

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.04.2002**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **09.04.2001**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2001/10117647**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.12.2003**
(Věstník č. 12/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP02/03671**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO02/081604**

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 2736

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷ :

C 10 M 133/44

C 10 M 169/04

//(C 10 N 30:12, C 10 N 40:08)

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Wenderoth Bernd, Birkenau, DE;
Roida Michael, Weingarten, DE;
Aydin Bayram, Ludwigshafen, DE;
Fidorra Uwe, Wachenheim, DE;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Hydraulické kapaliny mající zlepšenou ochranu
proti korozi**

(57) Anotace:

Hydraulická kapalina, zvláště brzdová kapalina pro motorová vozidla, která má zlepšenou ochranu proti korozi, obsahuje (a) od 0,005 do 0,125 % hmotnostního 1H-1,2,4-triazolu, a (b) od 0 do 10 % hmotnostních jednoho nebo více dalších inhibitorů koroze, kde při původním použití 1H-1,2,3-benzotriazolu a/nebo 1H-1,2,3-tolotriazolu a/nebo jejich derivátů hmotnostní poměr mezi 1H-1,2,4-triazolem a uvedenými 1H-1,2,3-triazoly musí být větší než 4 : 1.

CZ 2003 - 2736 A3

Hydraulické kapaliny mající zlepšenou ochranu proti korozi

Oblast techniky

Přítomný vynález se týká hydraulických kapalin, zvláště brzdových kapalin pro motorová vozidla, které mají zlepšenou ochranu proti korozi a které obsahují

- a) od 0,005 do 0,125 % hmotnostního 1H-1,2,4-triazolu, a
- b) od 0 do 10 % hmotnostních jednoho nebo více dalších inhibitorů koroze, kde při průvodním použití 1H-1,2,3-benzotriazolu a/nebo 1H-1,2,3-tolotriazolu a/nebo jejich derivátů, hmotnostní poměr mezi 1H-1,2,4-triazolem a uvedenými 1H-1,2,3-triazoly musí být větší než 4 : 1.

Dosavadní stav techniky

Hydraulické kapaliny a zvláště brzdové kapaliny pro motorová vozidla jsou předmětem velmi vysokých požadavků s ohledem na jejich chemické a fyzické vlastnosti. V souladu s existujícími standardy a specifikacemi pro brzdové kapaliny z ministerstva dopravy USA (US Department of Transportation) ve federálním standardu pro bezpečnost motorových vozidel FMVSS č. 116 (Federal Motor Vehicle Safety Standard FMVSS-No. 116) a normě SAE J 1704 publikovaným společností automobilových inženýrů (Society of Automotive Engineers), moderní brzdové kapaliny mají na jedné straně mít vysoké teploty varu ve vysoce bezvodém stavu (rovnovážné teploty varu pod zpětným chladičem „ERBP“) a vysoké teploty varu ve vlhkém stavu („vlhké ERBP“), ale na druhé straně mají také mít

viskozitu, která se v širokém teplotním rozmezí mění pouze mírně.

Kromě toho existují ze strany automobilového průmyslu přísnější požadavky na zlepšenou ochranu proti korozi v případě kovů a neželezných kovů. Inhibitory koroze v brzdových kapalinách mají za pracovní úkol zabránit destrukci kovových materiálů způsobené korozi.

Použití 1H-1,2,3-triazolů, jako je 1H-1,2,3-benzotriazol nebo 1H-1,2,3-tolotriazol, jako inhibitorů koroze v hydraulických kapalinách nebo brzdových kapalinách je po určitou dobu známé, například z EP-A 028 789 (1) a EP-A 454 110 (2).

WO 00/46325 (3) doporučuje hydraulické kapaliny, které obsahují kombinaci 1H-1,2,3-benzotriazolu nebo jeho derivátů, jako jsou 1H-1,2,3-tolotriazol a 1H-1,2,4-triazol nebo jejich deriváty v poměru hmotnostním od 1 : 4 do 4 : 1, jako inhibitorový systém proti korozi. Pro účely srovnání, tabulky 1 až 4 v publikaci (3) také ukazují hydraulické kapaliny, které obsahují samotný 1H-1,2,4-triazol v koncentracích o 0,15 % hmotnostního, avšak jeho korozi inhibující působení je přijatelné pouze v případě mědi.

