



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 454 110 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91106665.2**

51 Int. Cl.⁵: **C10M 169/04, //(C10M169/04, 105:14,105:78,107:34,107:52, 125:10,125:24,129:10,129:28, 133:06,133:08,133:12,133:44, 159:12),C10N30:12,C10N40:08**

22 Anmeldetag: **25.04.91**

30 Priorität: **26.04.90 DE 4013243**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.10.91 Patentblatt 91/44

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB GR IT LU NL

72 Erfinder: **Ulm, Klaus
Robert-Koch-Strasse 207
W-8263 Burghausen(DE)
Erfinder: Maier, Maria
August-Stadler-Strasse 21
W-8269 Burgkirchen(DE)**

54 **Gegen Metallkorrosion inhibierte Bremsflüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen.**

57 Die beschriebene Bremsflüssigkeit besteht im wesentlichen aus A) mindestens einer Glykolverbindung als Hauptkomponente, B) mindestens einem Inhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen und C) einer wirksamen Menge von einem Gemisch saurer Phosphorsäureester, das im wesentlichen aus Mono-phosphorsäureestern und Diphosphorsäureestern besteht und erhalten worden ist durch Umsetzung von einer Phosphor enthaltenden Verbindung mit einem einwertigen Alkohol und einem Polyol. Die neue Bremsflüssigkeit weist eine hohe Korrosionsinhibierung auf, insbesondere gegenüber dem Metall Zinn.

EP 0 454 110 A1

Die Erfindung betrifft eine gegen Metallkorrosion inhibierte Bremsflüssigkeit, bestehend im wesentlichen aus mindestens einer Glykolverbindung als Hauptkomponente und mindestens einem Inhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen.

Die derzeit in Gebrauch befindlichen Bremsflüssigkeiten gehören bekanntlich zu den Typen DOT 3, DOT 4 und DOT 5 (DOT = Department of Transportation, USA). Die Eigenschaftsanforderungen für diese Flüssigkeiten sind in U. S. Federal Motor Vehicle Safety Standard 116 (FMVSS Nr. 116) und in U. S. Society of Automotive Engineers J 1703 (SAE J 1703) angegeben. Zu den wichtigen Eigenschaften einer Bremsflüssigkeit zählen bekanntlich der Trockensiedepunkt (auch Rückflußsiedepunkt-trocken oder einfach Siedepunkt genannt), der Naßsiedepunkt (auch Rückflußsiedepunkt-naß genannt) und die Viskosität bei -40 °C. Nachstehend sind die diesbezüglich geforderten Werte zusammengefaßt:

| | DOT 3 | DOT 4 | DOT 5 |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Siedepunkt | mind. 205 °C | mind. 230 °C | mind. 260 °C |
| Naßsiedepunkt | mind. 140 °C | mind. 155 °C | mind. 180 °C |
| Viskosität bei -40 °C | max. 1 500 mm ² /s | max. 1 800 mm ² /s | max. 900 mm ² /s |

Es sind bereits eine Reihe von Bremsflüssigkeiten beschrieben, zum Beispiel in der britischen Patentschrift 850,990 und in den US-Patentschriften 3,711,411, 3,972,822, 4,088,590 und 4,371,448, die im wesentlichen aus mindestens einer Glykolverbindung als Hauptkomponente und mindestens einem Korrosionsinhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen bestehen. Diese Bremsflüssigkeiten erfüllen mehr oder weniger gut die angegebenen Forderungen bezüglich Siedepunkt, Naßsiedepunkt und Viskosität bei -40 °C. Sie sind auch gegenüber einer Reihe von Metallen/Konstruktionsmaterialien korrosionsinhibiert, gegenüber dem Metall Zinn lassen sie aber hinsichtlich Korrosionsverhalten zu wünschen übrig. Der Mangel eines derartigen Korrosionsschutzes stellt ferner deswegen ein Problem dar, weil Bremsflüssigkeiten häufig in verzinnnten Behältern abgefüllt und gelagert werden. Im Hinblick darauf sollte also eine auch gegen Zinnkorrosion besonders wirkungsvoll geschützte Bremsflüssigkeit zur Verfügung stehen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht demnach darin, eine Bremsflüssigkeit zu schaffen, die sowohl die genannten Standardeigenschaften als auch eine gute Korrosionsinhibierung gegenüber den üblichen Metallen und gleichzeitig gegenüber Zinn aufweist. Die neue Bremsflüssigkeit soll also im Trockensiedepunkt, Naßsiedepunkt und in der Viskosität bei -40 °C den Typen DOT 3, DOT 4 und DOT 5 entsprechen und gerade im Hinblick auf das Metall Zinn besonders hoch antikorrosiv ausgerüstet sein.

Die erfindungsgemäße Bremsflüssigkeit besteht im wesentlichen aus

- mindestens einer Glykolverbindung als Hauptkomponente,
- mindestens einem Inhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen und
- 0,005 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der (fertigen) Bremsflüssigkeit, von einem Gemisch saurer Phosphorsäureester (als zusätzlichem Inhibitor), das im wesentlichen aus Mono- und Diphosphorsäureestern besteht und erhalten worden ist durch Umsetzung von einer Phosphor enthaltenden Verbindung mit einem einwertigen Alkohol und einem Polyol.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, daß durch Inkorporierung des speziellen Phosphorsäureesterproduktes gemäß Komponente C) in bekannte Bremsflüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen eine unerwartet hohe Korrosionsinhibierung gerade beim Metall Zinn erreicht wird, und zwar unabhängig von der Art der Basisverbindungen, die zur Gruppe der Glykole, deren Mono- und Diether, Glykolformale, Glykolborsäureester und dergleichen gehören können. Durch den Zusatz der Komponente C) wird offensichtlich ein spezieller Synergismus erhalten, der aus der Kombination der Komponente C) und den in der Flüssigkeit bereits befindlichen Inhibitoren resultieren dürfte. Mit dieser Kombination wird überraschenderweise gerade für das Metall Zinn ein hervorragender Korrosionsschutz erreicht und auch die Inhibierung gegenüber den üblichen Metallen, wie Gußeisen und Stahl, Kupfer, Aluminium, Zink und dergleichen, entspricht den derzeitigen Forderungen. Bremsflüssigkeiten auf der Basis

