

(19)



(11)

EP 4 582 524 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.07.2025 Patentblatt 2025/28

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10M 169/04 ^(2006.01) C10N 30/00 ^(2006.01)
C10N 30/02 ^(2006.01) C10N 40/08 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **24150269.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
(C-Sets verfügbar)
C10M 169/04; C10M 2207/046; C10M 2209/104;
C10M 2209/108; C10M 2215/042; C10M 2215/044;
C10M 2217/06; C10M 2227/0615; C10M 2229/003;
C10N 2030/00; C10N 2030/02; C10N 2030/76;
C10N 2040/08 (Forts.)

(22) Anmeldetag: **03.01.2024**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

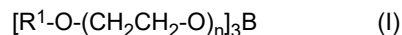
(71) Anmelder: **Clariant International Ltd**
4132 Muttenz (CH)

(72) Erfinder: **HOVELMANN, Felix**
84508 Burgkirchen (DE)

(74) Vertreter: **Clariant Produkte (Deutschland) GmbH**
Patent Management
Industriepark Höchst, G 860
65926 Frankfurt am Main (DE)

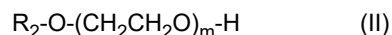
(54) **FUNKTIONSFLÜSSIGKEIT**

(57) Gegenstand der Erfindung ist eine Funktionsflüssigkeitszusammensetzung, enthaltend
(A) 74 - 94 Gew.-% eines Alkoxyglykol-Boratesters der Formel (I)



worin R¹ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe oder eine Mischung solcher Alkylgruppen darstellt, und n einen Wert von 2 bis 6 besitzt,

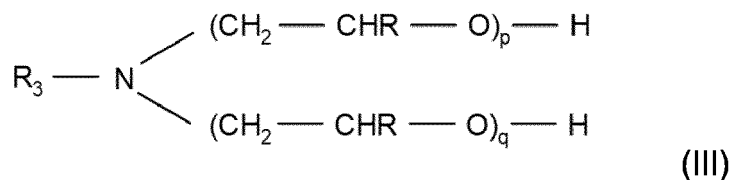
(B) von 3 bis 23 Gew.-% eines Alkoxyglykolethers nach Formel (II)



worin

R₂ H, ein C₁- bis C₄-Alkylrest oder eine Mischung solcher Alkylreste, und m eine Zahl von 2 bis 6 ist,

(C) von 2 bis 5 Gew.-%, eines Cycloalkylamin-Alkoxylats nach Formel (III)



worin

R₃ ein Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen,

R eine Methylgruppe oder H ist, und

p und q unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen 1 und 15 stehen,

(D) mindestens ein Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsinhibitoren, Alkalinitätsagenzien, Stabilisatoren, Entschäumern, Farbstoffen und Schmiermitteln.

EP 4 582 524 A1

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): (Forts.)

C-Sets

C10M 2209/104, C10M 2209/108

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Funktionsflüssigkeit, insbesondere Bremsflüssigkeit, basierend auf Glykolethern sowie deren Boratestern und einem Additivpaket welches Cycloalkylamin-Alkoxyate enthält. Die Funktionsflüssigkeit zeichnet sich durch eine kinematischen Niedrigtemperaturviskosität von weniger als 1500 Centistokes, bestimmt bei -40 °C, einen Gleichgewichts-Reflux-Siedepunkt (ERBP) von mindestens 270 °C und einen Nassgleichgewichts-Reflux-Siedepunkt (WERBP) von mindestens 190 °C gemäß FMVSS Nr. 116 aus. Die Funktionsflüssigkeit zeigt darüber hinaus eine geringe Fällungsneigung der Borat-Komponenten sowie ein gutes Geräuschverhalten.

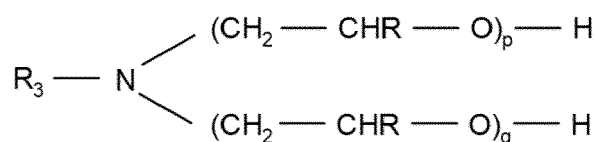
[0002] Zusammensetzungen von Funktionsflüssigkeiten auf der Basis von Glykolen und deren Boratester sind dem Fachmann gut bekannt. Um beispielsweise die Anforderungen von DOT 4- oder DOT 5.1-Bremsflüssigkeiten zu erfüllen, müssen diese, auf Boratester basierenden Zusammensetzungen, zahlreiche physikalische Eigenschaften und Leistungsanforderungen erfüllen, insbesondere in Bezug einen möglichst hohen Trockengleichgewichts-Reflux-Siedepunkt ("ERBP") und einen möglichst hohen Nassgleichgewichts-Reflux-Siedepunkt ("WERBP") sowie eine die maximale kinematische Niedrigtemperaturviskosität (z. B. bei -40 °C), gute Korrosionsbeständigkeit, Stabilität und Erfüllung anderer physikalischer Anforderungen wie pH-Wert, Reservealkalität und Gummiquellen.

[0003] Während ein hoher Gewichtsanteil an Boratester in Bremsflüssigkeitszusammensetzungen vorteilhaft ist um die Kriterien DOT 4 und DOT 5.1 gemäß den Federal Motor Vehicle Safety Standards (FMVSS) Nr. 116 zu erfüllen, insbesondere einen sehr hohen Nasssiedepunkt (WERBP). Federal Motor Vehicle Safety Standards (FMVSS) Nr. 116 bezieht sich auf 49 CFR § 571.116 in der Ausgabe 10-1-2016 und wird in dieser Spezifikation als FMVSS bezeichnet.