Hydraulické a brzdové kapaliny pro motorová vozidla, které jsou známé z dosavadního stavu techniky, jsou však stále neuspokojivé s ohledem na jejich vlastnosti a zvláště jejich ochranu proti korozi. Je proto předmětem přítomného vynálezu poskytnout hydraulické kapaliny, které zvláště uspokojují výše uvedené požadavky na zlepšenou ochranu proti korozi v případě kovů a neželezných kovů.



Podstata vynálezu

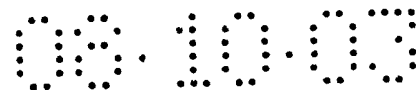
Původci zjistili, že tohoto předmětu je dosaženo hydraulickými nebo sílu přenášejícími kapalinami definovanými v úvodu.

Hydraulické kapaliny, zvláště brzdové kapaliny pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu výhodně obsahují od 0,005 do 0,10 % hmotnostního, výhodně od 0,005 do 0,08 % hmotnostního, zvláště od 0,005 do 0,06 % hmotnostního, složky (a).

Ve výhodném ztělesnění hydraulické kapaliny, zvláště brzdové kapaliny pro motorová vozidla, podle tohoto vynálezu obsahují složku (a) jako jediný na triazolu založený inhibitor koroze. To znamená, že triazoly, jako jsou 1H-1,2,3-benzotriazol, 1H-1,2,3-tolotriazol nebo hydrogenovaný 1H-1,2,3-tolotriazol, jsou zde vyloučeny, ale mohou být přítomné anorganické a/nebo organické inhibitory koroze, které mají odlišnou strukturu.

V jiném výhodném ztělesnění hydraulické kapaliny, zvláště brzdové kapaliny pro motorová vozidla, podle tohoto vynálezu také obsahují až do 10 % hmotnostních, zvláště až do 5 % hmotnostních, jednoho nebo více dalších inhibitorů koroze (b), kde v případě průvodního použití 1H-1,2,3-benzotriazolu a/nebo 1H-1,2,3-tolotriazolu a/nebo jejich derivátů, poměr hmotnostní mezi 1H-1,2,4-triazolem a uvedenými 1H-1,2,3-triazoly musí být větší než 4 : 1.

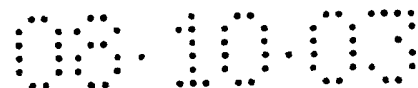
Další vhodné inhibitory koroze (b) jsou zde zvláště alkalické soli kyseliny fosforečné a kyseliny fosforité, mastné kyseliny, jako jsou kyseliny kaprylová, laurová,



palmitová, stearová nebo olejová a jejich soli s alkalickými kovy, estery kyseliny fosforečné a kyseliny fosforité, jako jsou ethyl-fosfát, dimethyl-fosfát, isopropyl-fosfát, diisopropyl-fosfát, butyl-fosfit nebo dimethyl-fosfit, substituované nebo nesubstituované ethoxylované mono- a dialkylaminy a jejich soli s minerálními kyselinami a mastnými kyselinami, například butylamin, hexylamin, oktylamin, isononylamin, amin kyseliny olejové, dipropylamin, diisopropylamin nebo dibutylamin, substituované nebo nesubstituované ethoxylované alkanolaminy, například mono-, di- nebo triethanolamin, N,N'-di-n-butyl-aminoethanol nebo 1,1'-iminodipropan-2-ol, cyklohexylamin, benzimidazol a hydrogenovaný tolutriazol, a nitroaromatické sloučeniny, například 3-nitrobenzaldehyd.

Uvedené inhibitory koroze (b) jsou výhodně přítomné v hydraulických kapalinách, zvláště brzdových kapalinách pro motorová vozidla, podle tohoto vynálezu v množstvích od 0,001 do 10 % hmotnostních, zvláště od 0,001 do 5 % hmotnostních.