von Glykolverbindungen mit Phosphorsäureestern verschiedener Art in Kombination mit üblichen Korrosionsinhibitoren, wie Alkylaminen, Alkanolaminen, Alkalimetallsalzen von anorganischen oder organischen Säuren, Triazolen und dergleichen, sind schon seit langem bekannt (vergleiche die eingangs genannten Druckschriften). Diese Bremsflüssigkeiten des Typs DOT 3, DOT 4 und DOT 5 weisen zwar einen relativ guten Korrosionsschutz gegenüber den üblichen Metallen auf, gegenüber Zinn lassen sie aber zu wünschen übrig. Es ist deshalb in der Tat überraschend, daß mit Hilfe des Phosphorsäureesterproduktes gemäß Komponente C) ein hoch antikorrosives Verhalten gerade gegen Zinn erhalten wird.

Die Komponente A) der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeit besteht aus einer oder mehreren Glykolverbindungen und bildet die Hauptkomponente der Flüssigkeit. Als Glykolverbindungen können all jene eingesetzt werden, die üblicherweise die Basis für die in Rede stehenden Bremsflüssigkeiten bilden (vergleiche die eingangs genannten Druckschriften). Es handelt sich in der Regel um die bekannten Glykolverbindungen aus der Gruppe der Glykole, Glykolmonoalkylether, Glykoldialkylether, Glykolformale, Glykolborsäureester und Glykolmonoalkylborsäureester.

Bevorzugte Glykole sind solche der nachstehenden Formel 1

15



20

worin R¹ H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist (damit soll ausgedrückt sein, daß R¹ innerhalb der Kette des Polyalkoxylenrestes auch die beiden genannten Bedeutungen annehmen kann), vorzugsweise H, und x 1 bis 8 ist, vorzugsweise 2 bis 5. Beispiele für Glykole sind Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und weitere Polyoxethylenglykole mit einem Molekulargewicht von bis zu 400 sowie die entsprechenden Propylenglykole und Mischoxalkylate, wobei die Ethylenglykole bevorzugt sind.

25

Bevorzugte Glykolmonoalkylether sind solche der nachstehenden Formel 2

30



35

worin R² H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist, vorzugsweise H, R³ C₁ bis C₄-Alkyl und y 1 bis 6 ist, vorzugsweise 2 bis 4. Beispiele für Glykolmonoether sind Diethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Tetraethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoisopropylether, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Tetraethylenglykolmonoethylether und die entsprechenden Propylenglykoether und Mischoxalkylat-Derivate, wobei die Ethylenglykoether bevorzugt sind.

40

Bevorzugte Glykoldialkylether sind solche der nachstehenden Formel 3

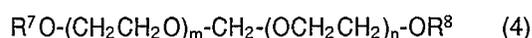
45



worin R⁴ H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist, vorzugsweise H, R⁵ C₁ bis C₄-Alkyl, R⁶ C₁ bis C₄-Alkyl und z 1 bis 6 ist, vorzugsweise 2 bis 4. Beispiele für Glykoldiether sind Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldibutylether, Triethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldiisopropylether, Triethylenglykolmethylisopropylether, Tetraethylenglykoldimethylether, Tetraethylenglykoldiisopropylether und Tetraethylenglykoldibutylether und die entsprechenden Propylenglykoether und Mischoxalkylat-Derivate, wobei die Ethylenglykoether bevorzugt sind.

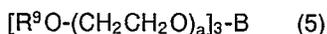
55

Bevorzugte Glykolformale sind solche der nachstehenden Formel 4

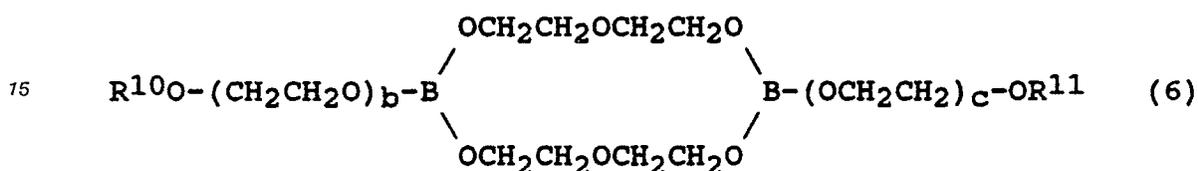


worin R^7 C_1 bis C_4 -Alkyl ist, R^8 C_1 bis C_4 -Alkyl, m 1 bis 4 und n 1 bis 4 ist. Besonders bevorzugte Bis-(ethylenglykolmonoalkylether)-formale der Formel 4 sind solche, wenn R^7 und R^8 CH_3 sind und m jeweils 2 oder 3 ist, wobei $m = n$ ist.

5 Bevorzugte Glykollborsäureester und Glykolmonoalkyletherborsäureester sind solche der nachstehenden Formeln 5 und 6



70 worin R^9 C_1 bis C_4 -Alkyl ist und a 1 bis 6 ist, vorzugsweise 2 bis 4,

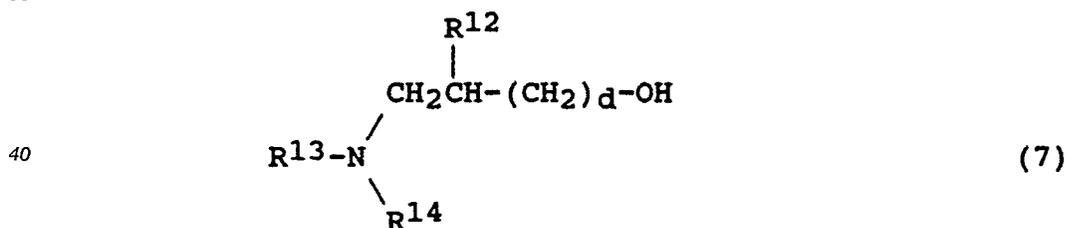


20 worin R^{10} und R^{11} C_1 bis C_4 -Alkyl sind und b und c jeweils 1 bis 6 ist, vorzugsweise 1 bis 4. Besonders bevorzugte Borsäureester der Formeln 5 und 6 sind solche, wenn R^9 CH_3 ist und a 2, 3 oder 4 ist; R^{10} und R^{11} CH_3 sind und b und c jeweils 2, 3 oder 4 ist.

