesetzt werden, liegt bei 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit.
- 10 Brauchbare Verbindungen der Formel IV sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polybutylenglykole. Bevorzugt verwendbar sind Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht bis zu 200, vorzugsweise von 100 bis 150, insbesondere Diethylenglykol und Triethylenglykol.
- 15 Der Anteil an Polyoxialkylenglykolen der Formel IV, sofern sie in der erfindungsgemäßen hydraulischen Flüssigkeit eingesetzt werden, liegt bei 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 5 bis 18 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit.
- 20 Die Herstellung der Verbindungen der Formeln II; III und IV gehört seit langem zum Stand der Technik.
- 25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen hydraulischen Flüssigkeiten erfolgt durch Zusammenmischen der Komponenten, beispielsweise in einem Behälter mit Rührorgan, wodurch in einfacher Weise ein homogenes Gemisch erhalten wird. In der Regel wird das Zusammenmischen bei Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur vorgenommen, es kann gegebenenfalls
- 30 auch bei höherer Temperatur (30 bis 50 °C) durchgeführt werden, wobei zweckmäßigerweise Feuchtigkeit abgehalten wird.

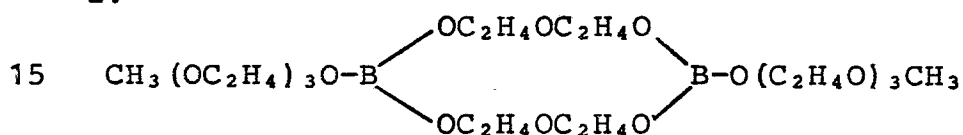
Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Als Borsäureester (Komponente A) werden die nachstehenden 5 Verbindungen eingesetzt:

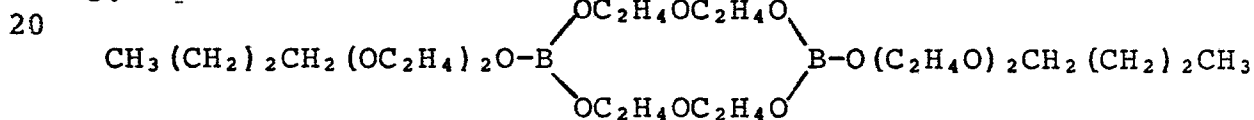
1.



2.



3.



Beispiel 1

25 Es wird eine erfindungsgemäße Bremsflüssigkeit durch Mischen der folgenden Komponenten hergestellt:

	Gew.-%
Komponente A: Borsäureester 2)	19,0
Komponente B: Triethylenglykol-monomethylether	75,4
Komponente C: Ölsäure	0,1
Caprylamin + 2 Mol Ethylenoxid (=EO)	5,4
Di-isopropyl-phosphat	0,05
Phenyl-α-naphthylamin	0,1

35

Diese Bremsflüssigkeit besitzt die folgenden Eigenschaften, gemessen nach FMVSS Nr. 116 für DOT 3- und DOT 4-Bremsflüssigkeiten:

	Trocken-Siedepunkt:	258 °C
	Naß-Siedepunkt:	172 °C
	Viskosität bei -40 °C:	705 mm ² /s
5	Gummiquellung 72 h/120 °C Bodendurchmesser	+ 0,6 mm.

Zum Vergleich seien nachstehend die Forderungen für eine
DOT 3-Bremsflüssigkeit und eine DOT 4-Bremsflüssigkeit
10 angegeben:

FMVSS 116

	DOT 3	DOT 4	
	Trocken-Siedepunkt	mind. 205 °C	mind. 230 °C
15	Naß-Siedepunkt	mind. 140 °C	mind. 155 °C
	Viskosität bei -40 °C	max. 1500 mm ² /s	max. 1800 mm ² /s
	Gummiquellung 72 h/120 °C:		+0,15 bis
	Bodendurchmesser	+0,15 bis +1,4 mm	+1,4 mm.

20 Beispiel 2

Es wird eine erfindungsgemäße Bremsflüssigkeit durch Mischen
der folgenden Komponenten hergestellt:

		Gew.-%
25	Komponente A: Borsäureester 3)	30,0
	Komponente B: Triethylenglykol-monomethylether	64,4
	Komponente C: Caprylamin + 2 Mol EO	5,4
	Ölsäure	0,1
30	Diphenylamin	0,1

Diese Bremsflüssigkeit besitzt die folgenden Eigenschaften:

	Trocken-Siedepunkt	254 °C
	Naß-Siedepunkt	167 °C
	Viskosität bei -40 °C	960 mm ² /s
5	Viskosität bei 20 °C	13,7 mm ² /s
	Gummiquellung 72 h/120 °C	
	Bodendurchmesser	+0,7 mm
	pH (nach SAE-J 1703)	8,6
10	<u>Beispiel 3</u>	<u>Gew.-%</u>
	Komponente A: Borsäureester 1)	15,0
	Komponente B: Triethylenglykolmonomethylether	64,4
	Komponente C: n-Butylaminoxethylat (2 EO)	3,5
15	Phenyl-α-naphthylamin	0,1
	Komponente E: Triethylenglykol	17,0
	Trocken-Siedepunkt	246 °C
20	Naß-Siedepunkt	171 °C
	Viskosität -40 °C	1252 mm ² /s
	Viskosität 100 °C	2,1 mm ² /s
	Gummiquellung 70 h/120 °C	
25	Bodendurchmesser	+0,3 mm
	pH (nach SAE)	8,1
	<u>Beispiel 4</u>	<u>Gew.-%</u>
30	Komponente A: Borsäureester 2)	21,3
	Komponente B: Triethylenglykolmonomethylether	49,1
	Mischung aus Di- und Triethylenglykolmonobutylether	8,8
	Komponente C: n-Butylaminoxethylat (2 EO)	4,3
35	Caprylaminoleat	0,2
	Benztriazol	0,2
	Phenyl-α-naphthylamin	0,1

Komponente D: Methylnetraethylenglykol-
tert.-butylether 7,0

Komponente E: Polyethylenglykol 200 5,0
Diethylenglykol 4,0

5

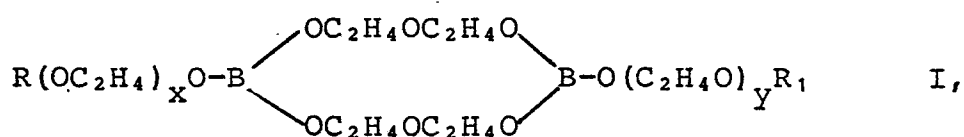
Trocken-Siedepunkt 260 °C
Naß-Siedepunkt 174 °C
Viskosität - 40 °C 1360 mm²/sec
Viskosität 100 °C 2,4 mm²/sec
10 Gummiquellung 70 h/120 °C
Bodendurchmesser +0,7 mm
pH (nach SAE) 8,0

15 Die Beispiele zeigen, daß die erfindungsgemäße hydraulische
Flüssigkeit, die ganz spezielle Borsäureester der Formel I
und Alkylenglykolmonoalkylether der Formel II in einer
quantitativ spezifischen Menge enthält, in den entscheiden-
den Eigenschaften, nämlich Viskosität, Trocken-Siedepunkt
und Naß-Siedepunkt, hervorragende Werte besitzt. Darüber-
20 hinaus sind die für einen technischen Einsatz besonders
wichtigen Werte bezüglich Gummiquellung überraschend gut.
Die erfindungsgemäßen wasserunempfindlichen hydraulischen
Flüssigkeiten eignen sich vor allem für hydraulische Brems-
systeme, vorzugsweise von Motorfahrzeugen, für hydraulische
25 Steuersysteme und hydraulische Transmissionen.

Patentansprüche

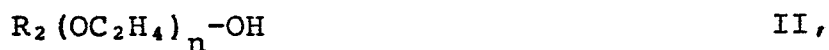
1. Hydraulische Flüssigkeit im wesentlichen bestehend aus

A) 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einem Borsäureester der allgemeinen Formel I



worin bedeuten: R und R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen und x und y eine ganze Zahl von 1 bis 4,

B) 50 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einem Ethylenglykol-mono-alkylether der allgemeinen Formel II,



worin bedeuten: R₂ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 4,

C) 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit von mindestens einem Inhibitor,

D) 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit von mindestens einer Verbindung der Formel



worin bedeuten: R₃ und R₄ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R₅ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und z eine ganze Zahl von 1 bis 10, und

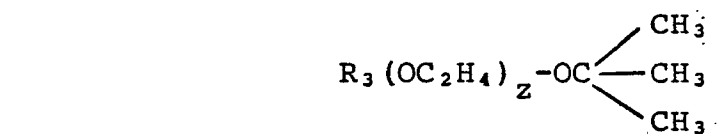
E) 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von mindestens einer Verbindung der Formel



10 worin bedeuten: R_6 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe und m eine ganze Zahl von 2 bis 10.

2. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente

15 D) 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, Alkyl-polyethylenglykol-tert.-butylether der Formel



enthält, in der R_3 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, und z eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

25 3. Hydraulische Flüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente

E) 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, Polyoxethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 100 bis 200 enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0013925

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 0161

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 8)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>DE - A - 2 438 038</u> (CHUO KAGAKU KOGYO K.K.) * Seite 3, Absatz 3 - Seite 4, Absatz 2; Seite 5, Absätze 2-4; Seite 8, Absatz 2 *	1-3	C 10 M 3/48
	--		
D, A	<u>DE - A - 2 437 936</u> (BASF)		
D, A	<u>DE - B - 1 768 933</u> (OLIN)		

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 8)
			C 10 M 3/48
			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 anderen Quellen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	16-04-1980		BOTSAPPI