Ve zvláště výhodném ztělesnění obsahují hydraulické kapaliny, zvláště brzdové kapaliny pro motorová vozidla, podle tohoto vynálezu, kromě 1H-1,2,4-triazolu (a), od 0,001 do 5 % hmotnostních, zvláště od 0,001 do 0,5 % hmotnostního, jedné nebo více sloučenin ze skupiny, která se skládá z benzimidazolu, hydrogenovaného 1H-1,2,3-tolutriazolu, purinu, adeninu, 6-chlorpurinu, 2,6-dichlorpurinu, 6-methoxy-purinu, 1H-1,2,3-triazolo[4,5-b]pyridinu, 6-histaminopurinu a 6-furfurylaminopurinu a, je-li to žádoucí, další inhibitory koroze jiné než (a) jako přídatné inhibitory koroze (b). Uvedené deriváty purinu jsou popsány v německé patentové přihlášce P 100 26 010.1 jako inhibitory koroze neželezných kovů určené pro hydraulické kapaliny nebo brzdové kapaliny.



Všechny údaje v procentech hmotnostních uvedené dříve a dále se v každém případě vztahují k celkovému množství hydraulické nebo brzdové kapaliny, pokud není uvedeno jinak. Součet všech dříve a dále uvedených složek u hydraulické nebo brzdové kapaliny podle tohoto vynálezu se v každém případě sčítá až do 100 % hmotnostních.

Přítomný vynález se zvláště týká brzdových kapalin pro motorová vozidla, která jako inhibitory koroze obsahují uvedené složky (a) a je-li to žádoucí složky (b).

Ve výhodném ztělesnění brzdové kapaliny pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu mimoto obsahují, navíc k složkám (a), a, je-li to žádoucí k složkám (b), od 0,1 do 97 % hmotnostních, zvláště od 30 do 97 % hmotnostních, obzvláště od 50 do 97 % hmotnostních, jednoho nebo více polyglykoetherů a/nebo jejich borátů.

Vhodnými polyglykoethery zde jsou zvláště ethylenglykolmonoalkylethery, které obsahují až 6 ethylenoxidových skupin a v alkylovém radikálu obsahují až 4 atomy uhlíku, například diethylenglykolmonomethylether, triethylenglykolmonomethylether, triethylenglykolmonobutylether nebo tetraethylenglykolmonomethylether. Také vhodné jsou ethylenglykoldialkylethery a propylenglykoldialkylethery, které obsahují až 6 alkylenoxidových skupin a obsahují až 4 atomy uhlíku v každém z alkylových radikálů, například triethylenglykoldimethylether, tetraethylenglykoldimethylether, diethylenglykol-di-terc-butylether, diethylenglykoldibutylether, diethylenglykol-di-terc-butylether nebo dipropylglykoldimethylether.

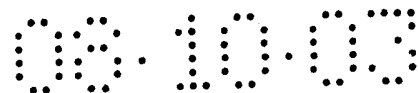
Vhodné estery kyseliny borité uvedených nebo jiných polyglykoetherů jsou popsány zvláště v publikacích EP-B 013 925 (cyklické estery kyseliny diborité), DE-C 28 04 535 (estery kyseliny borité obsahující dusík), DE-A 24 38 038 (estery kyseliny borité s alkylenglykolmonoalkyletherem) a DE-B 17 68 933 (trisalkoxyalkylestery kyseliny borité).

Místo uvedených polyglykoetherů a/nebo jejich esterů s kyselinou boritou, brzdové kapaliny pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu mohou také obsahovat, jako základní složku, složky založené na esterech karboxylových kyselin, ropných nebo silikonových olejích.

V dalším výhodném ztělesnění, brzdové kapaliny pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu dále obsahují, kromě složek (a) a, je-li to žádoucí, (b), od 0,1 do 50 % hmotnostních, zvláště od 1 do 40 % hmotnostních, zejména od 5 do 30 % hmotnostních, jednoho nebo více polyglykolů.