Trotz der vorteilhaften Eigenschaften ist der Gehalt an Bor bzw. Boratester in den Bremsflüssigkeiten mit einem gewissen Risiko der Gelbildung oder -ausfällung, aufgrund der Salzbildung des anorganischen Charakters von Borsalzen verbunden, insbesondere bei Alterung der Bremsflüssigkeiten. Infolgedessen können Partikel in der Bremsflüssigkeit auftreten und ihre Leistung in kritischen Situationen einschränken.

[0004] US-5750407 lehrt ein Verfahren zur Prüfung von hydraulischen Flüssigkeiten. Dabei wird ein Wassergehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die hydraulische Flüssigkeit, eingestellt und dann die wasserhaltige Flüssigkeit mit mindestens 1 Vol.-Teil Tetrahydrofuran oder Monoethylenglykoldimethylether, pro Volumenteil wasserhaltige Flüssigkeit vermischt, worauf die Bildung oder Nichtbildung eines Niederschlages festgestellt wird. Die Beispiele in US-5750407 zeigen, dass die Kombination aus niedermolekularen, sekundären Aminen und einem hohen Anteil an Boratester die Fällungsneigung zeigen. Fettaminethoxyate, wie beispielsweise Caprylamin + 2 EO, zeigen hingegen eine ausreichende Stabilität in diesem Fällungstest, auch bei einem hohen Gewichtsanteil Boratester.

[0005] EP-0617116A1 beschreibt eine Hydraulikflüssigkeitszusammensetzung mit einem hohen Siedepunkt, insbesondere einem hohen Gleichgewichtsrückflusssiedepunkt (ERBP) von über 300 °C und einer Viskosität von maximal 1400 cSt bei -40 °C. Die Zusammensetzung enthält als Additiv mindestens ein Etheramin mit einem Molekulargewicht zwischen 120 und 300 der Formel



wobei

R₃ ein linearer oder verzweigter Rest mit mindestens einer Etherverbindung ist und keine freie OH-Gruppe enthält,

R ein Methylrest oder ein Wasserstoffatom,

p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

q eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

[0006] EP-2850163 beschreibt eine niedrigviskose Funktionsflüssigkeitszusammensetzung oder Bremsflüssigkeit, die einen Trockengleichgewichts-Reflux-Siedepunkt (ERBP) von mindestens 260 °C und/oder einen Nassgleichgewichts-Reflux-Siedepunkt (WERBP) von mindestens 180 °C aufweist, umfassend

(A) von 15 bis 90 % Alkoxyglykolboratester [R₁-O-(CH₂CH₂-O)_n]₃B,

wobei R₁ ein C₁- bis C₈-Alkylrest ist und n einen Wert von 2 bis 6,10

(B) von 5 bis 80 % Alkoxyglykol Komponenten R₂-O-(CH₂CH₂-O)_m-H, wobei R₂ ein C₁- bis C₈-Alkylrest ist und m einen Wert von 2 bis 6 aufweist,

(C) von 0,1 bis 10% einer Additivpackung umfassend Additive mit korrosionshemmender Wirkung, wobei mindestens einer der in der Additivpackung enthaltenen Additive aus Alkylaminethoxyaten ausgewählt ist.

[0007] EP-3055391 lehrt eine Funktionsflüssigkeitszusammensetzung, die als Bremsflüssigkeit nützlich ist, bestehend aus 0 bis 94,99 Gew.-% Alkoxyglykolen von Boratestern, von 5 bis 99,99 Gew.-% Alkoxyglykolen, von 0,01 bis 5 Gew.-% Alkoxyate gesättigter oder ungesättigter hydroxysubstituierter Fettsäuren wie Ricinolsäure oder deren Ester, wobei die auf der Fettsäure-Seitenkette befindliche Hydroxylgruppe durch mindestens eine Oxyalkyleneinheit verethert ist, und von 0 bis 10 Gew.-% einer Additivpackung, die Additive mit korrosionshemmender Wirkung enthält.

[0008] US2019/0161700 lehrt den Zusatz von 0.05 bis 5.0 Gew.-% eines Polyetheramins mit einem Molekulargewicht von 600 bis 2000 g/mol als Additiv zur Geräuschunterdrückung in Bremsflüssigkeiten. Das Polyetheramin wird dabei zusätzlich zu konventionellen Alkanolaminen, Alkylaminen oder Cycloalkylaminen eingesetzt.

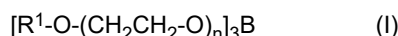
[0009] EP-3358336 beschreibt ein Verfahren zur Bewertung eines Geräuschverhaltens eines Fluids, wobei ein Gegenkörper relativ zu einem Grundkörper bewegt wird, während sich das Fluid zwischen dem Gegenkörper und dem Grundkörper befindet, während der Bewegung eine Reibungskraft (RK) und/oder ein Reibwert (RW) zwischen dem Gegenkörper und dem Grundkörper in Abhängigkeit von einer Positionierung des Gegenkörpers relativ zu dem Grundkörper aufgenommen wird; aus der Reibungskraft (RK) eine Reibungskraftschwankung (RKS) und/oder aus dem Reibwert (RW) eine Reibwertschwankung (RWS) bestimmt wird; und aus der Reibungskraftschwankung (RKS) und/oder aus der Reibwertschwankung (RWS) ein Schwankungsmittelwert (SM) berechnet wird. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Bewertung eines Geräuschverhaltens eines Fluids.

[0010] Ein hoher Nasssiedepunkt in Bremsflüssigkeiten erfordert die Verwendung größerer Mengen an Borsäureester (Boratester). Bei einem hohen Gewichtsanteil an Boratester kann es jedoch während der Anwendungsphase zu einer Ausfällung von Boraten kommen, wie es in US-5750407 beschrieben ist. Während geeignete Formulierungen dafür bekannt sind, das Boratsalz-Fällungsrisiko zu vermeiden, hauptsächlich durch die Verwendung von linearen Alkylaminethoxylaten, werden andere Parameter wie Schmiereigenschaften und Geräuschverhalten negativ beeinflusst. Es gibt bisher keine technische Lösung, um einen überlegenen Nasssiedepunkt (größer als 190 °C) mit hohem Gew.-% Boratester und überlegener Schmierung zu erzielen.