Die Komponente B) der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeit besteht aus einer oder mehreren Verbindungen, die üblicherweise als Inhibitoren in Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolen und/oder Glykolderivaten eingesetzt werden (vergleiche die eingangs genannten Druckschriften). Es handelt sich in der Regel um die bekannten Inhibitorverbindungen aus der Gruppe der Alkylamine, Cycloalkylamine, Alkanolamine, Monocarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze, Dicarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze, Alkalimetallsalze der Kohlensäure, Phosphorsäure und Molybdänsäure, Triazole, Imidazole und der antioxidativen aromatischen Verbindungen. Bevorzugte Alkylamine sind Mono-, Di- und Trialkylamine mit 1 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 3 bis 8 C-Atomen, in jeder Alkylgruppe, wie Butylamin, Hexylamin, Octylamin, Isononylamin, Isotridecylamin, Oleylamin, Diisopropylamin, Dioctylamin, Tributylamin, Trihexylamin und Dimethyloctylamin. Das bevorzugte Cycloalkylamin ist Cyclohexylamin.

Bevorzugte Alkanolamine sind solche der nachstehenden Formel 7

35



45 worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, vorzugsweise 0, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl, vorzugsweise C_1 bis C_8 -Alkyl, oder ein Rest der Formel



ist, worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, wie Ethanolamin, Methyldiethanolamin, Isopropanolamin, Diethanolamin, Diisopropanolamin, Butyldiethanolamin, Octyldiethanolamin, Triethanolamin und Triisopropanolamin.

Bevorzugte Monocarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze sind die C_5 bis C_{18} -Monocarbonsäuren (Fettsäuren) und deren Natriumsalze, wie Caprylsäure, Laurinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Bevorzugte Dicarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze sind solche der Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{4-10}-\text{COOH}$ und deren Natriumsalze, wie Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.

Bevorzugte Alkalimetallsalze der Kohlensäure, Phosphorsäure und Molybdänsäure sind Natriumcarbonat, Natriumphosphat und Natriummolybdat (Na_2MoO_4).

5 Bevorzugte Triazole und Imidazole sind Benzotriazol (auch als 1 H-Benzotriazol oder 1,2,3-Benzotriazol bezeichnet), Tolyltriazol (in der Regel ein Isomergemisch) und Benzimidazol.

Bevorzugte antioxidative aromatische Verbindungen sind solche aus der Gruppe der Phenole, Bisphenole, Kresole, Chinoline und Naphthylamine, wie Phenol, Bisphenol A, 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylphenol, styrolmodifiziertes Phenol, 2,6-Dimethyl-p-kresol, Diphenylamin, Phenyl- α -naphthylamin, styrolisiertes Diphenylamin, 4,4'-Dioctyl-diphenylamin und polymeres 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydrochinolin.

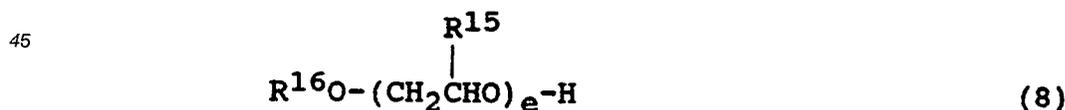
Die Komponente B) liegt im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% vor, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der (fertigen) Bremsflüssigkeit.

Die Komponente B) besteht in der Regel aus einem oder mehreren der obengenannten Inhibitoren. Sie besteht vorzugsweise aus einem der genannten Alkylamine oder Alkanolamine oder einem Alkylamin und einem Alkanolamin und aus einer der genannten Triazolverbindungen, wobei das Alkylamin und/oder das Alkanolamin die Hauptmenge ausmacht, während das Triazol in einer vergleichsweise geringen Menge vorliegt. Die Komponente B) besteht demnach vorzugsweise aus 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, von einem der genannten Alkylamine und/oder Alkanolamine, wobei die Alkanolamine bevorzugt sind, und 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%, von einer der genannten Triazolverbindungen, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der Bremsflüssigkeit.

Die Komponente C) der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeit ist ein Gemisch von sauren Phosphorsäureestern. Es besteht also im wesentlichen aus Phosphorsäuremonoestern und Phosphorsäurediestern. Phosphorsäuretriester liegen, wenn überhaupt, nur in einer sehr geringen Menge vor. Ein weiteres Merkmal des Phosphorsäureesterproduktes liegt darin, daß zur Veresterung mit der Ausgangsphosphorverbindung sowohl ein einwertiger Alkohol als auch ein Polyol eingesetzt wird. Um den sauren Charakter des Phosphorsäureesterproduktes zu erhalten, werden die drei Reaktionskomponenten klarerweise in einem solchen Molverhältnis eingesetzt, daß im wesentlichen nur primäre und sekundäre Phosphorsäureester gebildet werden. Die Säurezahl des Phosphorsäureestergemisches liegt im allgemeinen bei 300 bis 700, vorzugsweise 350 bis 600 (die Bestimmung der Säurezahl erfolgt nach der bekannten Methode, das heißt durch Titration mit NaOH-Lösung bis zum zweiten Wendepunkt der Titrationskurve und Umrechnung des NaOH-Verbrauches in mg KOH pro g Produkt).