Vhodnými polyglykoly zde jsou zvláště relativně vysoko vroucí produkty reakce ethylenoxidu a/nebo propylenoxidu a/nebo butylenoxidu s vodou nebo dioly, zvláště odpovídající produkty ze směsí ethylenoxidu a propylenoxidu s vodou. Počet alkylenoxidových skupin v polyglykolech tohoto typu je normálně od 2 do 10.

Působení těchto vysoko vroucích polyglykolů je působením mazadla, které je schopné přispívat podstatně k zlepšení v teplotním/viskozitním chování. Tyto polyglykoly poskytují nízko viskozitní polyglykoethery s dostatečnou viskozitou při vysokých teplotách a tak zajišťují odpovídající mazání. Odpovídající mazání je ve složkách brzdového systému motorových vozidel potřeba, jelikož kaučuk nebo elastomery



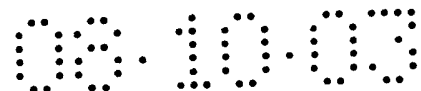
musí v těchto systémech klouzat po kovu s velmi nízkým opotřebením.

Dalšími složkami a pomocnými látkami v brzdových kapalinách pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu mohou být běžné antioxidanty, například fenothiazin a/nebo takové, které jsou založené na fenolu, a běžná odpěňovadla.

Navíc brzdové kapaliny podle tohoto vynálezu mohou obsahovat deriváty cyklických karboxylových kyselin zmíněné ve WO 00/65001, které jsou vhodné jako složky pro snížení viskozity při nízké teplotě za přítomnosti vody.

Přítomnost uvedeného malého množství 1H-1,2,4-triazolu zajišťuje znamenitým způsobem, že hydraulické kapaliny nebo brzdové kapaliny pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu splňují požadavky uvedené v úvodu a že je dosaženo zvláště korozního chování, které je obecně dobře srovnatelné s dosavadním stavem techniky, tj. zlepšené ochrany proti korozi v případě kovů, jako jsou železo, ocel, pocínované plechy, litina (šedá litina), olovo, cín, chrom, zinek, hliník, hořčík a jejich slitiny, a v případě pájecích kovů, například pájecího cínu, a v případě neželezných kovů, jako je měď a její slitiny, například mosazi.

Dalšími výhodami hydraulických kapalin nebo brzdových kapalin pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu jsou jejich výhodná viskozita při nízké teplotě, dobrá snášenlivost s vodou, mírné pH, dobrá stabilita při nízké teplotě, vysoké teplotě a oxidaci a dobrá chemická stabilita, výhodné chování (tj. dobrá snášenlivost) s materiály jako jsou kaučuky, plastické hmoty, lepidla, vlákna, těsnění z elastomerů a kaučuků a podobné materiály, stejně jako dobré mazací chování.



V neposlední řadě použití pouze malého množství 1H-1,2,4-triazolu v hydraulických kapalinách nebo brzdových kapalinách pro motorová vozidla podle tohoto vynálezu je výhodné jak v ekonomických tak v ekologických podmínkách.

Dále uváděné příklady jsou zamýšleny jako vysvětlení přítomného vynálezu bez toho, že by představovaly omezení.

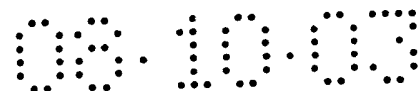
Příklady provedení vynálezu

Brzdové kapaliny BF 1a, BF 1b, BF 1c a BF 2a podle tohoto vynálezu se zkoušejí ve srovnání s BF 1 (rovnovážná teplota varu pod zpětným chladičem (ERBP): 267 °C, rovnovážná teplota varu pod zpětným chladičem ve vlhkém stavu (vlhká ERBP): 173 °C, kinematická viskozita při -40 °C: $676 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (676 cSt)) a BF 2 (rovnovážná teplota varu pod zpětným chladičem (ERBP): 263 °C, rovnovážná teplota varu pod zpětným chladičem ve vlhkém stavu (vlhká ERBP): 181 °C, kinematická viskozita při -40 °C: $850 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (850 cSt)), z nichž každá obsahuje 0,05 % hmotnostního 1H-1,2,3-tolutriazolu jako inhibitoru koroze neželezných kovů, přičemž BF 1 a BF 2 jsou na bázi průmyslově dostupné brzdové kapaliny DOT 4 nebo DOT 5.1.

Používané brzdové kapaliny pro motorová vozidla mají následující složení:

BF 1:

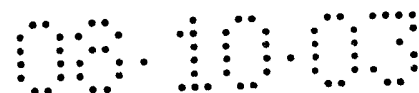
55,00 % hmotnostních	esteru kyseliny borité s triethylen-glykolmethyletherem,
43,44 % hmotnostních	směs triethylenglykolmonoethyletheru, tetraethylenglykolmonomethyletheru, triethylenglykolmonobutyletheru a diethylenglykolmonomethyletheru,



1,51 % hmotnostních	směsi 1,1'-iminodipropan-2-olu, fenothiazinu a esteru kyseliny fosforečné,
0,05 % hmotnostního	1H-1,2,3-tolutriazolu
BF 2:	
68,00 % hmotnostních	esteru kyseliny borité s triethylenglykolmethyletherem,
28,84 % hmotnostních	směs triethylenglykolmonoethyletheru, diethylenglykolmonomethyletheru, diethylenglykolmonobutyletheru a diethylenglykolu,
3,11 % hmotnostních	směsi 1,1'-iminodipropan-2-olu, fenothiazinu a derivátu kyseliny fosfonové,
0,05 % hmotnostního	1H-1,2,3-tolutriazolu.

Brzdové kapaliny BF 1a a BF 2a podle tohoto vynálezu se liší od BF 1 a BF 2 pouze v tom, že 0,05 % hmotnostních 1H-1,2,3-tolutriazolu se nahradí stejným množstvím 1H-1,2,4-triazolu; brzdová kapalina BF 1b obsahuje 0,04 % hmotnostního 1H-1,2,4-triazolu a 0,01 % hmotnostního adeninu místo 0,05 % hmotnostního 1H-1,2,3-tolutriazolu; brzdová kapalina BF 1c podle tohoto vynálezu obsahuje 0,07 % hmotnostního 1H-1,2,4-triazolu (ale pouze 54,98 % hmotnostních esteru kyseliny borité s triethylenglykolmonomethyletherem) místo 0,05 % hmotnostního 1H-1,2,3-tolutriazolu.

Aplikační studie se provádějí podle zkoušky na korozi mědi PSA Peugeot-Citroën D 53 5387 ve verzi 2000. Při zkoušce se nejprve měděný plech, který se předtím očistí v acetonu, s celkovou plochou povrchu 1000 cm² (rozměry: 71,4 cm x 7 cm x 0,05 cm) svine do formy kruhového válce takovým způsobem, že povrch kovu ve vnitřku se navzájem nedotýká. Měděný plech se



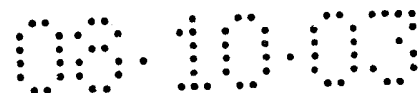
umístí do směsi 294 ml brzdové kapaliny obsahující 6 ml destilované vody a zahřívá se na 100 °C po 100 hodin, přičemž skrz kapalinu prochází 10 litrů za hodinu vzduchu, který se předtím nechal projít destilovanou vodou ochlazenou na 2 °C. Po zkoušce se vizuálně vyhodnocuje vzhled nesvinutého měděného plechu a vzhled kapaliny a stanoví se obsah mědi v kapalině.

Výsledky z popsané zkoušky jsou uvedeny v tabulce 1 dále.

Tabulka 1

	Obsah mědi [mg/kg]	Měděný plech, vzhled	Kapalina, vzhled	pH
BF 1 (srovnávací):	24	silný povlak	kalná, sedliny	7,4
BF 1a:	29	lesklý, žádný povlak	jantarově žlutě zbarvená, čirá	7,6
BF 1b:	34	lesklý, žádný povlak	jantarově žlutě zbarvená, čirá	7,6
BF 1c:	18	lesklý, žádný povlak	jantarově žlutě zbarvená, čirá	7,5
BF 2 (srovnávací):	10	silný povlak	kalná, sedliny	7,6
BF 2a:	30	lesklý, žádný povlak	jantarově žlutě zbarvená, čirá	7,7

Můžeme pozorovat, že formulace podle tohoto vynálezu, v protikladu k běžným brzdovým kapalinám, jako jsou BF 1 a BF



2, nenabízejí pouze velmi dobrou ochranu proti korozi mědi s nízkým obsahem mědi ve zkušební kapalině, ale navíc také vytvářejí povrch kovu bez povlaku a v brzdové kapalině se nevytvářejí žádné sedliny.

Výsledky uvedené dále pro zkoušku koroze podle SAE J 1704 (leden 1997) také potvrzují, že brzdové kapaliny podle tohoto vynálezu, jako je BF 2a, která má nízký obsah 1H-1,2,4-triazolu, nabízejí výhody proti formulacím, které nejsou podle tohoto vynálezu, jako je BF 1d, která má vysoký obsah 1H-1,2,4-triazolu, jelikož vykazují lepší výsledky v oblasti koroze v případě mědi (BF 1d odpovídá BF 1, ale obsahuje 0,20 % hmotnostního 1H-1,2,4-triazolu místo 1H-1,2,3-tolotriazolu a obsahuje pouze 54,85 % hmotnostních esteru kyseliny borité s triethylenglykolmonomethyletherem).

Výsledky ze zkoušky koroze podle SAE J 1704 (leden 1997) jsou uvedeny v tabulce 2 dále.

Tabulka 2

Kov	BF 2a změna hmotnosti [mg/cm ²]	BF 1d změna hmotnosti [mg/cm ²]
Pocínovaný plech	0,00	-0,01
Ocel	+0,03	0,00
Hliník	0,00	0,00
Litina	+0,05	+0,02
Mosaz	0,00	0,00
Měď	-0,05	-0,11
Zinek	+0,05	+0,04

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Hydraulická kapalina se zlepšenou ochranou proti korozi, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje

(a) od 0,005 do 0,125 % hmotnostního 1H-1,2,4-triazolu, a

(b) od 0 do 10 % hmotnostních jednoho nebo více dalších inhibitorů koroze, kde při průvodním použití 1H-1,2,3-benzotriazolu a/nebo 1H-1,2,3-tolotriazolu a/nebo jejich derivátů, poměr hmotnostní mezi 1H-1,2,4-triazolem a uvedenými 1H-1,2,3-triazoly musí být větší než 4 : 1.

2. Hydraulická kapalina podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje od 0,005 do 0,08 % hmotnostního složky (a).

3. Hydraulická kapalina podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje složku (a) jako jediný na triazolu založený inhibitor koroze.

4. Hydraulická kapalina podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jako složku (b) obsahuje od 0,001 do 0,5 % hmotnostního jedné nebo více sloučenin ze souboru, který se skládá z benzimidazolu, hydrogenovaného 1H-1,2,3-tolotriazolu, purinu, adeninu, 6-chlorpurinu, 2,6-dichlorpurinu, 6-methoxypurinu, 1H-1,2,3-triazolo[4,5-b]-pyridinu, 6-histaminopurinu a 6-furfurylaminopurinu a, je-li to žádoucí, další inhibitory koroze jiné než (a).

5. Brzdová kapalina pro motorová vozidla, **v y z n a č u -**

j í c í s e t í m, že jako inhibitory koroze obsahuje složky (a) a, je-li to žádoucí, (b), podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4.

6. Brzdová kapalina pro motorová vozidla podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kromě složek (a) a, je-li to žádoucí, (b), dále obsahuje od 0,1 do 97 % hmotnostních jednoho nebo více polyglykoetherů a/nebo jejich esterů s kyselinou boritou.

7. Brzdová kapalina pro motorová vozidla podle nároku 5 nebo 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kromě složek (a) a, je-li to žádoucí, (b), dále obsahuje od 0,1 do 50 % hmotnostních jednoho nebo více polyglykolů.