[0011] Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde eine Zusammensetzung einer Funktionsflüssigkeit gefunden, die einen Nasssiedepunkt (WERBP) oberhalb von 190 °C und bei gleichzeitig guten Geräuscheigenschaften und einem geringen Risiko für Boratsalz-Ausfällungen aufweist. Die erfindungsgemäße Funktionsflüssigkeit weist außerdem einen hohen Trockensiedepunkt (ERBP), eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, eine hohe Stabilität und die Erfüllung anderer physikalischer Eigenschaftsanforderungen wie pH-Wert, Reservealkalinität und Gummischwellung auf.

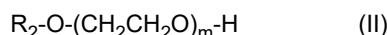
[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft Funktionsflüssigkeitszusammensetzungen, enthaltend

(A) 74 - 94 Gew.-% eines Alkoxyglykol-Boratesters der Formel (I)



worin R^1 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine Mischung solcher Alkylgruppen darstellt, und n einen Wert von 2 bis 6 besitzt,

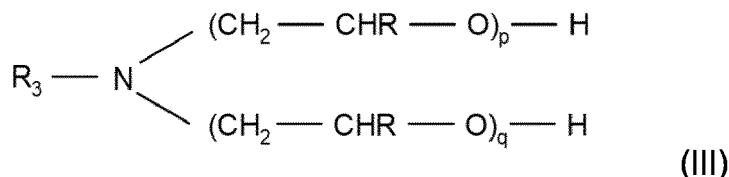
(B) von 3 bis 23 Gew.-% eines Alkoxyglykolethers nach Formel (II)



worin

R_2 H, ein C_1 - bis C_4 -Alkylrest oder eine Mischung solcher Alkylreste, und m eine Zahl von 2 bis 6 ist,

(C) von 2 bis 5 Gew.-%, eines Cycloalkylamin-Alkoxyats nach Formel (III)



worin

R_3 ein Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen,

Reine Methylgruppe oder H ist, und

p und q unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen 1 und 15 stehen,

(D) mindestens ein Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsinhibitoren, Alkalinitätsagenzien, Stabilisatoren, Entschäumern, Farbstoffen und Schmiermitteln.

[0013] Die erfindungsgemäße Funktionsflüssigkeitszusammensetzung wird im folgenden auch kurz als Funktionsflüssigkeit bezeichnet.

[0014] Die vorliegende Erfindung umfasst in einem zweiten Aspekt die Verwendung der Funktionsflüssigkeit des ersten Aspekts als Bremsflüssigkeit in Bremssystemen.

[0015] In einem dritten Aspekt umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur hydraulischen Bremskraftübertragung innerhalb eines automobilen hydraulischen Bremssystems, indem das automobiler hydraulische Bremssystem mit der Funktionsflüssigkeit aus dem ersten Aspekt befüllt wird.

[0016] Komponente (A) der erfindungsgemäßen Funktionsflüssigkeit nach Formel (I) umfasst Spezies mit einem Ethoxylierungsgrad von $n = 2$ bis $n = 6$, vorzugsweise von $n = 2$ bis $n = 4$, stärker bevorzugt von $n = 3$ bis $n = 4$ und sehr bevorzugt $n = 3$. Der Rest R^1 ist ein C_1 - bis C_4 -Alkylrest. R^1 ist vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, besonders bevorzugt n-Butyl oder Methyl und insbesondere Methyl. Komponente (A) kann hinsichtlich des Ethoxylierungsgrades und/oder des Restes R^1 eine einzelne Spezies, oder ein Gemisch verschiedener Spezies sein.

[0017] Komponente (A) ist ein Borsäureester. Borsäureester und ihre Herstellungsverfahren sind weithin bekannt. Borsäureester als Bestandteil der Funktionsflüssigkeit der vorliegenden Erfindung, können durch Umsetzung von Borsäure mit geeigneten Ethoxyglykolen hergestellt werden. Das Ethoxyglykol kann dabei eine einzelne Verbindung, oder eine Mischung verschiedener Ethoxyglykole sein. Vorzugsweise ist dieses Ethoxyglykol identisch mit Komponente (B).

[0018] Typischerweise handelt es sich bei solchen Ethoxyglykolen um Gemische verschiedener Spezies, die sich im Ethoxylierungsgrad und/oder im Rest R^1 unterscheiden. Bevorzugt unterscheiden sich die Ethoxyglykole in ihrem mittleren Ethoxylierungsgrad, was zu einer Verteilung der Zahl m führt. Wenn das Ethoxyglykol identisch mit Komponente (B) ist, so gilt dies auch für n .

[0019] Beispiele geeigneter Borsäureester schließen solche ein, die Methyltriethylenglykolborsäureester enthalten, welcher auch als Tris-[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl]orthoborat bekannt ist.

[0020] Weitere geeignete Borsäureester umfassen diejenigen, die Methyltetraethylenglykolborsäureester, Methyl-diethylenglykolborsäureester, Ethyltetraethylenglykolborsäureester, Ethyldiethylenglykolborsäureester, n-Butyltetraethylenglykolborsäureester, n-Butyldiethylenglykolborsäureester und Mischungen davon enthalten.

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst die Komponente (A) mindestens einen Alkoxyglykolboratester der allgemeinen Formel (I), wobei der Ethoxylierungsgrad einen Wert von $n = 3$ hat, und R^1 ein Methylrest ist.