Geeignete Phosphorverbindungen sind zum Beispiel Phosphorsäure (H_3PO_4), Phosphortrichlorid (PCl_3), Phosphorpentachlorid (PCl_5) und Phosphorpentoxid (P_2O_5). Unter den möglichen Phosphorverbindungen ist Phosphorpentoxid bevorzugt, weil bei Einsatz dieser Verbindung die relativ zeitraubende Entfernung des bei der Veresterung entstehenden Reaktionswassers oder HCl entfällt.

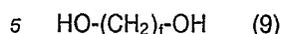
Geeignete einwertige Alkohole sind solche aus der Gruppe der Alkanole und oxalkylierten Alkanole. Als einwertige Alkohole werden bevorzugt eingesetzt C_1 bis C_{12} -Alkanole, vorzugsweise C_1 bis C_6 -Alkanole (geradkettig oder verzweigt), oder deren Oxethylate und Oxpropylate, vorzugsweise Oxethylate, mit 1 bis 15 Oxalkyleneinheiten, vorzugsweise 1 bis 8 Oxalkyleneinheiten. Bevorzugte einwertige Alkohole sind also solche der nachstehenden Formel 8



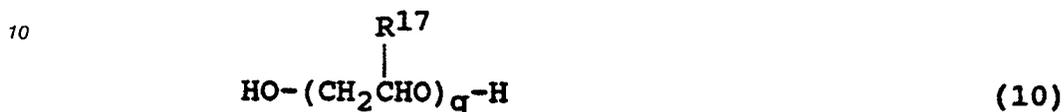
50 worin R^{15} H oder CH_3 ist, vorzugsweise H, R^{16} ein vorzugsweise geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 6 C-Atomen, und e 0 bis 15 ist, vorzugsweise 0 bis 8. Als Vertreter von einwertigen Alkoholen seien im einzelnen genannt Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Amylalkohol, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Isononylalkohol, n-Decanol, Laurylalkohol und Isotridecylalkohol sowie deren Oxpropylate, vorzugsweise Oxethylate, mit 1 bis 15 Oxalkyleneinheiten, vorzugsweise 1 bis 8 Oxalkyleneinheiten.

Geeignete Polyole sind solche aus der Gruppe der Alkandiole, Alkantriole, Alkantetrole, Pentite und Hexite, wie Ethandiol (Ethylenglykol), Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol und Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und Pentaethylenglykol

sowie die entsprechenden Propylenglykole, Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Erythrit und Pentaerythrit, wobei Diole und Triole bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Polyole sind die Alkandiole der nachstehenden Formel 9



worin f 2 bis 8 ist, vorzugsweise 2 bis 5 (das sind Alkylenglykole), und der nachstehenden Formel 10



15 worin R¹⁷ H oder CH₃ ist, vorzugsweise H, und g 1 bis 10 ist, vorzugsweise 1 bis 5 (das sind Oxalkylenglykole).

Die Komponente C) der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeit ist vorzugsweise ein Phosphorsäureesterprodukt gemäß US-Patentschrift 4,141,938 und gemäß europäischer Patentschrift 28 674-B1, auf die hier bezug genommen wird. Ein bevorzugtes saures Phosphorsäureestergemisch ist demnach ein solches, das erhalten worden ist durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch, bestehend aus einem einwertigen Alkohol und einem Alkanpolyol mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, bevorzugt unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid : einwertigem Alkohol : Alkanpolyol von 1 : 2 : 4/n', wobei n' die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, oder eines stöchiometrischen Überschusses der alkoholischen Komponenten, wobei die Reaktionskomponenten bei einer Temperatur von etwa 0 bis 120 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inerten Gases etwa 1 bis 6 Stunden lang gerührt oder geknetet werden. Im Falle eines einwertigen Alkohols und eines Alkandiole beträgt also das Molverhältnis von Phosphor-V-oxid : einwertigem Alkohol : Alkandiol 1 : 2 : 2 und im Falle eines Alkantantriole als Alkanpolyol 1 : 2 : 1. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man die Umsetzung des Phosphor-V-oxids mit dem einwertigen Alkohol und dem Alkanpolyol in der exothermen Phase der Reaktion - durch Kühlen des Reaktionsgemisches - bei einer Temperatur von 0 bis 70 °C, vorzugsweise 20 bis 60 °C, und in der Endphase der Reaktion - durch Erwärmen des Reaktionsgemisches - bei einer Temperatur von 80 bis 100 °C durchführt. Dabei empfiehlt sich die Anwendung eines Inertgases, wie zum Beispiel Stickstoff. Im allgemeinen ist die Umsetzung innerhalb von 1 bis 3 Stunden beendet, was durch das Ausbleiben der bei der anfänglich exothermen Reaktion entstehenden Reaktionswärme angezeigt wird. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen des Reaktionsgemisches liegt das angestrebte Gemisch saurer Phosphorsäureester vor. Wie bereits oben erwähnt, stellen die einwertigen Alkohole der Formel 8 und die Alkandiole der Formeln 9 und 10 neben Phosphorpentoxid die bevorzugten Reaktionspartner zur Herstellung der Komponente C) dar.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, sind die charakteristischen Merkmale der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeit ihr Inhibitorsystem gemäß den Komponenten B) und C) und die Unabhängigkeit des Inhibitorsystems von der Komponente A), das heißt, für die Wirkung des Inhibitorsystems ist die Art der Komponente A) im einzelnen nicht kritisch. Die Komponente A) bestimmt bekanntlich den Typ, zu dem die Bremsflüssigkeit gehört, das heißt, es liegt praktisch allein an der Komponente A), ob eine Bremsflüssigkeit bezüglich der eingangs genannten Eigenschaften, das sind Trockensiedepunkt, Naßsiedepunkt und Viskosität, zu den derzeit gebräuchlichen Typen DOT 3, DOT 4 und/oder DOT 5 gehört. Der Effekt des Inhibitorsystems gemäß den Komponenten B) und C) zeigt sich also in all diesen an sich bekannten Bremsflüssigkeitstypen. Was die Komponente A) im einzelnen betrifft, sind bekanntlich zwei Varianten bevorzugt. Nach der einen Variante besteht die Komponente A) im wesentlichen aus den angegebenen Glykolverbindungen aus der Gruppe der Glykole, Glykolmonoalkylether und Glykoldialkylether, die in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, daß der angestrebte Bremsflüssigkeitstyp erhalten wird. Nach der zweiten Variante besteht die Komponente A) im wesentlichen aus den angegebenen Glykolverbindungen aus der Gruppe der Glykol- und Glykolmonoalkylborsäureester, Glykolmonoalkylether, Glykoldialkylether, Glykole und Glykolformale, die wiederum in einem solchen Verhältnis eingesetzt werden, daß der angestrebte Bremsflüssigkeitstyp erhalten wird. Nachstehend seien einige typische Zusammensetzungen der Komponente A) angegeben, wie sie im Stand der Technik beschrieben und in den genannten Bremsflüssigkeitstypen vorliegen, wobei die einzelnen Bestandteile mit A₁, A₂ und A₃ bezeichnet werden und die angegebenen Gewichtsprozente sich auf die Gewichtssumme aus A₁, A₂ und A₃ beziehen.

