



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
19.05.93 Patentblatt 93/20

②① Anmeldenummer : **91106665.2**

②② Anmeldetag : **25.04.91**

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

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

③① Priorität : **26.04.90 DE 4013243**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
30.10.91 Patentblatt 91/44

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
19.05.93 Patentblatt 93/20

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 002 530
EP-A- 0 028 674

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 028 789
DE-A- 2 926 269
FR-A- 2 101 027
GB-A- 1 230 781
US-A- 4 141 938

⑦③ Patentinhaber : **HOECHST**
AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

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

EP 0 454 110 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

A) mindestens einer Glykolverbindung als Hauptkomponente,

B) mindestens einem Inhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen und

C) 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



worin R^1 H oder CH_3 ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH_3 ist (damit soll ausgedrückt sein, daß R^1 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.

Bevorzugte Glykolmonoalkylether sind solche der nachstehenden Formel 2



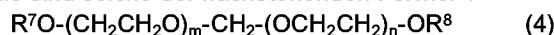
worin R^2 H oder CH_3 ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH_3 ist, vorzugsweise H, R^3 C_1 bis C_4 -Alkyl und y 1 bis 6 ist, vorzugsweise 2 bis 4. Beispiele für Glykolmonoether sind Diethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Tetraethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoisopropylether, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Tetraethylenglykolmonoethylether und die entsprechenden Propylenglykolether und Mischoxalkylat-Derivate, wobei die Ethylenglykolether bevorzugt sind.

Bevorzugte Glykoldialkylether sind solche der nachstehenden Formel 3



worin R^4 H oder CH_3 ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH_3 ist, vorzugsweise H, R^5 C_1 bis C_4 -Alkyl, R^6 C_1 bis C_4 -Alkyl und z 1 bis 6 ist, vorzugsweise 2 bis 4. Beispiele für Glykoldiether sind Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldibutylether, Triethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldiisopropylether, Triethylenglykolmethyloisopropylether, Tetraethylenglykoldimethylether, Tetraethylenglykoldiisopropylether und Tetraethylenglykoldibutylether und die entsprechenden Propylenglykolether und Mischoxalkylat-Derivate, wobei die Ethylenglykolether bevorzugt sind.

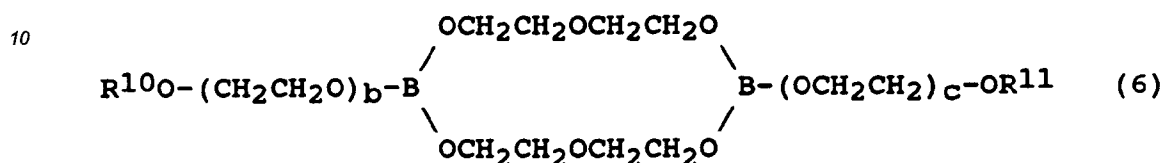
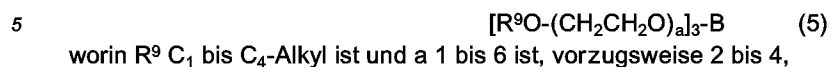
Bevorzugte Glykolformale sind solche der nachstehenden Formel 4



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-(ethy-

lenglykolmonoalkylether)-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.

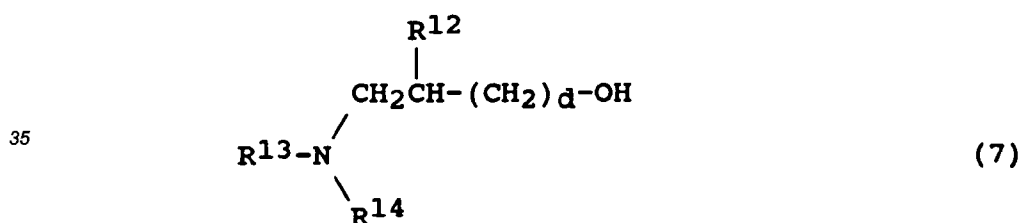
Bevorzugte Glykolsäureester und Glykolmonoalkyletherborsäureester sind solche der nachstehenden Formeln 5 und 6



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



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 $HOOC-(CH_2)_{4-10}-COOH$ und deren Natriumsalze, wie Adipinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.

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

Bevorzugte Triazole und Imidazole sind Benzotriazol (auch als 1 H-Benzotriazol oder 1,2,3-Benzotriazol

bezeichnet), Tolyltriazol (in der Regel ein Isomerengemisch) 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 Ausgangs-phosphorverbindung 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).

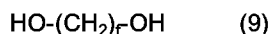
Geeignete Phosphorverbindungen sind zum Beispiel Phosphorsäure (H_3PO_4), Phosphortrichlorid (PCl_3), Phosphorpentachlorid (PCl_5) und Phosphorpentoxid (P_4O_{10}). Unter den möglichen Phosphorverbindungen ist Phosphorpentoxid bevorzugt, weil bei Einsatz dieser Verbindung die relativ zeitraubende Entfernung 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



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



5

worin R^{17} H oder CH_3 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 Alkandiolis beträgt also das Molverhältnis von Phosphor-V-oxid : einwertigem Alkohol : Alkandiol 1 : 2 : 2 und im Falle eines Alkantetrols 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 A_1 , A_2 und A_3 bezeichnet werden und die angegebenen Gewichtsprozent auf die Gewichtssumme aus A_1 , A_2 und A_3 beziehen.

Zusammensetzung 1:

50

- | | |
|---------------------|--|
| A_1) 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 |
| A_2) 20 bis 70 % | Glykolmonoalkylether und/oder Glykoldialkylether |

Zusammensetzung 2:

- | | |
|---------------------|---|
| A_1) 40 bis 50 % | Glykole vom Molekulargewicht bis zu 200 und |
| A_2) 50 bis 60 % | Glykolmonoalkylether |

Zusammensetzung 3:

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

5

Zusammensetzung 4:

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

10

Zusammensetzung 5:

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

15

Zusammensetzung 6:

- 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

20

Zusammensetzung 7:

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

25

Zusammensetzung 8:

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

30

Zusammensetzung 9:

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

35

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.

40

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

45

Die Erfindung wird an Beispielen und Vergleichsbeispielen noch näher erläutert.

Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen angegebenen Prozentwerte sind Gewichtsprozent, 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.