[0022] Komponente (B) der erfindungsgemäßen Funktionsflüssigkeit umfasst Spezies mit einem Ethoxylierungsgrad von $m = 2$ bis $m = 6$, vorzugsweise von $m = 2$ bis $m = 4$, stärker bevorzugt von $m = 3$ bis $m = 4$ und besonders bevorzugt $m = 3$.

[0023] Der Rest R_2 ist ein C_1 - bis C_4 -Alkylrest. R_2 ist vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, besonders bevorzugt n-Butyl oder Methyl und insbesondere Methyl.

[0024] Komponente (B) kann hinsichtlich des Ethoxylierungsgrades und/oder des Restes R_2 eine einzelne Spezies oder ein Gemisch verschiedener Spezies sein.

[0025] Beispiele geeigneter Alkoxyglykolether für Komponente (B) der vorliegenden Erfindung umfassen Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, Hexaethylenglykol, Methyl diglykol, Methyl triglykol, Methyl tetraglykol, Methyl pentaglykol, Methyl hexaglykol, Ethyl diglykol, Ethyl triglykol, Ethyl tetraglykol, Ethyl pentaglykol, Ethyl hexaglykol, n-Propyl diglykol, n-Propyl triglykol, n-Propyl tetraglykol, n-Propyl pentaglykol, n-Propyl hexaglykol, n-Butyl diglykol, n-Butyl triglykol, n-Butyl tetraglykol, n-Butyl pentaglykol, n-Butyl hexaglykol und Mischungen davon. Die Glykolgruppe ist eine Ethylenglykolgruppe.

[0026] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst Komponente (B) eine Mischung von Glykolethern der allgemeinen Formel (II), die ausschließlich oder überwiegend Spezies mit $m = 3$ und/oder 4 umfasst. Überwiegend soll bedeuten, dass mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-% der Komponente (B) Spezies mit $m = 3$ und/oder 4 umfasst. Eine besonders bevorzugte Mischung solcher Glykolether, die Komponente (B) bilden ist eine Mischung, die ausschließlich oder überwiegend aus Diethylenglykol, Methyl triglykol und n-Butyl triglykol besteht.

[0027] Komponente (C) der Funktionsflüssigkeitszusammensetzung umfasst eine oder mehrere Spezies von Cycloalkylaminalkoxylaten, wobei R_3 ein Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen und R eine Methylgruppe oder H ist. p und q sind jeweils eine Zahl zwischen 1 und 15.

[0028] Das Cycloalkylaminalkoxylat ist bevorzugt ein primäres, gesättigtes Cyclohexylamin, welches mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxyliert wurde. Das Cyclohexylaminalkoxylat als Bestandteil von Komponente (D) der Funktionsflüssigkeitszusammensetzung kann hinsichtlich des Alkoxylierungsgrades, der Art des Alkylenoxids und der Ringgröße von R_3 eine einzelne Spezies oder ein Gemisch verschiedener Spezies sein.

[0029] Bevorzugt liegt das Cyclohexylaminalkoxylat mit zwei Oxyalkylenketten, d.h. als tertiäres Amin vor, das am

Aminstickstoff zweifach alkoxyliert ist. Primäre und sekundäre Cycloalkylamin-Derivate mit einer oder keiner Oxyalkylenkette sind bevorzugt zu weniger als 10 Gew.-%, besonders zu weniger als 3 Gew.-% enthalten. Die prozentuale Angabe bezieht sich auf das Gesamtgewicht aller Cycloalkylamin-Derivate mit keiner, einer und zwei Oxyalkylenketten.

[0030] Der Alkoxyierungsgrad beträgt in der Regel 2 bis 15 Alkylenoxid-Einheiten pro Cycloalkylamin. Der genannte Alkoxyierungsgrad ist ein statistischer Wert, d. h. die Alkylaminethoxylate sind normalerweise als Speziesgemische (Homologe) mit unterschiedlicher Anzahl von Alkoxy-Einheiten anzusehen. Bevorzugte Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Alkylenoxidgruppen p und q können identische oder unterschiedliche Reste R tragen (Ethylenoxid und Propylenoxid). Sie können statistisch verteilt sein oder als definierte Blöcke vorliegen.

[0031] Die Herstellung von Cycloalkylaminalkoxylaten ist literaturbekannt. Bevorzugt werden zunächst 2 Äquivalente Alkylenoxid pro Amin bei erhöhter Temperatur umgesetzt, sodass nahezu vollständig tertiäre Amine entstehen und keine statistische Produktverteilung vorliegt. In einem weiteren Schritt werden diese Cycloalkylamin-Derivate mit 2 Alkylenoxideinheiten mit alkalischen Katalysatoren (z.B. NaOH, NaOMe, KOH, KOMe) nach literaturbekannten Verfahren mit weiterem Alkylenoxid zu einem Produkt mit statistischer Homologenverteilung unterschiedlicher Kettenlängen umgesetzt. Die verwendeten Katalysatoren können in der Komponente (C) verbleiben oder durch literaturbekannte Verfahren entfernt werden. Vorzugsweise werden Spezies der Komponente (C) eingesetzt, bei denen der Katalysator entfernt wurde, sodass der Gewichtsanteil an Alkalimetall, bezogen auf die Komponente (C), weniger als 0.1 Gew.-% beträgt.

[0032] Bevorzugte Cycloalkylaminalkoxylate sind Cyclohexylamin mit 2 EO Einheiten, Cyclohexylamin mit 5 EO Einheiten, sowie Cyclohexylamin mit 2 EO und 3 PO Einheiten, sowie Mischungen daraus, wobei die Anzahl der Alkoxylenoxideinheiten die Summe von p und q darstellt. Es ist bevorzugt, dass die Cycloalkylaminalkoxylate als tertiäre Amine vorliegen.