Zusammensetzung 1:

- 5 A₁) 30 bis 80 % Glykole vom Molekulargewicht bis zu 300, wobei die Menge an Glykol mit einem Molekulargewicht von mehr als 150 mindestens 20 Gew.-% beträgt, und
 A₂) 20 bis 70 % Glykolmonoalkylether und/oder Glykoldialkylether

Zusammensetzung 2:

- 10 A₁) 40 bis 50 % Glykole vom Molekulargewicht bis zu 200 und
 A₂) 50 bis 60 % Glykolmonoalkylether

Zusammensetzung 3:

- 15 A₁) 50 bis 70 % Glykole vom Molekulargewicht bis zu 200 und
 A₂) 30 bis 50 % Glykoldialkylether

Zusammensetzung 4:

- 20 A₁) 30 bis 50 % Glykole vom Molekulargewicht 150 bis 300,
 A₂) 20 bis 50 % Glykolmonoalkylether und
 A₃) 10 bis 20 % Glykoldialkylether

Zusammensetzung 5:

- 25 A₁) 40 bis 95 % Borsäureester von Glykolen und/oder Glykolmonoalkylethern und
 A₂) 5 bis 60 % Glykolmonoalkylether und/oder Glykoldialkylether

Zusammensetzung 6:

- 30 A₁) 40 bis 90 % Borsäureester von Glykolen und/oder Glykolmonoalkylethern,
 A₂) 5 bis 50 % Glykolmonoalkylether und/oder Glykoldialkylether und
 A₃) 2 bis 10 % Glykole vom Molekulargewicht 150 bis 300

Zusammensetzung 7:

- 35 A₁) 10 bis 50 % Borsäureester von Glykolen und/oder Glykolmonoalkylethern und
 A₂) 50 bis 90 % Glykolmonoalkylether

Zusammensetzung 8:

- 40 A₁) 10 bis 20 % Borsäureester von Glykolmonoalkylethern,
 A₂) 40 bis 60 % Glykolmonoalkylether und
 A₃) 15 bis 45 % Glykole vom Molekulargewicht 150 bis 300

45 Zusammensetzung 9:

- A₁) 20 bis 40 % Borsäureester von Glykolen und Glykolmonoalkylethern,
 A₂) 30 bis 60 % Glykolmonoalkylether und
 A₃) 10 bis 40 % Bis-(ethylglykolmonoalkylether)-formale

50 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten 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 durchgeführt, wobei zweckmäßigerweise Feuchtigkeit abgehalten wird. Das Zusammenmischen kann auch bei höherer Temperatur durchgeführt werden, beispielsweise bei 30 bis 50 °C.

55 Die erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten eignen sich vor allem für hydraulische Bremssysteme, vorzugsweise von solchen in Motorfahrzeugen.

Die Erfindung wird an Beispielen und Vergleichsbeispielen noch näher erläutert.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen angegebenen Prozentwerte sind Gewichtsprozente, und die

einzelnen Bremsflüssigkeiten wurden durch Mischen der angegebenen Komponenten bei Raumtemperatur hergestellt. Die Bremsflüssigkeiten der Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden bezüglich Siedepunkt (Trockensiedepunkt), Naßsiedepunkt, Viskosität bei -40 °C und Zinnkorrosion getestet. Die Bestimmung des Siedepunktes, Naßsiedepunktes und der Viskosität bei -40 °C erfolgte genau nach FMVSS Nr. 116. Die Bestimmung der Zinnkorrosion erfolgte ebenfalls nach FMVSS Nr. 116, wobei jedoch zusätzlich eine Verschärfung des Testes gewählt wurde, indem die im Test vorgesehene Zugabe von 5 Vol.-% Wasser zur Bremsflüssigkeitsprobe nicht vorgenommen wurde; es wurde also, ebenso wie bei der technischen Verwendung, die Bremsflüssigkeit als solche eingesetzt. Bekanntlich wird ein Wassergehalt von bis zu 5 Vol.-% oft erst nach mehrjährigem Gebrauch der Bremsflüssigkeit erreicht.

10

Beispiel 1

- A)
 42,00 % Triethylenglykol
 22,10 % Diethylenglykolmonomethylether
 35,00 % Triethylenglykolmono-n-butylether
- B)
 0,80 % Diisopropanolamin
 0,05 % Tolyltriazol
- C)
 0,05 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt worden ist.