50

55

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

Beispiel 2

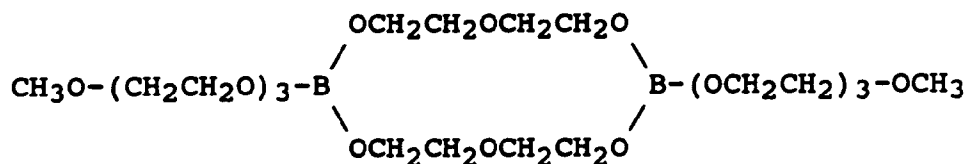
- A)
 42,07 % Triethylenglykol
 6,60 % Triethylenglykolmonomethylether
 35,00 % Triethylenglykolmono-n-butylether
 15,00 % Triethylenglykoldimethylether
 B)
 1,10 % Tributylamin
 0,20 % Benztriazol
 C)
 0,03 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1
 Siedepunkt 257 °C
 Naßsiedepunkt 146 °C
 Viskosität 1 090 mm²/s
 Zinnkorrosion -0,01 mg/cm²

Beispiel 3

- A)
 34,59 % Tetraethylenglykolmonomethylether
 61,40 % Borsäureester der Formel [CH₃O-(CH₂CH₂O)₃]-B
 B)
 3,90 % Butyldiethanolamin
 0,10 % Benztriazol
 C)
 0,01 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1
 Siedepunkt 282 °C
 Naßsiedepunkt 187 °C
 Viskosität 1 264 mm²/s
 Zinnkorrosion -0,01 mg/cm²

Beispiel 4

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



- B)
3,00 % Diisopropanolamin
0,05 % Tolyltriazol

- C)
0,05 % saures Phosphorsäureestergemisch wie im Beispiel 1

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

Beispiel 5

- A)
35,30 % Tetraethylenglykolmonomethylether
61,40 % Borsäureester wie im Beispiel 3

- B)
3,20 % Diisopropanolamin
0,05 % Tolyltriazol

- C)
0,05 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt worden ist.

Siedepunkt 284 °C
Naßsiedepunkt 186 °C
Viskosität 1 250 mm²/s
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 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.

Beispiel 6

- A)
59,00 % Tetraethylenglykolmonomethylether
35,50 % Borsäureester wie im Beispiel 4

- B)
5,40 % Octyldiethanolamin
0,10 % Benztriazol

- C)
0,03 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt

worden ist.

Siedepunkt 270 °C
 Naßsiedepunkt 173 °C
 Viskosität 1 760 mm²/s
 5 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) 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

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

Siedepunkt 275 °C
 Naßsiedepunkt 195 °C
 Viskosität 880 mm²/s
 25 Zinkkorrosion ±0 mg/cm²

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)].

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.

Vergleichsbeispiel 8

A)

35,30 % Tetraethylenglykolmonomethylether
 61,40 % Borsäureester wie im Beispiel 3

B)

3,20 % Diisopropanolamin
 0,05 % Tolyltriazol

C)

0,05 % von einem sauren Phosphorsäureestergemisch, das wie nachstehend beschrieben hergestellt worden ist.

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

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.

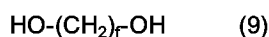
Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : BE, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LU, NL

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
 - 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.
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, 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 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, 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, Triazolen, Imidazolen 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



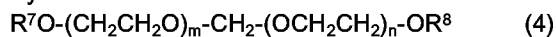
worin R^1 H oder CH_3 ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH_3 ist und x 1 bis 8 ist, Glykolmonoalkylethern der nachstehenden Formel 2



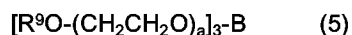
worin R^2 H oder CH_3 ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH_3 ist, R^3 C_1 bis C_4 -Alkyl ist und y 1 bis 6 ist, Glykoldialkylethern der nachstehenden Formel 3



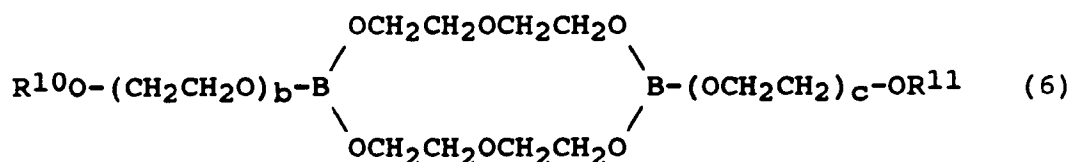
worin R^4 H oder CH_3 ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH_3 ist, R^5 C_1 bis C_4 -Alkyl, R^6 C_1 bis C_4 -Alkyl und z 1 bis 6 ist, Glykolformalen der nachstehenden Formel 4



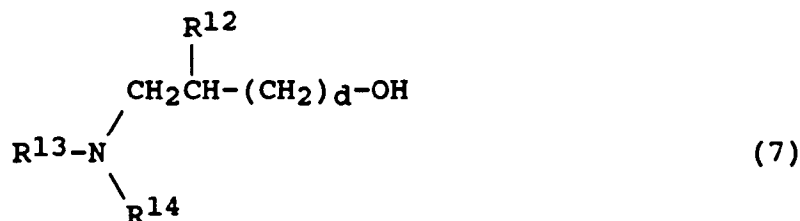
worin R^7 C_1 bis C_4 -Alkyl ist, R^8 C_1 bis C_4 -Alkyl, m 1 bis 4 und n 1 bis 4 ist, und aus Glykolborsäureestern der nachstehenden Formeln 5



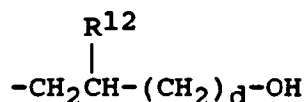
worin R^9 C_1 bis C_4 -Alkyl ist und a 1 bis 6 ist, und Glykolmonoalkyletherborsäureestern der nachstehenden Formel 6



worin R^{10} C_1 bis C_4 -Alkyl ist, R^{11} C_1 bis C_4 -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

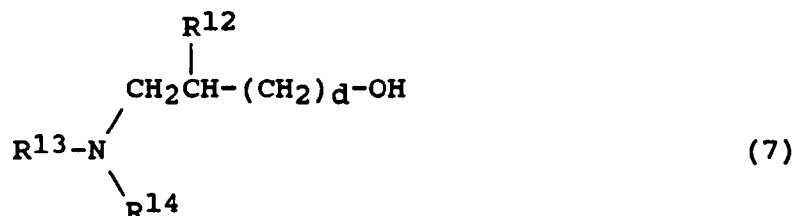


worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl oder ein Rest der nachstehenden Formel ist

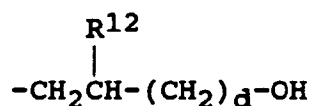


worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, C_5 bis C_{18} -Monocarbonsäuren und deren Alkalimetallsalze, Dicarbonsäuren der Formel $HOOC-(CH_2)_k-COOH$, worin k 4 bis 10 ist, Alkalimetallsalzen der Kohlensäure, Phosphorsäure und Molybdänsäure, 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

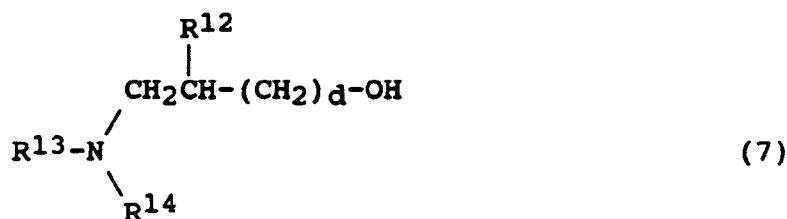


worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl oder ein Rest der nachstehenden Formel ist

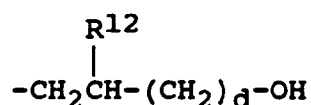


worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, und aus Triazolen.

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



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



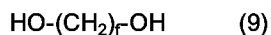
worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-%, und aus Triazolen in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der Bremsflüssigkeit.

15 Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Verfahren zur Herstellung einer gegen Metallkorrosion inhibierten Bremsflüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß die nachstehend angegebenen Komponenten A) bis C) zusammengemischt werden, wobei
 - A) mindestens eine Glykolverbindung als Hauptkomponente ist,
 - B) mindestens ein Inhibitor für Flüssigkeiten auf der Basis von Glykolverbindungen ist und
 - C) 0,005 bis 0,5 Gew.-% von einem Gemisch saurer Phosphorsäureester ist, 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, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der Bremsflüssigkeit.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge an der Komponente C) 0,01 bis 0,1 Gew.-% beträgt.
3. Verfahren 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, 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 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. Verfahren 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, bestehend aus einem einwertigen Alkohol der nachstehenden Formel 8



worin R^{15} H oder CH_3 ist, R^{16} 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 R^{17} H oder CH_3 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. Verfahren 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 Glykolmonoalkylether-borsäureestern, 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, Triazolen, Imidazolen und der antioxidativen aromatischen Verbindungen.
6. Verfahren 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



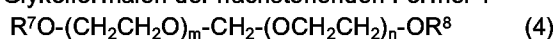
worin R¹ H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist und x 1 bis 8 ist, Glykolmonoalkylethern der nachstehenden Formel 2



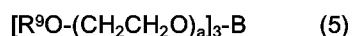
worin R² H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist, R³ C₁ bis C₄-Alkyl ist und y 1 bis 6 ist, Glykoldialkylethern der nachstehenden Formel 3



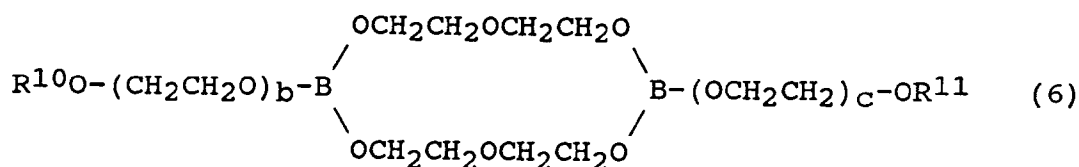
worin R⁴ H oder CH₃ ist und in der Polyalkoxylenkette auch H und CH₃ ist, R⁵ C₁ bis C₄-Alkyl, R⁶ C₁ bis C₄-Alkyl und z 1 bis 6 ist, Glykolformalen der nachstehenden Formel 4



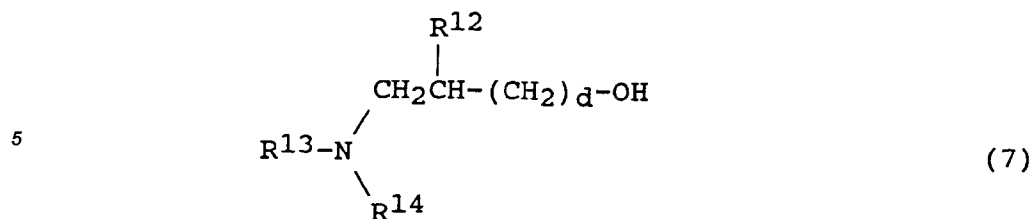
worin R⁷ C₁ bis C₄-Alkyl ist, R⁸ C₁ bis C₄-Alkyl, m 1 bis 4 und n 1 bis 4 ist, und aus Glykolborsäureestern der nachstehenden Formeln 5



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



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

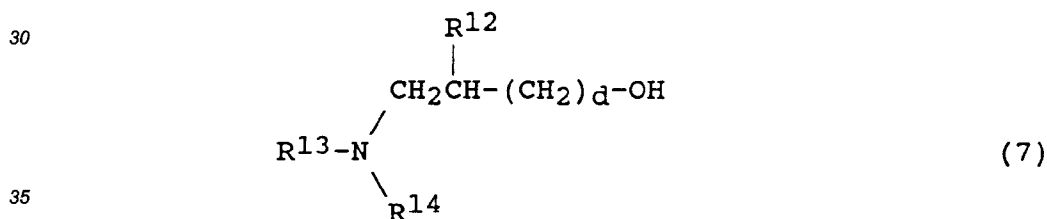


10 worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl oder ein Rest der nachstehenden Formel ist



20 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.

- 25 7. Verfahren 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

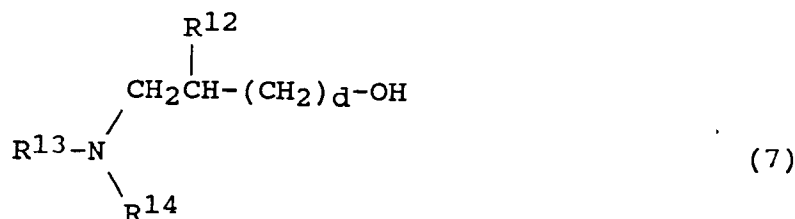


40 worin R^{12} H oder CH_3 ist, d 0, 1 oder 2 ist, R^{13} H, C_1 bis C_{18} -Alkyl oder ein Rest der nachstehenden Formel ist

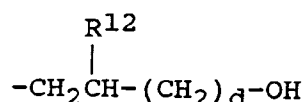


worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, und aus Triazolen.

- 50 8. Verfahren 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.
- 55 9. Verfahren 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



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

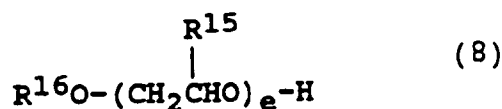


worin R^{12} und d die angegebenen Bedeutungen haben, und R^{14} eine der Bedeutungen von R^{13} hat, in einer Menge von 0,5 bis 8 Gew.-%, und aus Triazolen in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, Gewichtsprozente bezogen auf das Gewicht der Bremsflüssigkeit.

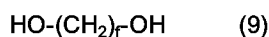
Claims

Claims for the following Contracting States: BE, DE, DK, FR, GB, GR, IT, LU, NL

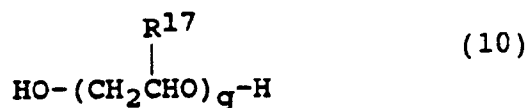
1. A brake fluid inhibited against metallic corrosion, consisting essentially of
 - A) at least one glycol compound as main component,
 - B) at least one inhibitor for fluids based on glycol compounds and
 - C) 0.005 to 0.5% by weight, percent by weight being based on the weight of the brake fluid, of a mixture of acid phosphoric esters, consisting essentially of monophosphoric esters and diphosphoric esters and obtained by reacting a phosphorus-containing compound with a monohydric alcohol and a polyol.
2. A brake fluid as claimed in claim 1, in which the amount of component C) is 0.01 to 0.1% by weight.
3. A brake fluid as claimed in claim 1 or 2, in which component C) is a mixture of acid phosphoric esters obtained by reacting phosphorus(V) oxide with a mixture consisting of a monohydric alcohol and an alkanepolyol having 2 to 12 carbon atoms and 2 to 6 hydroxyl groups, while maintaining a molar ratio of phosphorus(V) oxide : monohydric alcohol : alkanepolyol of 1 : 2 : $4/n'$, in which n' is the number of hydroxyl groups in the alkanepolyol molecule, or a stoichiometric excess of the alcoholic components, with mixing or kneading of the reactants at a temperature of about 0 to 120°C with the exclusion of moisture and in the presence of an inert gas for about 1 to 6 hours.
4. A brake fluid as claimed in claim 1 or 2 in which component C) is a mixture of acid phosphoric esters obtained by reacting phosphorus(V) oxide with a mixture consisting of a monohydric alcohol of the formula 8 below



in which R^{15} is H or CH_3 , R^{16} is an alkyl radical having 1 to 12 carbon atoms and e is 0 to 15, and an alkanepolyol of the formula 9 below

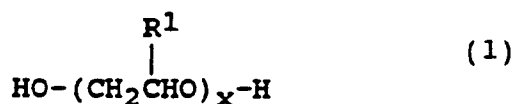


in which f is 2 to 8, or of the formula 10 below

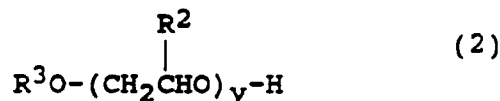


in which R¹⁷ is H or CH₃ and g is 1 to 10 while maintaining a molar ratio of phosphorus(V) oxide : monohydric alcohol : alkanepolyol of 1 : 2 : 4/n', in which n' is the number of hydroxyl groups in the alkanepolyol molecule, or a stoichiometric excess of the alcoholic components, with mixing or kneading of the reactants at a temperature of about 0 to 120°C with the exclusion of moisture and in the presence of an inert gas for about 1 to 6 hours.

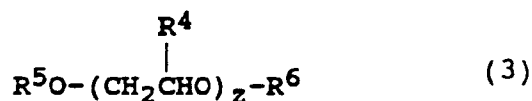
5. A brake fluid as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which component A) comprises glycol compounds selected from the group comprising glycols, glycol monoalkyl ethers, glycol dialkyl ethers, glycol formals, glycol boric esters and glycol monoalkyl ether boric esters, and component B) comprising inhibitors selected from the group comprising alkylamines, cycloalkylamines, alkanolamines, monocarboxylic acids and alkali metal salts thereof, dicarboxylic acids and alkali metal salts thereof, alkali metal salts of carbonic acid, phosphoric acid and molybdic acid, triazoles, imidazoles and antioxidant aromatic compounds.
6. A brake fluid as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which component A) comprises glycol compounds selected from the group comprising glycols of the formula 1 below



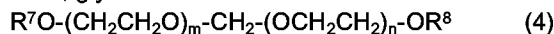
in which R¹ is H or CH₃ and is also H and CH₃ within the polyalkoxylene chain and x is 1 to 8, glycol monoalkyl ethers of the formula 2 below



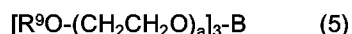
in which R² is H or CH₃ and is also H and CH₃ within the polyalkoxylene chain, R³ is C₁- to C₄-alkyl and y is 1 to 6, glycol dialkyl ethers of the formula 3 below



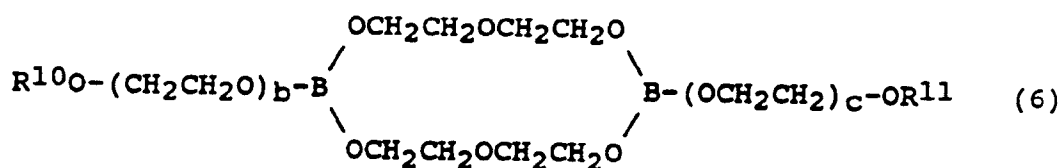
in which R⁴ is H or CH₃ and is also H and CH₃ within the polyalkoxylene chain, R⁵ is C₁- to C₄-alkyl, R⁶ is C₁- to C₄-alkyl and z is 1 to 6, glycol formals of the formula 4 below



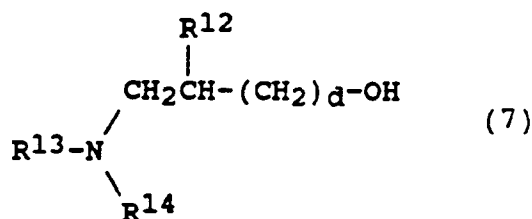
in which R⁷ is C₁- to C₄-alkyl, R⁸ is C₁- to C₄-alkyl, m is 1 to 4 and n is 1 to 4, and glycol boric esters of formula 5 below



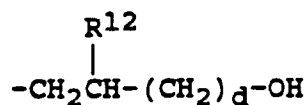
in which R⁹ is C₁- to C₄-alkyl and a is 1 to 6, and glycol monoalkyl ether boric esters of formula 6 below



in which R¹⁰ is C₁- to C₄-alkyl, R¹¹ is C₁- to C₄-alkyl and b is 1 to 6 and c is 1 to 6, and component B) comprises inhibitors selected from the group comprising mono-, di- and trialkylamines having 1 to 18 carbon atoms in each alkyl group, alkanolamines of formula 7 below

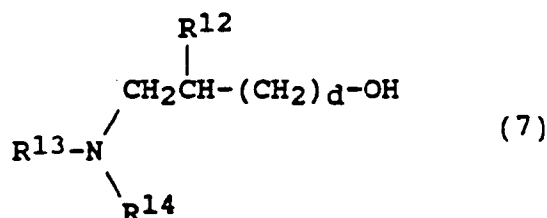


in which R¹² is H or CH₃, d is 0, 1 or 2, R¹³ is H, C₁- to C₁₈-alkyl or a radical of the formula below

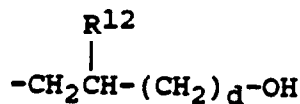


in which R¹² and d have the meanings given, and R¹⁴ has one of the meanings of R¹³, C₅- to C₁₈-mono-carboxylic acids and alkali metal salts thereof, dicarboxylic acids of the formula HOOC-(CH₂)_k-COOH, in which k is 4 to 10, alkali metal salts of carbonic acid, phosphoric acid and molybdic acid, and triazoles, imidazoles and antioxidant aromatic compounds of the group comprising phenols, bisphenols, cresols, quinolines and naphthylamines.

7. A brake fluid as claimed in one or more of claims 1 to 6, in which component B) comprises inhibitors selected from the group comprising mono-, di- and trialkylamines having 1 to 18 carbon atoms in each alkyl group, alkanolamines of formula 7 below

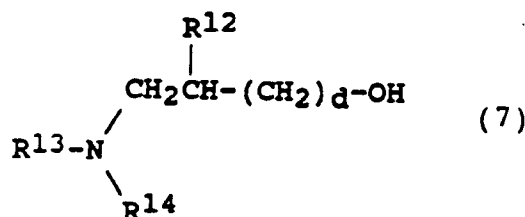


in which R¹² is H or CH₃, d is 0, 1 or 2, R¹³ is H, C₁- to C₁₈-alkyl or a radical of the formula below

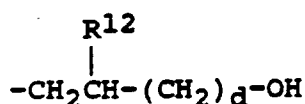


in which R¹² and d have the meanings given, and R¹⁴ has one of the meanings of R¹³, and triazoles.

8. A brake fluid as claimed in one or more of claims 1 to 7, in which component B) is present in an amount of 0.1 to 10% by weight, the percent by weight being based on the weight of the brake fluid.
9. A brake fluid as claimed in one or more of claims 1 to 8, in which component B) comprises inhibitors selected from the group comprising mono-, di- and trialkylamines having 1 to 18 carbon atoms in each alkyl group, alkanolamines of formula 7 below



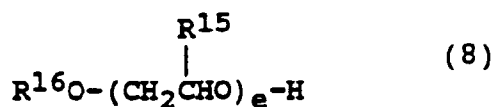
in which R^{12} is H or CH_3 , d is 0, 1 or 2, R^{13} is H, C_1 - to C_{18} -alkyl or a radical of the formula below



in which R^{12} and d have the meanings given, and R^{14} has one of the meanings of R^{13} , in an amount of 0.5 to 8% by weight, and triazoles in an amount of 0.01 to 0.5% by weight, the percent by weight being based on the weight of the brake fluid.

Claims for the following Contracting State: ES

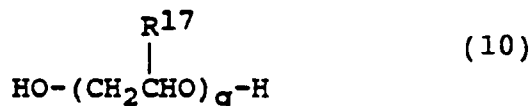
1. A process for the preparation of brake fluids inhibited against metallic corrosion, characterized in that the following components A) to C) are mixed,
 - A) being at least one glycol compound as main component,
 - B) being at least one inhibitor for fluids based on glycol compounds and
 - C) being 0.005 to 0.5% by weight, percent by weight being based on the weight of the brake fluid, of a mixture of acid phosphoric esters, consisting essentially of monophosphoric esters and diphosphoric esters and obtained by reacting a phosphorus-containing compound with a monohydric alcohol and a polyol.
2. A process as claimed in claim 1, in which the amount of component C) is 0.01 to 0.1% by weight.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, in which component C) is a mixture of acid phosphoric esters obtained by reacting phosphorus(V) oxide with a mixture consisting of a monohydric alcohol and an alkanepolyol having 2 to 12 carbon atoms and 2 to 6 hydroxyl groups, while maintaining a molar ratio of phosphorus(V) oxide : monohydric alcohol : alkanepolyol of $1 : 2 : 4/n'$, in which n' is the number of hydroxyl groups in the alkanepolyol molecule, or a stoichiometric excess of the alcoholic components, with mixing or kneading of the reactants at a temperature of about 0 to 120°C with the exclusion of moisture and in the presence of an inert gas for about 1 to 6 hours.
4. A process as claimed in claim 1 or 2 in which component C) is a mixture of acid phosphoric esters obtained by reacting phosphorus(V) oxide with a mixture consisting of a monohydric alcohol of the formula 8 below



in which R^{15} is H or CH_3 , R^{16} is an alkyl radical having 1 to 12 carbon atoms and e is 0 to 15, and an alkanepolyol of the formula 9 below



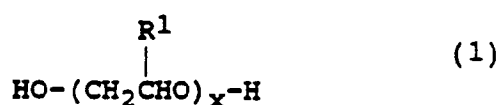
in which f is 2 to 8, or of the formula 10 below



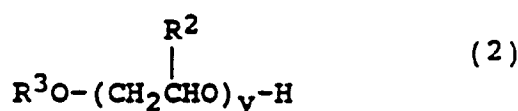
in which R¹⁷ is H or CH₃ and g is 1 to 10 while maintaining a molar ratio of phosphorus(V) oxide : monohydric alcohol : alkanepolyol of 1 : 2 : 4/n', in which n' is the number of hydroxyl groups in the alkanepolyol molecule, or a stoichiometric excess of the alcoholic components, with mixing or kneading of the reactants at a temperature of about 0 to 120°C with the exclusion of moisture and in the presence of an inert gas for about 1 to 6 hours.

5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which component A) comprises glycol compounds selected from the group comprising glycols, glycol monoalkyl ethers, glycol dialkyl ethers, glycol formals, glycol boric esters and glycol monoalkyl ether boric esters, and component B) comprising inhibitors selected from the group comprising alkylamines, cycloalkylamines, alkanolamines, monocarboxylic acids and alkali metal salts thereof, dicarboxylic acids and alkali metal salts thereof, alkali metal salts of carbonic acid, phosphoric acid and molybdic acid, triazoles, imidazoles and antioxidant aromatic compounds.

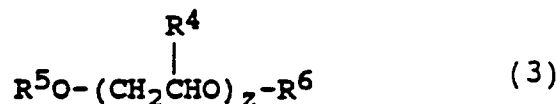
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, in which component A) comprises glycol compounds selected from the group comprising glycols of the formula 1 below



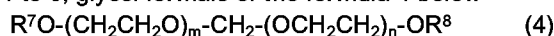
in which R¹ is H or CH₃ and is also H and CH₃ within the polyalkoxylene chain and x is 1 to 8, glycol monoalkyl ethers of the formula 2 below



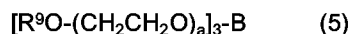
in which R² is H or CH₃ and is also H and CH₃ within the polyalkoxylene chain, R³ is C₁- to C₄-alkyl and y is 1 to 6, glycol dialkyl ethers of the formula 3 below



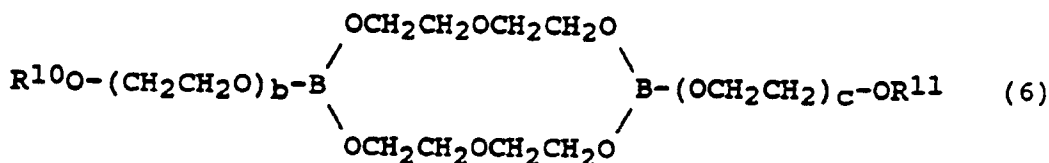
in which R⁴ is H or CH₃ and is also H and CH₃ within the polyalkoxylene chain, R⁵ is C₁- to C₄-alkyl, R⁶ is C₁- to C₄-alkyl and z is 1 to 6, glycol formals of the formula 4 below



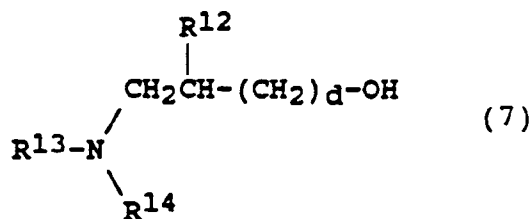
in which R⁷ is C₁- to C₄-alkyl, R⁸ is C₁- to C₄-alkyl, m is 1 to 4 and n is 1 to 4, and glycol boric esters of formula 5 below



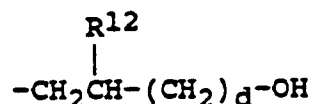
in which R⁹ is C₁- to C₄-alkyl and a is 1 to 6, and glycol monoalkyl ether boric esters of formula 6 below



in which R¹⁰ is C₁- to C₄-alkyl, R¹¹ is C₁- to C₄-alkyl and b is 1 to 6 and c is 1 to 6, and component B) comprises inhibitors selected from the group comprising mono-, di- and trialkylamines having 1 to 18 carbon atoms in each alkyl group, alkanolamines of formula 7 below

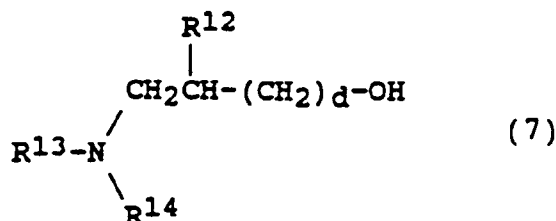


in which R^{12} is H or CH_3 , d is 0, 1 or 2, R^{13} is H, C_1 - to C_{18} -alkyl or a radical of the formula below

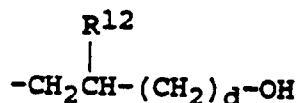


in which R^{12} and d have the meanings given, and R^{14} has one of the meanings of R^{13} , C_5 - to C_{18} -mono-carboxylic acids and alkali metal salts thereof, dicarboxylic acids of the formula $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_k\text{-COOH}$, in which k is 4 to 10, alkali metal salts of carbonic acid, phosphoric acid and molybdic acid, and triazoles, imidazoles and antioxidant aromatic compounds of the group comprising phenols, bisphenols, cresols, quinolines and naphthylamines.

7. A process as claimed in one or more of claims 1 to 6, in which component B) comprises inhibitors selected from the group comprising mono-, di- and trialkylamines having 1 to 18 carbon atoms in each alkyl group, alkanolamines of formula 7 below

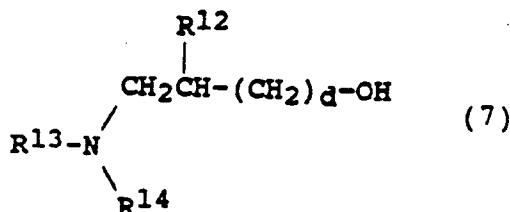


in which R^{12} is H or CH_3 , d is 0, 1 or 2, R^{13} is H, C_1 - to C_{18} -alkyl or a radical of the formula below

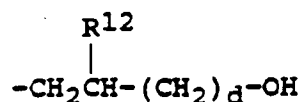


in which R^{12} and d have the meanings given, and R^{14} has one of the meanings of R^{13} , and triazoles.

8. A process as claimed in one or more of claims 1 to 7, in which component B) is present in an amount of 0.1 to 10% by weight, the percent by weight being based on the weight of the brake fluid.
9. A process as claimed in one or more of claims 1 to 8, in which component B) comprises inhibitors selected from the group comprising mono-, di- and trialkylamines having 1 to 18 carbon atoms in each alkyl group, alkanolamines of formula 7 below



in which R^{12} is H or CH_3 , d is 0, 1 or 2, R^{13} is H, C_1 - to C_{18} -alkyl or a radical of the formula below



in which R^{12} and d have the meanings given, and R^{14} has one of the meanings of R^{13} , in an amount of 0.5 to 8% by weight, and triazoles in an amount of 0.01 to 0.5% by weight, the percent by weight being based on the weight of the brake fluid.

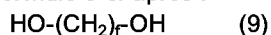
Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : BE, GR, NL, DF, FR, IT, DK, GB, LU

1. Liquide de frein protégé contre la corrosion des métaux, ayant essentiellement la constitution suivante :
 - A) au moins un composé du glycol en tant que composant principal,
 - B) au moins un inhibiteur pour liquides, à base de composés du glycol, et
 - C) de 0,005 à 0,5 % en poids, par rapport au poids du liquide de frein (fini), d'un mélange d'un phosphate acide (inhibiteur supplémentaire), constitué pour l'essentiel de monophosphates et de diphosphates, et qui a été obtenu par réaction d'un composé phosphoré avec un monoalcool et un polyol.
2. Liquide de frein selon la revendication 1, dans lequel la quantité du composant C) est de 0,01 à 0,1 % en poids.
3. Liquide de frein selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composant C) est un mélange de phosphates acides, que l'on obtient par réaction de l'oxyde de phosphore-V avec un mélange constitué d'un monoalcool et d'un alcanepolyol ayant de 2 à 12 atomes de carbone et de 2 à 6 groupes hydroxyle, en respectant une proportion molaire oxyde de phosphore-V:monoalcool:alcanepolyol de 1:2:4/ n' , où n' est le nombre des groupes hydroxyle de la molécule d'alcanepolyol, ou d'un excès stoechiométrique des composants alcooliques, par mélange ou malaxage des composants de la réaction à une température d'environ 0 à 120°C, à l'abri de l'humidité et en présence d'un gaz inerte, et ce pendant environ 1 à 6 heures.
4. Liquide de frein selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composant C) est un mélange de phosphates acides que l'on a obtenu par réaction d'oxyde de phosphore-V et d'un mélange constitué d'un monoalcool ayant la formule 8 ci-après :



dans laquelle R^{15} est H ou CH_3 , R^{16} est un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et e vaut de 0 à 15, et un alcanepolyol ayant la formule 9 ci-après :



dans laquelle f vaut de 2 à 8, ou encore ayant la formule 10 ci-après :



dans laquelle R^{17} est H ou CH_3 , et g vaut de 1 à 10, en respectant une proportion molaire oxyde de phosphore-V : monoalcool : alcanepolyol de 1:2:4/n', où n' est le nombre des groupes hydroxyle de la molécule d'alcanepolyol, ou d'un excès stoechiométrique des composants alcooliques, par mélange ou malaxage des composants de la réaction à une température d'environ 0 à 120°C, à l'abri de l'humidité et en présence d'un gaz inerte, et ce pendant environ 1 à 6 heures.

5. Liquide de frein selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lequel le composant A) est constitué de composés du glycol choisis parmi l'ensemble comprenant les glycols, les éthers monoalkyliques du glycol, les éthers dialkyls du glycol, les glycolformals, les esters de l'acide borique et du glycol et les esters de l'acide borique et des éthers monoalkyliques du glycol, et le composant B) est constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les alkylamines, les cycloalkylamines, les alcanolamines, les acides monocarboxyliques et leurs sels de métaux alcalins, les acides dicarboxyliques et leurs sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique, les triazoles, les imidazoles et les composés aromatiques antioxydants.

6. Liquide de frein selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lequel le composant A) est constitué de composés du glycol choisis parmi l'ensemble comprenant les glycols ayant la formule 1 ci-après :



dans laquelle R^1 est H ou CH_3 et, dans la chaîne polyalcoylène, représente aussi H et CH_3 , et x vaut de 1 à 8,

les éthers monoalkyliques du glycol ayant la formule 2 ci-après :



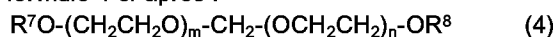
dans laquelle R^2 est H ou CH_3 et, dans la chaîne polyalcoylène, représente aussi H et CH_3 , R^3 est un radical alkyle en C_1 - C_4 et y vaut de 1 à 6,

Les éthers dialkyls du glycol ayant la formule 3 ci-après :



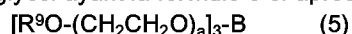
dans laquelle R^4 est H ou CH_3 et, dans la chaîne polyalcoylène, représente aussi H et CH_3 , R^5 est un radical alkyle en C_1 - C_4 , R^6 est un radical alkyle en C_1 - C_4 , et z vaut 1 à 6,

les glycolformals ayant la formule 4 ci-après :



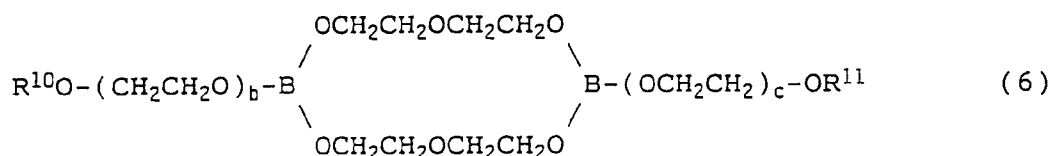
dans laquelle R^7 est un radical alkyle en C_1 - C_4 , R^8 est un radical alkyle en C_1 - C_4 , m vaut de 1 à 4 et n vaut de 1 à 4, et

les esters de l'acide borique et du glycol ayant la formule 5 ci-après :



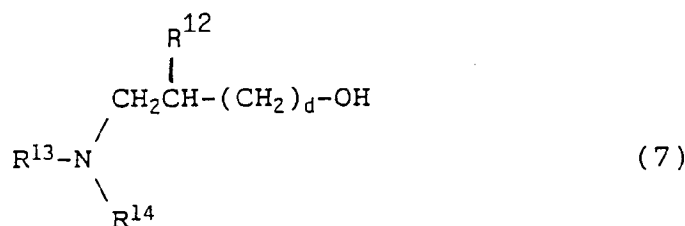
dans laquelle R^9 est un radical alkyle en C_1 - C_4 , et a vaut de 1 à 6, et

les esters de l'acide borique et des éthers monoalkyliques du glycol ayant la formule 6 ci-après :

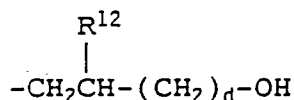


dans laquelle R^{10} est un radical alkyle en C_1-C_4 , R^{11} est un radical alkyle en C_1-C_4 , et b vaut de 1 à 6 et c vaut de 1 à 6,

Le composant B) étant constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les mono-, les di- et les trialkylamines ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, les alcanolamines ayant la formule 7 ci-après :

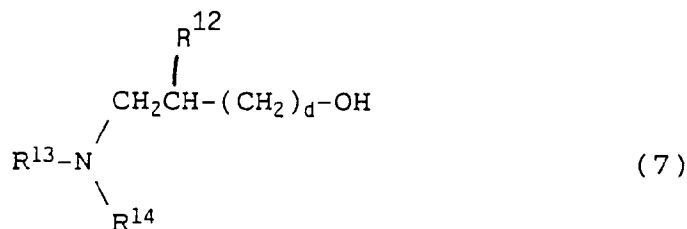


dans laquelle R^{12} est H ou CH_3 , d vaut 0, 1 ou 2, R^{13} est H, un radical alkyle en C_1-C_{18} ou un résidu ayant la formule ci-après :

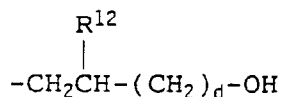


dans laquelle R^{12} et d ont les significations données ci-dessus, et R^{14} a l'une des significations de R^{13} , les acides monocarboxyliques en C_5-C_{18} et leurs sels de métaux alcalins, les acides dicarboxyliques de formule $HOOC-(CH_2)_k-COOH$ dans laquelle k vaut de 4 à 10, les sels de métaux alcalins de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique, et les triazoles, imidazoles et composés aromatiques antioxydants choisis parmi l'ensemble comprenant les phénols, les bisphénols, les crésols, les quinoléines et les naphthylamines.

7. Liquide de frein selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lequel le composant B) est constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les mono-, di- et trialkylamines ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, les alcanolamines ayant la formule 7 ci-après :



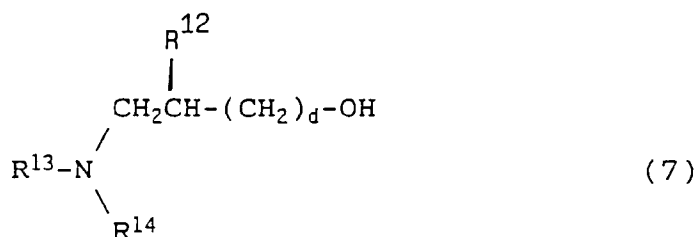
dans laquelle R^{12} est H ou CH_3 , d vaut 0, 1 ou 2, R^{13} est H, un radical alkyle en C_1-C_{18} ou un résidu ayant la formule ci-après :



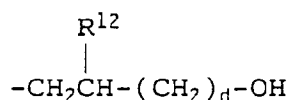
dans laquelle R^{12} et d ont les significations données ci-dessus, et R^{14} a l'une des significations de R^{13} , ainsi que les triazoles.

8. Liquide de frein selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans lequel le composant B) est présent en une quantité de 0, 1 à 10 % en poids par rapport au poids du liquide de frein.

9. Liquide de frein selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, dans lequel le composant B) est constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les mono-, di- et trialkylamines ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, les alcanolamines ayant la formule 7 ci-après :



dans laquelle R^{12} est H ou CH_3 , d vaut 0, 1 ou 2, R^{13} est H, un radical alkyle en C_1 - C_{18} ou un résidu ayant la formule ci-après :



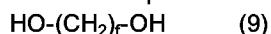
dans laquelle R^{12} et d ont les significations données ci-dessus, et R^{14} a l'une des significations de R^{13} , en une quantité de 0,5 à 8 % en poids, et les triazoles, en une quantité de 0,01 à 0,5 % en poids par rapport au poids du liquide de frein.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé pour préparer un liquide de frein protégé contre la corrosion des métaux, caractérisé en ce qu'on mélange les composants A) à C) ci-après, dans lesquels :
 - A) est au moins un composé du glycol servant de composant principal,
 - B) est au moins un inhibiteur pour liquides, à base de composés du glycol, et
 - C) représente de 0,005 à 0,5 % en poids d'un mélange de phosphates acides constitués essentiellement d'esters de l'acide monophosphorique et d'esters de l'acide diphosphorique, mélange que l'on a obtenu par réaction d'un composé phosphoré avec un monoalcool et un polyol, les pourcentages en poids étant rapportés au poids du liquide de frein.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la quantité du composant C) est de 0,01 à 0,1 % en poids.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composant C) est un mélange de phosphates acides, que l'on obtient par réaction de l'oxyde de phosphore-V avec un mélange constitué d'un monoalcool et d'un alcanepolyol ayant de 2 à 12 atomes de carbone et de 2 à 6 groupes hydroxyle, en respectant une proportion molaire oxyde de phosphore-V:monoalcool:alcanepolyol de 1:2:4/ n' , où n' est le nombre des groupes hydroxyle de la molécule d'alcanepolyol, ou d'un excès stoechiométrique des composants alcooliques, par mélange ou malaxage des composants de la réaction à une température d'environ 0 à 120°C, à l'abri de l'humidité et en présence d'un gaz inerte, et ce pendant environ 1 à 6 heures.
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le composant C) est un mélange de phosphates acides que l'on a obtenu par réaction d'oxyde de phosphore-V et d'un mélange constitué d'un monoalcool ayant la formule 8 ci-après :



dans laquelle R^{15} est H ou CH_3 , R^{16} est un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et e vaut de 0 à 15, et un alcanepolyol ayant la formule 9 ci-après :



dans laquelle f vaut de 2 à 8, ou encore ayant la formule 10 ci-après :



dans laquelle R^{17} est H ou CH_3 , et g vaut de 1 à 10, en respectant une proportion molaire oxyde de phosphore-V: monoalcool:alcanepolyol de 1:2:4/n', où n' est le nombre des groupes hydroxyle de la molécule d'alcanepolyol, ou d'un excès stoechiométrique des composants alcooliques, par mélange ou malaxage des composants de la réaction à une température d'environ 0 à 120°C, à l'abri de l'humidité et en présence d'un gaz inerte, et ce pendant environ 1 à 6 heures.

5. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lequel le composant A) est constitué de composés du glycol choisis parmi l'ensemble comprenant les glycols, les éthers monoalkyliques du glycol, les éthers dialkyls du glycol, les glycolformals, les esters de l'acide borique et du glycol et les esters de l'acide borique et des éthers monoalkyliques du glycol, et le composant B) est constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les alkylamines, les cycloalkylamines, les alcanolamines, les acides monocarboxyliques et leurs sels de métaux alcalins, les acides dicarboxyliques et leurs sels de métaux alcalins, les sels de métaux alcalins de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique, les triazoles, les imidazoles et les composés aromatiques antioxydants.
6. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, dans lequel le composant A) est constitué de composés du glycol choisis parmi l'ensemble comprenant les glycols ayant la formule 1 ci-après :



dans laquelle R^1 est H ou CH_3 et, dans la chaîne polyalcoylène, représente aussi H et CH_3 , et x vaut de 1 à 8,

les éthers monoalkyliques du glycol ayant la formule 2 ci-après :



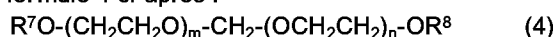
dans laquelle R^2 est H ou CH_3 et, dans la chaîne polyalcoylène, représente aussi H et CH_3 , R^3 est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ et y vaut de 1 à 6,

Les éthers dialkyls du glycol ayant la formule 3 ci-après :



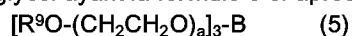
dans laquelle R^4 est H ou CH_3 et, dans la chaîne polyalcoylène, représente aussi H et CH_3 , R^5 est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, R^6 est un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et z vaut 1 à 6,

les glycolformals ayant la formule 4 ci-après :



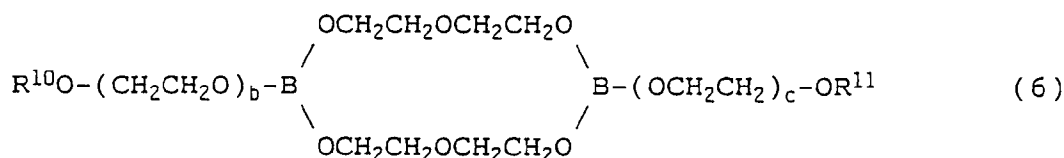
dans laquelle R^7 est un radical alkyle en C_1-C_4 , R^8 est un radical alkyle en C_1-C_4 , m vaut de 1 à 4 et n vaut de 1 à 4, et

les esters de l'acide borique et du glycol ayant la formule 5 ci-après :



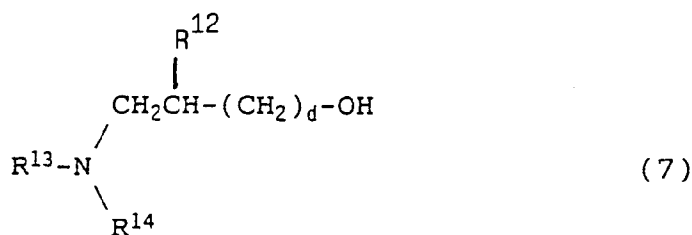
dans laquelle R^9 est un radical alkyle en C_1-C_4 , et a vaut de 1 à 6, et

les esters de l'acide borique et des éthers monoalkyliques du glycol ayant la formule 6 ci-après :

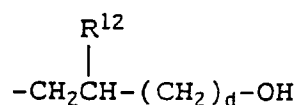


dans laquelle R^{10} est un radical alkyle en C_1-C_4 , R^{11} est un radical alkyle en C_1-C_4 , et b vaut de 1 à 6 et c vaut de 1 à 6,

Le composant B) étant constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les mono-, les di- et les trialkylamines ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, les alcanolamines ayant la formule 7 ci-après :

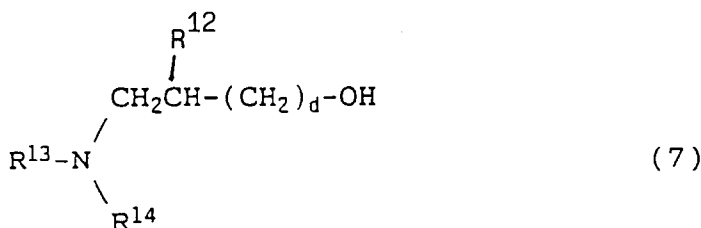


dans laquelle R^{12} est H ou CH_3 , d vaut 0, 1 ou 2, R^{13} est H, un radical alkyle en C_1-C_{18} ou un résidu ayant la formule ci-après :



dans laquelle R^{12} et d ont les significations données ci-dessus, et R^{14} a l'une des significations de R^{13} , les acides monocarboxyliques en C_5-C_{18} et leurs sels de métaux alcalins, les acides dicarboxyliques de formule $HOOC-(CH_2)_k-COOH$ dans laquelle k vaut de 4 à 10, les sels de métaux alcalins de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique, et les triazoles, imidazoles et composés aromatiques antioxydants choisis parmi l'ensemble comprenant les phénols, les bisphénols, les crésols, les quinoléines et les naphtylamines.

7. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lequel le composant B) est constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les mono-, di- et trialkylamines ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, les alcanolamines ayant la formule 7 ci-après :

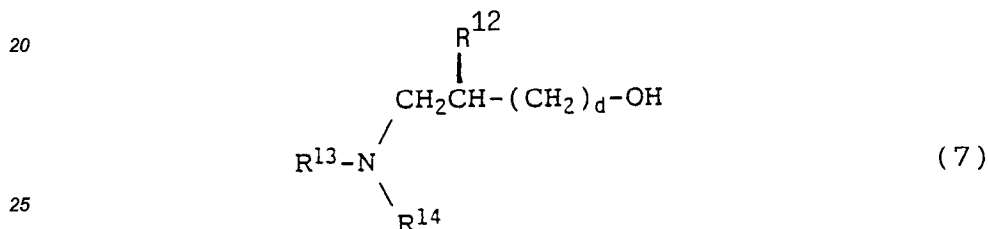


dans laquelle R^{12} est H ou CH_3 , d vaut 0, 1 ou 2, R^{13} est H, un radical alkyle en C_1 - C_{18} ou un résidu ayant la formule ci-après :



10 dans laquelle R^{12} et d ont les significations données ci-dessus, et R^{14} a l'une des significations de R^{13} , ainsi que les triazoles.

8. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, dans lequel le composant B) est présent en une quantité de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids du liquide de frein.
- 15 9. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, dans lequel le composant B) est constitué d'inhibiteurs choisis parmi l'ensemble comprenant les mono-, di- et trialkylamines ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans chaque groupe alkyle, les alcanolamines ayant la formule 7 ci-après :



dans laquelle R^{12} est H ou CH_3 , d vaut 0, 1 ou 2, R^{13} est H, un radical alkyle en C_1 - C_{18} ou un résidu ayant la formule ci-après :



dans laquelle R^{12} et d ont les significations données ci-dessus, et R^{14} a l'une des significations de R^{13} , en une quantité de 0,5 à 8 % en poids, et les triazoles, en une quantité de 0,01 à 0,5 % en poids par rapport au poids du liquide de frein.

40

45

50

55