[0033] Komponente (D) ist ein Additiv, das erforderlich ist, um der Funktionsflüssigkeit bestimmte Eigenschaften für die Einhaltung von Spezifikationen zu verleihen, die für Bremsflüssigkeiten gemäß den aktuellen Normen und Standards FMVSS, SAE J 1703 und ISO 4925 zu erfüllen sind. Die Gesamtmenge aller Komponenten (D) im Fluid bemisst sich daran, welche Eigenschaften erzielt werden sollen und beträgt beispielsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, speziell 0.2 bis 3 Gew.-%.

[0034] Komponente (D) umfasst ein oder mehrere Additive, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsinhibitoren, Aminen als Reservealkalinitätsmitteln, stabilisierenden Antioxidantien, Entschäumern, Schmiermitteln und Farbstoffen.

[0035] Komponente (D) kann zusätzlich zur Komponente (C) ein Amin oder Gemische von Aminen als Alkalinitätsmittel umfassen. Diese Amine unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung von der Komponente (C). Beispiele nützlicher Amine sind aliphatische Amine, insbesondere Alkylamine, Alkanolamine, Alkylaminethoxylate und deren Mischungen. Bevorzugte Alkylamine sind Mono- und Di-(C₄- bis C₂₀-Alkyl)amine. Beispiele für geeignete Alkylamine sind n-Butylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Isononyllamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, Oleylamin, dn-Propylamin, Di-Isopropylamin, Di-n-Butylamin, Tri-n-Butylamin, Dinamylamin und Salze solcher Amine. Beispiele für geeignete Alkanolamine sind Mono-, Di- und Trimethanolamin, Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tri-n-propanolamin und Mono-, Di- und Triisopropanolamin. Beispiele für geeignete Alkylaminethoxylate sind solche linearen oder verzweigten Alkylaminethoxylate, die 1,5 bis 5 EO-Einheiten und eine Alkylkette mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen tragen.

[0036] Komponente (D) der erfindungsgemäßen Funktionsflüssigkeit kann neben einer Aminkomponente mindestens ein Additiv mit Korrosionshemmwirkung umfassen, obwohl die Amine und Aminalkoxylate selbst Korrosionsschutzwirkung aufweisen. Zu den üblichen Additiven mit korrosionshemmenden Eigenschaften gehören Fettsäuren wie Laurin-, Palmitin-, Stearin- oder Ölsäure; Ester von Phosphonsäure oder Phosphorsäure mit aliphatischen Alkoholen oder aliphatischen Alkoholethoxylaten; wie Ethylphosphat, Dimethylphosphat, Isopropylphosphat, n-Butylphosphat, 2-Ethylhexylphosphat, Triphenylphosphit und Diisopropylphosphit; Alkenylbernsteinsäurederivate, heterocyclische stickstoffhaltige organische Verbindungen wie Benzotriazol, Tolyltriazol, 1,2,4-Triazol, Benzoimidazol, Purin, Adenin und Derivate solcher heterocyclischen organischen Verbindungen. Natürlich können Mischungen der oben genannten Additive mit korrosionshemmender Wirkung verwendet werden.

[0037] Entschäumer können ausgewählt werden aus Gruppen von Entschäumern auf Ölbasis, wie natürliche Öle, Glyceride, Wachse, pulverisiertes Siliciumdioxid, Alkoxylate wie EO/PO-Blockcopolymere, Silikon-basierte Entschäumer, vorzugsweise modifizierte Polyether- oder Silikonderivate und Mischungen davon.

[0038] Die Flüssigkeit kann einen oder mehrere Schmierstoffe enthalten.. Geeignete Schmierstoffe sind beispielsweise alkylenoxidhaltige Polymere, die gegebenenfalls mit einer C₁- bis C₄-Alkylgruppe substituiert sind, Triglyceride, Rizinusöl, Ricinolsäure und Ethoxylate von Rizinusöl oder Ricinolsäure und Mischungen davon. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Schmierstoffe Homopolymere von Propylenoxid, Copolymere von Propylenoxid mit Ethylenoxid und/oder Butylenoxid, Mono C₁ bis C₄ alkylsubstituierte Homopolymere von Propylenoxid, Mono C₁ bis C₄ Alkylsubstituierte Copolymere von Propylenoxid mit Ethylenoxid und/oder Butylenoxid, Triglyceride, Rizinusöl, Ricinolsäure und Ethoxylate von Rizinusöl oder Ricinolsäure und Mischungen davon. Bei solchen Ethoxylaten werden 1 bis 50 Ethoxyeinheiten bevorzugt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die alkylenoxidhaltigen Polymere, die gegebenenfalls mit einer C₁- bis C₄-Alkylgruppe substituiert sind, ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von

150 bis 3000 g/mol auf.

[0039] Geeignete Alterungsschutzmittel oder Antioxidantien sind phenolische Stabilisatoren wie Bisphenole (z. B. Bisphenol A oder Bisphenol M), Butylhydroxytoluol, Methoxyphenole, butyliertes Hydroxyanisol, Hydrochinonderivate; sterisch gehinderte Amine wie benzyliertes, alkyliertes oder styroliertes Diphenylamin, styroliertes Phenylamin, substituierte Piperidinderivate, Phenothiazinderivate oder Chinolinderivate und Mischungen davon. Im Allgemeinen können alle literaturbekannten Glykol-Stabilisatoren verwendet werden.

[0040] Die Funktionsflüssigkeit der vorliegenden Erfindung zeigt ein überlegenes Verhalten bezüglich ERBP und WERBP. Sie weist einen ERBP von mindestens 275 °C, bevorzugt von mindestens 280 °C und einen WERBP von mindestens 190 °C, bevorzugt mindestens 195 °C auf.

[0041] Die Funktionsflüssigkeit zeigt eine überlegene Stabilität im THF-Fällungstest (US-5750407) bei gleichzeitig hervorragendem geräuscharmem Verhalten, getestet nach dem Verfahren beschrieben in EP-3358336 sowie einen pH Wert im Bereich von 7 bis 10.

[0042] Die funktionelle Fluidzusammensetzung der vorliegenden Erfindung weist ferner eine kinematische Niedrigtemperaturviskosität von weniger als 1500 Centistokes ("cSt") ($= \text{mm}^2/\text{s}$), bevorzugt von weniger als 1400 cSt auf, bestimmt bei einer Temperatur von -40 °C. Die Analysemethoden für ERBP, WERBP und Niedrigtemperaturviskosität sind im FMVSS 116 beschrieben, auf welchen Bezug genommen wird.

[0043] Neben dem überlegenen Verhalten bezüglich ERBP- und WERBP weist die erfindungsgemäße Funktionsflüssigkeitszusammensetzung einen guten Korrosionsschutz, eine gute Wasserverträglichkeit, einen pH-Wert zwischen 7 und 10, eine gute Stabilität gegenüber niedrigen und hohen Temperaturen, eine gute Oxidationsstabilität, eine gute chemische Stabilität, ein gutes Verhalten gegenüber Gummi und Elastomeren und eine geringe Schaumbildung auf.

Beschreibung des THF Tests

[0044] Zur Bestimmung der Fällungsneigung der Funktionsflüssigkeiten werden Proben der zu untersuchenden Flüssigkeiten mit 8 und 12 Gew.-% Wasser versetzt. 10 mL dieser Lösungen werden in jeweils ein 100 mL Reagenzglas, mit je 40 mL THF versetzt und nach Aufsetzen von Gummistopfen durch mehrfaches Invertieren gemischt. Die Reagenzgläser werden in einem Gestell senkrecht gelagert und das Aussehen nach drei Tagen Lagerung bei Raumtemperatur bewertet, wobei zwischen einer positiven Bewertung (klare Lösung) und einer negativen Bewertung (Ausbildung von Trübung, Niederschlag oder Sediment, NS) unterschieden wird.

Bewertung des Geräuschverhaltens

[0045] Die Bewertung des Geräuschverhaltens erfolgt nach dem Verfahren beschrieben in EP-3358336, wobei der Grundkörper eine Edelstahloberfläche und der Gegenkörper ein Abschnitt EPDM-Schnurr mit der Härte 70 IRDH darstellt. Die Kombination von Stahl und EPDM stellt eine relevante Materialkombination in Hydraulikkomponente da, wenn beispielsweise ein Dichtungsmaterial aus EPDM auf einer Stahloberfläche bewegt wird. Das EPDM wird mit einer Frequenz von 0.5 bis 2 Hz über den Gegenkörper bewegt, und die Normalkraft zwischen 15 und 25 N variiert. Während der Bewegung wird das Geräuschverhalten über ein Mikrofon aufgezeichnet und der Hintergrundsignal der Umgebung abgezogen. Die Geräuschintensität wird in dB (Dezibel) oberhalb des Hintergrundgeräuschs angegeben und ist somit nicht als absolute Geräuschintensität zu verstehen. Der Geräuscheindruck wird zusätzlich qualitativ unterschieden: leise = es wird kein zusätzliches Geräusch zum Hintergrund wahrgenommen, leicht auffällig = es tritt ein geringes, jedoch wahrnehmbares Geräusch auf, auffällig = es treten deutlich wahrnehmbare Geräusche auf.

[0046] Der Stand der Technik lehrt verschiedene Aminalkoxylate als geeignete Additive für Bremsflüssigkeiten.

[0047] So können lineare Alkylaminethoxylate das Risiko für Boratausfällungen analog der Testprozedur in US-5750407 (der sogenannte THF Test) reduzieren. Jedoch führt die Verwendung linearer Alkylaminethoxylate zu negativen Eigenschaften im Schmierverhalten zwischen EPDM und Stahl und damit zu Geräuscentwicklung. Auch lineare Alkylaminpropoxylate zeigen ein nachteilige Geräuschverhalten in diesem Test. Zusätzlich ist bei den Umsetzungsprodukten von Alkylaminen mit PO ein geringere Alkalität zu beobachten, sodass der pH Wert der Funktionsflüssigkeiten auch bei einer Einsatzmenge von 4 Gew.-% unterhalb von 7 liegt - wodurch eine verminderte Korrosionsschutzwirkung besteht.

[0048] Niedermolekulare Amine, wie z.B. Diisopropanolamin und Dibutylethanolamin zeigen eine verstärkte Fällungsneigung im THF Test.

Beispiele

[0049] Tabelle 1 zeigt Funktionsflüssigkeiten und deren Eigenschaften. Die Zahlen sind in Gew.-% angegeben, sofern nicht anders angegeben.

EP 4 582 524 A1

Tabelle 1

	Zusammensetzung	Vgl-1 (■)	Vgl-2 (■)	Vgl-3 (■)	Vgl-4 (■)	Vgl-5 (■)	Vgl-6 (■)	Vgl-7 (■)	Vgl-8 (■)	Ex-1 (♦)	Ex-2 (♦)	Ex-3 (♦)	Ex-4 (♦)
5	Basisfluid ¹	95	95	95	95	95	95	96	97	95	95	95	95
	Diethylenglykol	2	2	3	1.8	1.6	1	1	2	1	1.5	1	1
	Castorölethoxylat (20 EO)			0.2		0.2							
	Me-EO/PO Ether- monoamin, 2000 g/mol						3						
	Diisopropanolamin	3		1	1.8	1.8	1						
10	Octylamin + 2 EO		3	0.8	1.4	1.4							
	Octylamin + 2 PO						4						
	Oleylamin + 5 EO							3					
	Cyclohexylamin + 2 EO										1	1	1
	Cyclohexylamin + 5 EO									4	2.5	3	
	Cyclohexylamin + 2 EO + 3 PO												3
15	Analytische Daten												
	Aussehen bei 20 °C	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
	pH Wert (SAE)	7.3	7.4	6.7*	7.2	7.2	6.8*	6.5	7.2	7.2	7.3	7.4	7.3
	Aussehen bei -40 °C	klar	klar	klar	klar	klar	Trüb*	klar	Trüb*	klar	klar	klar	klar
20	Viskosität bei -40 °C [cSt]	1260	1162	1230	1221	1230	Nb*	1153	Nb*	1480	1390	1458	1366
	ERBP [°C]	293	296	295	295	296	300	297	296	296	297	297	297

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

WERBP [°C]	202	201	198	200	203	189	202	203	202	203	204	203
THF-Fällungstest												
Aussehen mit 8% Wasser	NS*	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
Aussehen mit 12% Wasser	NS*	klar	klar	NS*	NS*	klar	klar	klar	klar	klar	klar	klar
Geräusch (dB Spitze über Hintergrundgeräusch)												
15 N, 1 Hz	28	43	34	40	33	21	40	36	19	21	25	40
20 N, 1 Hz	29	43	38	43	34	21	41	36	21	24	26	43
25 N 0.5 Hz	23	42	37	41	33	20	43	37	20	24	25	41
25 N 1 Hz	29	41	30	37	30	27	48	55	29	30	30	37
25 N 2 Hz	25	30	27	27	24	26	25	42	23	23	27	27
Geräuschbewertung	leise	auffällig *	leicht auffällig *	auffällig *	leicht auffällig *	leise	auffällig *	auffällig *	leise	leise	leise	leise

(♦) = erfindungsgemäße Beispiele (■) = nicht erfindungsgemäße Beispiele, nb = nicht bestimmbare Viskosität, da Produkt bei Messtemperatur trüb, NS = Niederschlagsbildung. * = Markierung für Nicht-Erfüllung der Aufgabenstellung.

¹Die 95 Gew.-% der Basisflüssigkeit setzen sich folgendermaßen zusammen: 85.0 Gew.-% Methyltriglykolboratester (Komponente A), 9.0 Gew.-% Triethylenglykolmonomethylether und 0.64 Gew.-% Diethylenglykol (Komponente B) sowie ein 0.36 Gew.-% eines Additivpaket bestehend aus Korrosionsschutzmittel, Stabilisator, Entschäumer und Farbstoff (Komponente D).

[0050] Vgl-1 erfüllt die Anforderungen an den pH Wert, die Viskosität bei -40 °C und zeigt ein geräuscharmes Verhalten.

Jedoch bildet sich ein Niederschlag im Fällungstest mit Wasser und THF, welches auf die Tendenz zur Niederschlagsbildung von Diisopropanolamin und einem hohen Gewichtsanteil Boratester zurückzuführen ist, die bereits in US-5750407 beschrieben wurde.

[0051] Die Fällungsneigung wird, wie ebenfalls in US-5750407 beschrieben, durch die Verwendung von Oktylamin + 2 EO vermieden (Vgl-2), jedoch zeigt sich diese Kombination als auffällig im Geräuschverhalten.

[0052] Auch die Kombination beider Amine, Diisopropanolamin und Oktylamin + 2 EO (Vgl-3), zeigt eine Niederschlagsbildung im THF Fällungstest, sobald ausreichende Mengen Amin eingesetzt werden, um einen pH Wert größer 7 zu erzielen (Siehe Beispiele Vgl-3, Vgl-4 und Vgl-5). Zusätzlich zeigt die kombinierte Verwendung von Diisopropanolamin und Oktylamin + 2 EO ein auffälliges Geräuschverhalten, welche durch Zusatz von Schmiermitteln wie Castorölethoxylat nur eine geringfügige Verbesserung erfährt.

[0053] Die Zugabe von literaturbekannten "Noise Reducern" in Form von Polyethermonoaminen (siehe auch US2019/0161700, Vgl-6) führt zu einer deutlichen Verbesserung des Geräuschverhalten, sind jedoch bei einem hohen Gewichtsanteil Boratester durch einen zu niedrigen pH Wert gekennzeichnet und ergeben keine klaren, homogenen Fluide bei tiefer Temperatur.

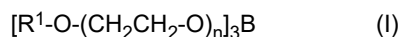
[0054] Auch andere Alkylamin-Alkoxylatderivate mit längerer Kohlenstoffkette oder Propylenoxid-Einheiten anstatt Ethylenoxid zeigen ein auffälliges Geräuschverhalten (Vgl-7 und Vgl-8) sowie teilweise unzureichenden pH Wert bzw. Trübung bei - 40 °C.

[0055] Die erfindungsgemäßen Beispiele können durch die Verwendung von Cycloalkylaminalkoxylaten alle Anforderungen an die Funktionsflüssigkeiten erfüllen. Der Einsatz von ausreichenden Mengen, um trotz des hohen Boratesteranteils einen pH Wert größer 7 zu erzielen, zeigt keinen Niederschlag im THF Fällungstest und ergibt klare Flüssigkeiten der gewünschten Viskosität bei - 40 °C. Gleichzeitig ist das Geräuschverhalten unauffällig. Die erfindungsgemäßen Beispiele (Ex-1, Ex-2, Ex-3 und Ex-4) zeigen weiterhin einen hohen Siedepunkt (ERBP) von oberhalb 280 °C sowie einen Nasssiedepunkt (WERBP) oberhalb von 200 °C.

Patentansprüche

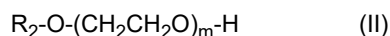
1. Funktionsflüssigkeitszusammensetzungen, enthaltend

(A) 74 - 94 Gew.-% eines Alkoxyglykol-Boratesters der Formel (I)



worin R¹ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe oder eine Mischung solcher Alkylgruppen darstellt, und n einen Wert von 2 bis 6 besitzt,

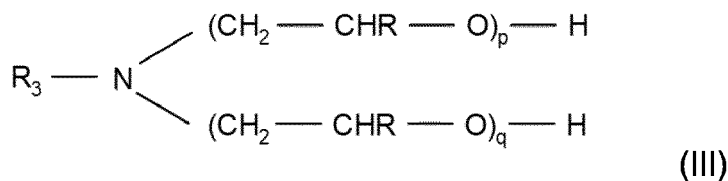
(B) von 3 bis 23 Gew.-% eines Alkoxyglykolethers nach Formel (II)



worin

R₂ H, ein C₁- bis C₄-Alkylrest oder eine Mischung solcher Alkylreste, und m eine Zahl von 2 bis 6 ist,

(C) von 2 bis 5 Gew.-%, eines Cycloalkylamin-Alkoxylats nach Formel (III)



worin

R₃ ein Cycloalkylrest mit 5 bis 7 Kohlenstoffatomen,

R eine Methylgruppe oder H ist, und

p und q unabhängig voneinander für eine Zahl zwischen 1 und 15 stehen,

(D) mindestens ein Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Korrosionsinhibitoren, Alkalinitätsagenzien, Stabilisatoren, Entschäumern, Farbstoffen und Schmiermitteln.

2. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Cycloalkylaminalkoxylat in Komponente (C) zwei Ethylenoxideinheiten umfasst.

3. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach Anspruch 2, worin das Cycloalkylaminalkoxylat in Komponente (C) zusätzlich weitere 3 EO oder PO Einheiten umfasst. 4. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Cycloalkylaminalkoxylat in Komponente (C) eine Mischung aus mindestens zwei Bestandteilen ist, die

- a) Cyclohexylamin, welches mit zwei Ethylenoxideinheiten ethoxyliert ist, und als weiteren Bestandteil
- b) mindestens eines aus der Gruppe bestehend aus

- b1) Cyclohexylamin alkoxyliert mit zwei Ethylenoxideinheiten und drei Propylenoxideinheiten und
- b2) Cyclohexylamin alkoxyliert mit fünf Ethylenoxideinheiten umfasst.

4. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit einem trockenen Gleichgewichts-Reflux-Siedepunkt (ERBP) von mindestens 270 °C und/oder einem Nassgleichgewichts-Reflux-Siedepunkt (WERBP) von mindestens 190 °C.

5. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, mit einer kinematischen Niedrigtemperaturviskosität von weniger als 1500 mm²/s (Centistokes), bestimmt bei einer Temperatur von -40°C.

6. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 5, worin n gleich 2, 3 oder 4, bevorzugt gleich 3 oder 4 und insbesondere gleich 3 ist.

7. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, worin R¹ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, bevorzugt n-Butyl oder Methyl und insbesondere Methyl steht.

8. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 7, worin m gleich 2, 3 oder 4, bevorzugt gleich 3 oder 4 und insbesondere gleich 3 ist.

9. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, worin R₂ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, bevorzugt n-Butyl oder Methyl und insbesondere Methyl steht.

10. Funktionsflüssigkeitszusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 9, worin Komponente (B) eine Mischung von Glykolethern der allgemeinen Formel (II) ist, die zu mindestens 60 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente (B), Spezies mit m = 3 und/oder 4 umfasst.

11. Verwendung der Funktionsflüssigkeit nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Bremsflüssigkeit.

12. Verfahren zur hydraulischen Bremskraftübertragung innerhalb eines automobilen hydraulischen Bremssystems, indem das automobilen hydraulische Bremssystem mit der Funktionsflüssigkeit nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 10 befüllt wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 24 15 0269

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 4 173 542 A (KAWAKATSU KUNIO [JP] ET AL) 6. November 1979 (1979-11-06) * das ganze Dokument *	1-12	INV. C10M169/04
A	US 2019/161699 A1 (PARK JAE YOON [KR] ET AL) 30. Mai 2019 (2019-05-30) * das ganze Dokument *	1-12	ADD. C10N30/00 C10N30/02 C10N40/08
A	EP 0 750 033 A1 (BP CHEM INT LTD [GB]; BP CHEMICALS SNC [FR]) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) * das ganze Dokument *	1-12	
A	EP 0 617 116 A1 (BP CHEM INT LTD [GB]; BP CHEMICALS SNC [FR]) 28. September 1994 (1994-09-28) * das ganze Dokument *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10M C10N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		22. Mai 2024	Elflein, Eleonore
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 24 15 0269

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten
Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-05-2024

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4173542	A	06-11-1979	CA	1084036 A		19-08-1980
			JP	S5930759 B2		28-07-1984
			JP	S53148669 A		25-12-1978
			US	4173542 A		06-11-1979

US 2019161699	A1	30-05-2019	KR	20190064191 A		10-06-2019
			US	2019161699 A1		30-05-2019
			WO	2019107841 A1		06-06-2019

EP 0750033	A1	27-12-1996	AT	E190996 T1		15-04-2000
			DE	69607247 T2		07-09-2000
			EP	0750033 A1		27-12-1996
			FR	2735784 A1		27-12-1996

EP 0617116	A1	28-09-1994	DE	69422075 T2		06-04-2000
			EP	0617116 A1		28-09-1994
			ES	2141196 T3		16-03-2000
			FR	2702772 A1		23-09-1994

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 5750407 A [0004] [0010] [0041] [0047] [0050] [0051]
- EP 0617116 A1 [0005]
- EP 2850163 A [0006]
- EP 3055391 A [0007]
- US 20190161700 A [0008] [0053]
- EP 3358336 A [0009] [0041] [0045]