25

| | |
|----------------------|-------------------------------|
| Siedepunkt | 235 °C |
| Naßsiedepunkt | 147 °C |
| Viskosität | 1 284 mm²/s |
| Zinnkorrosion | ±0 mg/cm² |

30

Herstellung des sauren Phosphorsäureestergemisches:
 33,3 g (0,45 mol) n-Butanol und 27,9 g (0,45 mol) Ethylenglykol wurden in einem 250-ml-Glasgefäß mit Rührvorrichtung unter Stickstoffatmosphäre gemischt. Anschließend wurden in das Gemisch im Verlauf von 30 min 63,9 g (0,225 mol) P₄O₁₀ eingetragen, wobei die Mischung mit einem Wasser-Eis-Gemisch gekühlt wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während des Eintragens von 22 auf 55 °C. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Gemisch innerhalb von einer Stunde auf 80 °C erwärmt und 1 Stunde lang bei 80 bis 85 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurden 125 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit mit einer Säurezahl bis zum zweiten Wendepunkt bei einem pH-Wert von 9,5 von 564 mg KOH/g erhalten.

40

Beispiel 2

- A)
 42,07 % Triethylenglykol
 6,60 % Triethylenglykolmonomethylether
 35,00 % Triethylenglykolmono-n-butylether
 15,00 % Triethylenglykoldimethylether
- B)
 1,10 % Tributylamin
 0,20 % Benztriazol
- C)
 0,03 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1

55

| | | |
|---|----------------------|--------------------------------|
| | Siedepunkt | 257 °C |
| | Naßsiedepunkt | 146 °C |
| 5 | Viskosität | 1 090 mm²/s |
| | Zinnkorrosion | -0,01 mg/cm² |

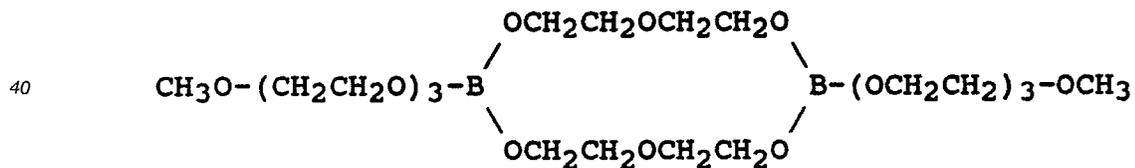
10 Beispiel 3

- A)
 34,59 % Tetraethylglykolmonomethylether
 61,40 % Borsäureester der Formel $[\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-B}$
- 15 B)
 3,90 % Butyldiethanolamin
 0,10 % Benztriazol
- C)
 0,01 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1
- 20

| | | |
|----|----------------------|--------------------------------|
| | Siedepunkt | 282 °C |
| | Naßsiedepunkt | 187 °C |
| 25 | Viskosität | 1 264 mm²/s |
| | Zinnkorrosion | -0,01 mg/cm² |

30 Beispiel 4

- A)
 61,40 % Tetraethylglykolmonomethylether
 35,50 % Borsäureester der Formel
- 35



- 45 B)
 3,00 % Diisopropanolamin
 0,05 % Tolyltriazol
- C)
 0,05 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1
- 50

| | | |
|----|----------------------|-------------------------------|
| | Siedepunkt | 270 °C |
| | Naßsiedepunkt | 174 °C |
| 55 | Viskosität | 1 768 mm²/s |
| | Zinnkorrosion | ±0 mg/cm² |

Beispiel 5

- A)
 35,30 % Tetraethylenglykolmonomethylether
 5 61,40 % Borsäureester wie im Beispiel 3
- B)
 3,20 % Diisopropanolamin
 0,05 % Tolyltriazol
- C)
 10 0,05 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt worden ist.

| | | |
|----|----------------------|-------------------------------|
| 15 | Siedepunkt | 284 °C |
| | Naßsiedepunkt | 186 °C |
| | Viskosität | 1 250 mm²/s |
| 20 | Zinnkorrosion | ±0 mg/cm² |

Herstellung des sauren Phosphorsäureestergemisches:

75 g (0,5 mol) Triethylenglykol und 30 g (0,5 mol) Isopropanol wurden in einem 250-ml-Glasgefäß mit
 25 Rührvorrichtung unter Stickstoffatmosphäre gemischt. Anschließend wurden in das Gemisch im Verlauf von
 30 min 71 g (0,25 mol) P₄O₁₀ eingetragen, wobei die Mischung mit einem Wasser-Eis-Gemisch gekühlt
 wurde. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg während des Eintragens von 22 auf 60 °C. Das
 Reaktionsgemisch wurde nun 2 Stunden lang bei 80 °C gehalten. Das auf Raumtemperatur abgekühlte
 Produkt war eine leicht braun gefärbte, viskose Flüssigkeit. Die Säurezahl des Produktes betrug bis zum
 zweiten Wendepunkt 482 mg KOH/g.

30

Beispiel 6

- A)
 59,00 % Tetraethylenglykolmonomethylether
 35 35,50 % Borsäureester wie im Beispiel 4
- B)
 5,40 % Octyldiethanolamin
 0,10 % Benztriazol
- C)
 40 0,03 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt worden ist.

| | | |
|----|----------------------|-------------------------------|
| 45 | Siedepunkt | 270 °C |
| | Naßsiedepunkt | 173 °C |
| | Viskosität | 1 760 mm²/s |
| 50 | Zinnkorrosion | ±0 mg/cm² |

Herstellung des sauren Phosphorsäureestergemisches:

Es wurde wie im Beispiel 5 vorgegangen, wobei jedoch 38 g (0,5 mol) Propandiol-1,3 und 23 g (0,5 mol)
 55 Ethanol mit 71 g (0,25 mol) P₄O₁₀ umgesetzt wurden. Es wurde eine leicht braun gefärbte, viskose
 Flüssigkeit mit einer Säurezahl bis zum zweiten Wendepunkt von 589 mg KOH/g erhalten.

Beispiel 7

- 5 A)
 17,99 % Triethylenglykolmonomethylether
 5,00 % Tetraethylenglykoldimethylether
 74,80 % Borsäureester wie im Beispiel 3
- B)
 2,10 % Diisopropanolamin
 0,10 % Tolyltriazol
- C)
 0,01 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1

10

| | |
|----------------------|-----------------------------|
| Siedepunkt | 275 °C |
| Naßsiedepunkt | 195 °C |
| Viskosität | 880 mm²/s |
| Zinnkorrosion | ±0 mg/cm² |

15

20 Vergleichsbeispiele 1 bis 7

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 7 wurden wiederholt, mit dem Unterschied, daß die Komponente C) nicht eingesetzt wurde [die Ergänzung der Bremsflüssigkeitsmischung auf 100 Gew.-% erfolgte mit Hilfe des ersten Vertreters der Komponente A)].

25 Diese Bremsflüssigkeiten hatten bezüglich Siedepunkt, Naßsiedepunkt und Viskosität bei -40 °C praktisch die gleichen Werte wie die erfindungsgemäßen Bremsflüssigkeiten, bezüglich Zinnkorrosion hingegen waren sie wesentlich schlechter; die Zinnkorrosionswerte lagen im Bereich von -0,12 bis -0,16 mg/cm².

30 Vergleichsbeispiel 8

- A)
 35,30 % Tetraethylenglykolmonomethylether
 61,40 % Borsäureester wie im Beispiel 3
- 35 B)
 3,20 % Diisopropanolamin
 0,05 % Tolyltriazol
- C)
 0,05 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt worden ist.

40

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| Siedepunkt | 285 °C |
| Naßsiedepunkt | 185 °C |
| Viskosität | 1 285 mm²/s |
| Zinnkorrosion | -0,10 mg/cm² |

45

50

Herstellung des sauren Phosphorsäureestergemisches:
 90 g (1,5 mol) Isopropanol wurden in einem 250-ml-Glasgefäß mit Rührvorrichtung unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Anschließend wurden portionsweise 71 g (0,25 mol) P₄O₁₀ eingetragen, wobei die Mischung durch Kühlung mit einem Wasser-Eis-Gemisch bei 22 bis 40 °C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nun 1 Stunde lang bei 80 °C gehalten. Es wurde eine wasserklare, viskose Flüssigkeit mit einer Säurezahl bis zum zweiten Wendepunkt von 490 mg KOH/g erhalten.

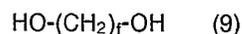
55

Patentansprüche

1. Gegen Metallkorrosion inhibierte Bremsflüssigkeit, bestehend im wesentlichen aus
 - A) mindestens einer Glykolverbindung als Hauptkomponente,
 - B) mindestens einem Inhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen und
 - 5 C) 0,005 bis 0,5 Gew.-%, Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der Bremsflüssigkeit, von einem Gemisch saurer Phosphorsäureester, das im wesentlichen aus Monophosphorsäureestern und Diphosphorsäureestern besteht und erhalten worden ist durch Umsetzung von einer Phosphor enthaltenden Verbindung mit einem einwertigen Alkohol und einem Polyol.
- 10 2. Bremsflüssigkeit nach Anspruch 1, wobei die Menge an der Komponente C) 0,01 bis 0,1 Gew.-% beträgt.
3. Bremsflüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente C) ein Gemisch saurer Phosphorsäureester ist, das erhalten worden ist durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch,
 - 15 bestehend aus einem einwertigen Alkohol und einem Alkanpolyol mit 2 bis 12 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid : einwertigem Alkohol : Alkanpolyol von 1 : 2 : 4/n', wobei n' die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, oder eines stöchiometrischen Überschusses der alkoholischen Komponenten, unter Mischen oder
 - 20 Kneten der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur von etwa 0 bis 120 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inerten Gases etwa 1 bis 6 Stunden lang.
4. Bremsflüssigkeit nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Komponente C) ein Gemisch saurer Phosphorsäureester ist, das erhalten worden ist durch Umsetzung von Phosphor-V-oxid mit einem Gemisch,
 - 25 bestehend aus einem einwertigen Alkohol der nachstehenden Formel 8



worin R¹⁵ H oder CH₃ ist, R¹⁶ ein Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen und e 0 bis 15 ist, und einem Alkanpolyol der nachstehenden Formel 9



worin f 2 bis 8 ist, oder der nachstehenden Formel 10



worin R¹⁷ H oder CH₃ ist und g 1 bis 10 ist, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Phosphor-V-oxid : einwertigem Alkohol : Alkanpolyol von 1 : 2 : 4/n', wobei n' die Anzahl der Hydroxylgruppen im Alkanpolyolmolekül bedeutet, oder eines stöchiometrischen Überschusses der alkoholischen Komponenten, unter Mischen oder Kneten der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur von etwa 0 bis 120 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit und in Gegenwart eines inerten Gases etwa 1 bis 6 Stunden lang.

5. Bremsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Komponente A) aus Glykolverbindungen besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolen, Glykolmonoalkylethern, Glykoldialkylethern, Glykolformalen, Glykolborsäureestern und Glykolmonoalkyletherborsäureestern, und die Komponente B) aus Inhibitoren besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylaminen, Cycloalkylaminen, Alkanolaminen, Monocarbonsäuren und deren Alkalimetallsalzen, Dicarbonsäuren und deren Alkalimetallsalzen, Alkalimetallsalzen der Kohlensäure, Phosphorsäure und Molybdänsäure, Triazolinen, Imidazolinen und der antioxidativen aromatischen Verbindungen.

6. Bremsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Komponente A) aus Glykolverbindungen besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glykolen der nachstehenden Formel 1

5



10

worin R¹ H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist und x 1 bis 8 ist, Glykolmonoalkylethern der nachstehenden Formel 2

15



20

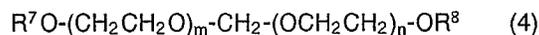
worin R² H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist, R³ C₁ bis C₄-Alkyl ist und y 1 bis 6 ist, Glykoldialkylethern der nachstehenden Formel 3

25



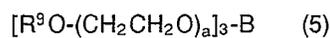
30

worin R⁴ H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist, R⁵ C₁ bis C₄-Alkyl, R⁶ C₁ bis C₄-Alkyl und z 1 bis 6 ist, Glykolformalen der nachstehenden Formel 4



35

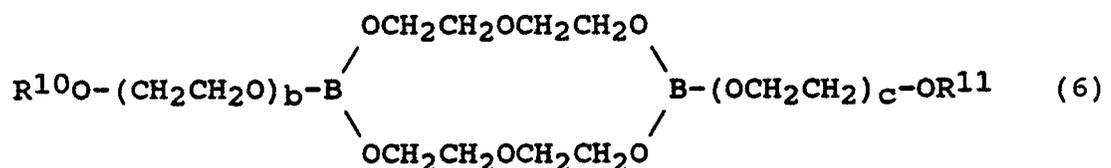
worin R⁷ C₁ bis C₄-Alkyl ist, R⁸ C₁ bis C₄-Alkyl, m 1 bis 4 und n 1 bis 4 ist, und aus Glykolborsäureestern der nachstehenden Formeln 5



40

worin R⁹ C₁ bis C₄-Alkyl ist und a 1 bis 6 ist, und Glykolmonoalkyletherborsäureestern der nachstehenden Formel 6

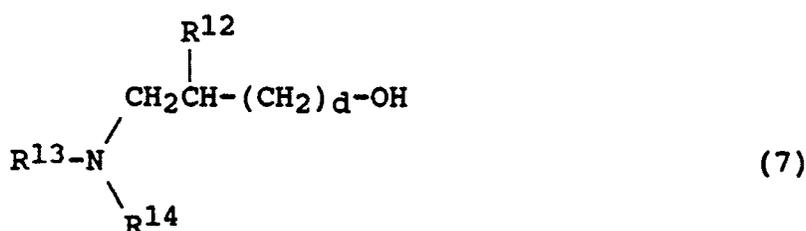
45



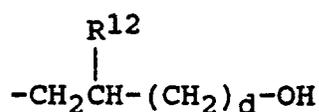
50

worin R¹⁰ C₁ bis C₄-Alkyl ist, R¹¹ C₁ bis C₄-Alkyl und b 1 bis 6 und c 1 bis 6 ist, und die Komponente B) aus Inhibitoren besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di- und Trialkylaminen mit 1 bis 18 C-Atomen in jeder Alkylgruppe, Alkanolaminen der nachstehenden Formel 7

55

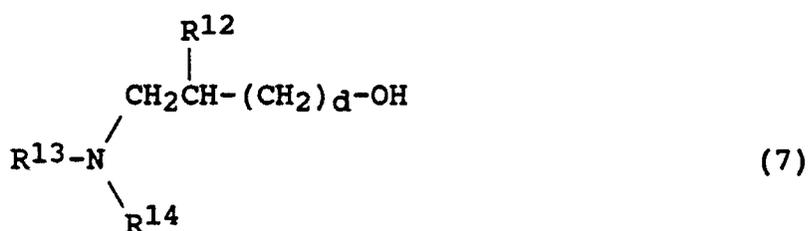


worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl oder ein Rest der nachstehenden Formel ist

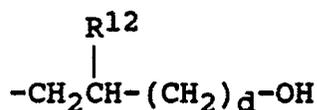


worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, C_5 bis C_{18} -Monocarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze, Dicarbonsäuren der Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_k\text{-COOH}$, worin k 4 bis 10 ist, Alkalimetallsalzen der Kohlensäure, Phosphorsäure und Molybdänsäure, und aus Triazolen, Imidazolen und antioxidativen aromatischen Verbindungen aus der Gruppe der Phenole, Bisphenole, Kresole, Chinoline und Naphthylamine.

7. Bremsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Komponente B) aus Inhibitoren besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di- und Trialkylaminen mit 1 bis 18 C-Atomen in jeder Alkylgruppe, Alkanolaminen der nachstehenden Formel 7



worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl oder ein Rest der nachstehenden Formel ist



worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, und aus Triazolen.

8. Bremsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Komponente B) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% vorliegt, Gewichtsprozent bezogen auf das Gewicht der Bremsflüssigkeit.

9. Bremsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Komponente B) aus Inhibitoren besteht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mono-, Di- und Trialkylaminen mit 1 bis 18 C-Atomen in jeder Alkylgruppe, Alkanolaminen der nachstehenden Formel 7



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| D,A | EP-A-0 028 674 (HOECHST) * Seite 3, Zeilen 16-34; Seite 4, Zeilen 10-34 * - - - | 1,3,4 | C 10 M 169/04 // (C 10 M 169/04 C 10 M 105:14 |
| A | GB-A-1 230 781 (CASTROL LTD) * Seite 1, Zeile 33 - Seite 2, Zeile 43 * - - - | 1,5-9 | C 10 M 105:78 C 10 M 107:34 C 10 M 107:52 |
| A | DE-A-2 926 269 (HOECHST) * Seite 4, Zeile 15 - Seite 6, Zeile 24 * - - - | 1,2,5-9 | C 10 M 125:10 C 10 M 125:24 C 10 M 129:10 |
| A | EP-A-0 028 789 (HOECHST) * Seite 5, Zeile 33 - Seite 8, Zeile 12; Seite 9, Zeilen 15-16 * & US-A-4 371 448 (W. KNOBLAUCH) (Kat. D) - - - | 1,2,5-9 | C 10 M 129:28 C 10 M 133:06 C 10 M 133:08 C 10 M 133:12 |
| A | FR-A-2 101 027 (SOCIETE NAPHTACHIMIE) - - - | | C 10 M 133:44 C 10 M 159:12) |
| A | EP-A-0 002 530 (BASF) - - - - - | | C 10 N 30:12 C 10 N 40:08 |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| | | | C 10 M |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort | | Abschlußdatum der Recherche | |
| Den Haag | | 15 Juli 91 | |
| | | Prüfer | |
| | | HILGENGA K.J. | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze | | E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |