11 Veröffentlichungsnummer:

0 071 167

A₁

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82106564.6

(5) Int. Cl.³: C 10 M 3/04 C 10 M 3/22

(22) Anmeldetag: 21.07.82

30 Priorität: 24.07.81 DE 3129244

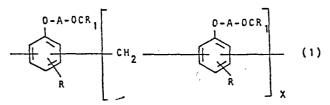
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.02.83 Patentblatt 83/6
- 84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL

- 7) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Postfach 80 03 20
- (72) Erfinder: Grossmann, Max, Dr. Martin-Luther-Strasse 65 D-6000 Frankfurt am Main 60(DE)

D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

72) Erfinder: Helwerth, Rainer, Dr. Georg-Büchner-Strasse 27 D-6236 Eschborn(DE)

- (54) Wasserlösliches Schmiermittel.
- (57) Wasserlösliche Schmiermittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel 1



wobei R Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkenyl, R_1 C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_2 - C_{18} -Alkenyl, A eine Gruppe der Formeln

X eine Zahl von 0 bis 15 bedeutet und die Zahlenwerte für m und n so gewählt sind, daß der Gesamtgehalt an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im Molekül 10 bis 800 Alkylenoxid-Einheiten beträgt.

HOE 81/F 183

Wasserlösliche Schmiermittel

Bei verformenden und spangebenden Metallbearbeitungen werden als Kühl- und Schmiermittel im allgemeinen Öle oder wäßrige Emulsionen von Mineralölen oder fetten Ölen eingesetzt, die anionische oder nichtionogene Emulgatoren oder Mischungen 5 solcher Emulgatoren enthalten. Diese Ölemulsionen können zur Verbesserung ihrer Gebrauchswerteigenschaften mehr oder weniger große Mengen an Stoffen enthalten, die die Schmierfähigkeit verbessern. Hierbei handelt es sich meist um chlor-, phosphor- oder schwefelhaltige Verbindungen. Trotzdem 10 genügen diese Ölemulsionen oftmals nicht den an solche Metallbearbeitungsmittel gestellten Anforderungen.

Als Mehrphasensysteme besitzen die Emulsionen aber oft eine nicht ausreichende physikalische Stabilität und neigen durch 15 Teilchenvergrößerung unter Betriebsbedingungen häufig zur Trennung in eine Öl- und eine Wasserphase. Die Emulsion wird dadurch für den genannten Anwendungszweck unbrauchbar und besitzt nicht mehr die optimalen Eigenschaften solcher Metallbearbeitungsflüssigkeiten.

20

Es besteht daher ein Bedarf an Metallbearbeitungsflüssigkeiten, die einerseits eine ausreichende Schmierwirkung besitzen, andererseits eine ausreichende Stabilität aufweisen.

25 Neuere Entwicklungen nutzen deshalb die Tatsache, daß wäßrige Einphasensysteme, wie sie beispielsweise in klaren Lösungen schmierwirksamer, wassermischbarer Polymerkörper auf Basis von Ethylonoxid und Propylenoxid vorliegen, derartigen nachteiligen Veränderungen nicht unterliegen und deshalb 30 eine vielfach höhere Lebensdauer im praktischen Betrieb aufweisen als die Emulsionen.

So ist bekannt, daß wasserlösliche Vertreter aus der Substanzklasse der Polyalkylenoxide, beispielsweise geradkettige oder verzweigtkettige Ethylen-Propylen-Blockpolymerisate für diesen Zweck Verwendung finden. (Vgl. Th. Mang u.a
u.a. in "Kontakt und Studium 1980" Bd. 61, Seite 35. Expert
Verlag)

5

Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß die Schmierwirkung dieser Substanzklasse in vielen Fällen nicht ausreicht, auch schwerere schnellaufende Bearbeitungsvorgänge im Bereich der spanenden Fertigung von Eisen- und Nichteisenmetallen 10 wie Fräsen oder Bohren bzw. Schneiden von Gewinden, durchzuführen.

Zweck der Erfindung ist daher die Bereitstellung von wasserlöslichen Schmiermitteln, die für Hochleistungsarbeitsgänge 15 wie Lochen, Gewindeschneiden, Gewindebohren und dgl. geeignet sind und nicht nur für die Bearbeitung von Eisenmetallen wie Stahl und Stahllegierungen, sondern auch für die Bearbeitung von Nichteisenmetallen wie Kupfer, Aluminium, Messing, Bronze und dgl. geeignet sind.

20

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche Schmiermittel, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel

25

30 enthalten, wobei R Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder C_1-C_{12} -Alkenyl, R₁ C_1-C_{18} -Alkyl oder C_2-C_{18} -Alkenyl, A eine Gruppe der Formeln

$$-(CH_2CH_2O)_m$$
 - und $-(C_3H_6O)_n$ -

35

X eine Zahl von O bis 15 bedeutet und die Zahlenwerte für

m und n so gewählt sind, daß der Gesamtgehalt an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im Molekül 10 bis 800 Alkylenoxid-Einheiten beträgt.

5 Bevorzugt sind solche Verbindungen der obigen Formel, worin R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, R_1 C_6 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Alkenyl, A eine Gruppe der Formel

-(CH₂CH₂O)_m-

X eine Zahl von 1 bis 9 bedeutet und der Zahlenwert für m 10 so gewählt ist, daß der Gesamtgehalt an Ethylenoxid im Molekül 40 bis 200 Ethylenoxid-Einheiten beträgt.

Die Herstellung der oben beschriebenen Verbindungen erfolgt nach bekannten Verfahren. So werden zunächst Phenol oder

- 15 Alkylphenole oder deren Mischungen mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd zu linearen oder cyclischen Novolaken kondensiert, wie es in Hultzsch, Chemie der Phenolharze, 1950, Seite 114 oder im US-Patent 4032514 oder in J. Org. Chem. Vol. 43, No. 25, 1978, 4905-4906 beschrieben ist. Diesc
- 20 Novolake werden dann mit Alkylenoxiden in bekannter Weise zu den Novolak-Oxethylaten umgesetzt und letztere in Carbon-säureester überführt. Zur Herstellung der linearen oder cyclischen Novolake können Phenol oder gegenüber Formaldehyd bifunktionelle Alkylphenole mit geradkettigen oder ver-
- 25 zweigten Alkylresten von C₁ bis C₁₂ oder deren Mischungen eingesetzt werden. Das bei der Novolakbildung auftretende Reaktionswasser muß entfernt werden. Dies kann gegebenenfalls azzotrop, während oder nach der Reaktion mit Aldehyden oder durch Anlegen von Vakuum erfolgen. Als Katalysator
- 30 können beispielsweise Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Oxalsäure, als alkalische Katalysatorer bevorzugt Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat eingesetzt werden.
- 35 Bei der Herstellung der Novolake entstehen entweder offenkettige oder cyclische Produkte. Im Falle der offenkettigen

Novolake sind die beiden freien Valenzen in den obigen Formeln jeweils durch Wasserstoffatome abgesättigt, während im Falle der cyclischen Novolake die beiden freien Valenzen zusammen den Ring schließen. Die linearen Novolake sind 5spröde bis weiche Harze, die cyclischen weiße oder gelbstichige, über 300°C schmelzende Feststoffe. Beide Typen stellen Gemische von mehrkettigen, durch Mcthylenbrücken verknüpfte Phenole oder Alkylphenole dar.

- 10 Die Oxalkylierung der linearen Novolake wird nach bekannten Verfahren mit Alkylenoxiden in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren bei etwa 100 - 210°C, bevorzugt 140 - 180°C, vorgenommen. Als alkalische Katalysatoren kommen vor allem Alkalihydroxide wie Kaliumhydroxid oder bevorzugt Natrium-15hydroxid oder Alkalialkoholate, wie Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat in Betracht. Die Konzentration dieser alkalischen Katalysatoren soll bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Novolakharz, betragen. Die Oxalkylierung kann drucklos oder in Druckgefäßen durchgeführt 20werden, wobei das Alkylenoxid gasförmig oder flüssig zugeführt werden kann. Die Menge des Alkylenoxids wird so bemessen, daß im Durchschnitt auf jede phenolische Hydroxygruppe des Novolakharzes 10 - 50 Alkylenoxidreste eingeführt werden. Die Oxalkylierung der hochschmelzenden cycli-25schen Novolake kann nach US-Patent 4 032 514, Beispiel 13C in Xylol-Suspension erfolgen. Das Xylol kann nach der Oxalkylierung als Wasser-Schleppmittel bei der Veresterung im Oxalkylat verbleiben.
- 30Die Veresterung der Novolak-Oxalkylate erfolgt nach bekannten Methoden mit Carbonsäuren ohne oder in Anwesenheit von Azeotrop-Schleppmitteln mit Carbonsäurederivaten, wie Carbonsäurehalogeniden, -anhydriden oder durch Umesterung mit C₁ bis C₄-Alkylestern der Carbonsäuren. Als Carbonsäuren 35kommen bevorzugt gesättigte Monocarbonsäuren mit 2 bis 20, insbesondere mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder deren

Mischungen in Frage. Als Beispiele seien angeführt: sogenannte Vorlauffettsäuren, 2-Ethyl-hexansäure, i-Nonansäure, Dodecansäure, i-Tridecansäure, Stearinsäure, i-Stearinsäure oder Ölsäure.

5 Diese Carbonsäuren können teilweise durch Carbonsäuren mit 2 - 5 Kohlenstoffatomen, z.B. Essigsäure ersetzt werden.

Die Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindungen, insbe sondere die Wasserlöslichkeit und das Schaumverhalten,

10 werden von der Länge der Reste R und R₁, von der Größe des Wertes für X und vom Oxalkylierungsgrad, ausgedrückt durch die Indizes m und n, beeinflußt. Allgemein ist zu sagen, daß die Wasserlöslichkeit abnimmt mit zunehmender Größe der Reste R und R₁ und mit abnehmendem Oxalkylierungsgrad. Durch geeignete Variationen dieser Substituenten läßt sich in jedem Fall die gewünschte Löslichkeit in Wasser erreichen. Die Trübungspunkte, gemessen in 1 %iger wäßriger Lösung sollen oberhalb 25°C, bevorzugt oberhalb 30°C liegen

20 Allgemeine Herstellvorschrift

25

In der folgenden Tabelle A sind eine Reihe von erfindungsge mäß zu verwendenden veresterten Novolak-Harzen dargestellt. Man erhält diese Verbindungen nach folgender Vorschrift.

Das Alkylphenol wird zusammen mit einer katalytisch wirksamen Menge an p-Toluolsulfonsäure in einem Kolben vorgelegt und erwärmt. Dann tropft man langsam eine 35 %ige

Formaldehydlösung zu, wobei die Menge an Formaldehyd durch die Größe des jeweiligen Wertes für X in der Tabelle bestimmt wird. Nach Abklingen der exotherm verlaufenden Reaktion heizt man noch ca. 16 Stunden unter Rückfluß nach Anschließend wird bei 120 - 140°C zunächst unter Normaldruck, dann unter vermindertem Druck das Wasser vollständi

35 abdestilliert. Nach dem Erkalien erhält man den Novolak al

sprödes fast farbloses Harz.

Der so erhaltene Novolak wird zusammen mit 1,1 g Natriumhydroxid in einen Autoklaven eingefüllt. Die Luft wird durch
5 Stickstoff verdrängt und es wird auf 150 - 170°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird flüssiges Ethylenoxid
bzw. ein Gemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid eingeleitet bis die Gewichtszunahme im Autoklaven die jeweils
unter A in der Tabelle angegebene Gesamt-Molmenge erreicht
10 hat. Anschließend wird noch eine Stunde nachgerührt.

In einem Rührgefäß, versehen mit Rührer und Kühler wird eine Mischung des oxalkylierten Novolaks, eine katalytisch wirksame Menge an p-Toluolsulfonsäure und die jeweils er15 forderliche Menge der Säure der Formel R₁-COOH eingefüllt und so lange unter Rühren auf eine Temperatur von ca. 170°C erhitzt, bis kein Wasser mehr abdestilliert und die Säurezahl auf einen Wert unter 3 abgesunken ist. Man erhält so das Veresterungsprodukt in Form einer braunen Substanz mit öliger bis wachsartiger Konsistenz.

Tabelle

		Eenkettige doindung	R	x	A	Ges.Mol	R ₁ - ∞
5		1	CH ₃	5,4	C_2H_4O	123,3	i-Nonanoyl
ر	A	2	p-CH ₃	3,2	C ₂ H ₄ O.	79,2	tt
	A	3	CH ₃	6,0	C ₂ H ₄ O	135,0	11
	A		H ·	6,7	C ₂ H ₄ O	101,4	11
	A	5	H/t-C ₄ H ₉ 1)	8,3	C ₂ H ₄ O	211,0	11
10		6	C ₉ H ₁₉	7,0	C ₂ H ₄ O	80,0	Acetyl
	A		919	•	C ₃ H ₆ O	20,0	
	78	7	p-CH ₃	3,8		100,2	2-Ethyl-hexanoyl
	A	8	p-CH ₃	3,8	2 4 C ₂ H ₄ O	90-100	i-Nonanoyl
	A	0	p c3	570	2.4		+ Acetyl
	_	0	н/С ₉ н ₁₉ 2)	9,2	с ₂ н ₄ 0	352,9	i-Nonanoyl
15	A		11/ C91119	6,5		230,6	· u
		10	0-CH ₃	2,9	C ₂ H ₄ O	72,3	i-Nonanoyl
	A	11	p-CH ₃	213	2.4	•	+ Acetyl
			671	4.6	СпО	115,6	i-Nonanoyl
		. 12	p-CH ₃		С ₂ Н ₄ О	100,7	11
20) A	. 13	p-CH ₃		C ₂ H ₄ O	104,7	ı
			p-CH ₃		C ₂ H ₄ O		Acetyl
	A	. 14	p-CH ₃		C ₂ H ₄ O	79,1	
	P	15	p-CH ₃	5,95	с ₂ н ₄ 0	203,5	i-Tridecanoyl
	P	A 16	p-CH ₃	3,8	$C_{2}^{H_{4}O}$	100,2	Neo-decanoyl
2	5 <i>I</i>	a 17	p-CH3	3,8	C ₂ H ₄ O		H

Cyclische Verbindung

30 B 1 p-CH₃ 4,0 C₂H₄O 99,3 i-Nonanoyl

- 1) Mischung Phenol und tert.-Butylphenol im Verhältnis 1:1
- 2) Mischung Phenol und Nonylphenol im Verhältnis 1:3

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metallbearbeitungsmittel benötigten Mengen an veresterten oxalkylierten Novolacken können in weiten Grenzen variieren.

- 5 Für die üblichen Metallbearbeitungsvorgänge reicht im allgemeinen eine Anwendungskonzentration von unter 10 Gew.-% aus. Es stellt ein Vorteil der erfindungsgemäßen Metallbearbeitungsmittel dar, daß sie bereits bei geringen Konzentrationen eine gute Wirksamkeit aufweisen. So kann mit den neuen Metall-10 bearbeitungsmitteln eine befriedigende Wirkung noch bei Konzentrationen von etwa 0,5 Gew.-% erreicht werden. Die Anwendungskonzentration der Metallbearbeitungsmittel richtet sich, wie auch bei bekannten Mitteln, vor allem nach der Art des Bearbeitungsganges der Werkstücke. Bei üblichen 15 Vorgängen liegt die Anwendungskonzentration der neuen Metallbearbeitungsmittel im Bereich von etwa ein bis acht Gew.-%. In besonders gelagerten Fällen können die obenangegebenen Werte jedoch auch unter- bzw. überschritten werden. So ist es bei besonders schweren Metallbearbeitungsvorgängen unter 20 Umständen angebracht, Lösungen mit einem Gehalt an veresterten oxalkylierten Novolaken bis zu etwa 25 Gew.-% ein-
- Die wasserlöslichen Schmiermittel können noch weitere Zusätze 25 wie z.B. Amine und übliche Korrosionsinhibitoren aus der Carbonsäurereihe und/oder Fettsäure-Amin-Kondensationsprodukte und/oder Bohrsäurealkanolamide enthalten.

zusetzen.

Die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse von vergleichenden 30 Prüfungen zeigen, daß die erfindungsgemäßen Metallbearbeitungsflüssigkeiten sehr starke Belastungen auszuhalten vermögen und daß sie deutlich bessere Belastungs- und Verschleißfestigkeitseigenschaften besitzen als die bekannten Zuhereitungen. Die erfindungsgemäßen Metallbearbeitungs35 flüssigkeiten sind aufgrund ihrer sehr guten Schmier- und Kühleigenschaften sowohl für schnelle Metallbearbeitungs-

gänge wie Drehen, Fräsen, Bohren, Schleifen usw., die meist nur eine relativ geringe Belastung des Schmiermittels mit sich bringen, als auch für schwere Arbeitsgänge, wie z.B. Gewindeschneiden, bei denen das Schmiermittel einer großen 5 Belastung ausgesetzt ist, in gleicher Weise gut geeignet.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten, sofern es nicht ausdrücklich anders vermerkt ist, die Teile Gewichtsteile und die Prozentangaben Gewichtsprozente.

10

Zur Qualitätsbeurteilung der Metallbearbeitungsmittel gemäß der Erfindung und zum Vergleich mit wäßrigen Lösungen bekannter Schmierstoffkomponenten wurde die Reibverschleißwaage nach Reichert herangezogen. Diese Vorrichtung besteht im wesentlichen aus zwei auswechselbaren Reibpartnern aus Stahl von unterschiedlicher Härte, wovon der eine, ein Schleifring, beweglich und der andere, eine Prüfrolle, starr angeordnet ist. Während der Prüfung werden Schleifring und Prüfrolle über ein Doppelhebesystem mit einer definierten Kraft axial gekreuzt aufeinander gepreßt. Der Schleifring taucht dabei teilweise in die zu untersuchende Metallbearbeitungsflüssigkeit ein und führt gleichzeitig eine Drehbewegung aus, wobei ein ständiger Schmiermitteltransport zur Reibverschleißzone zwischen Prüfrolle und Prüfring gewährleistet ist.

Durch die Drehbewegung entsteht in Abhängigkeit von der Druckaufnahmefähigkeit der jeweiligen Schmierflüssigkeit auf der Prüfrolle eine mehr oder minder große elliptische 30 Verschleißmarke. Auf dieser, nach einer bestimmten Laufzeit entstandenen Abriebfläche und der jeweiligen Anpreßkraft ergibt sich ein Zahlwert mit der Dimension /kp/cm²/, der als "spezifische Flächenpressung" bezeichnet wird und als Maß für die Tragfähigkeit von Schmierfilmen Verwendung findet.

35 (Vgl. Zeitschrift "Mineralöl-Technik" 3 (1958) Nr. 2, Seiten 1 - 17).

Die Prüfungen wurden an wäßrigen Lösungen mit steigenden Gehalten an Wirksubstanz veresterter oxethylierter Novolbzw. EO/PO-Blockpolymerevon 1, 2 und 5 Gew.-% durchgefüh

5 Die Metallbearbeitungsflüssigkeiten wurden durch Lösen c Wirksubstanzen in Trinkwasser von 20° dH hergestellt.

Beispiel 1: Verbindung A 1 aus Tabelle A
Beispiel 2: Verbindung A 2 aus Tabelle A
10 Beispiel 3: Verbindung A 4 aus Tabelle A
Beispiel 4: Verbindung A 7 aus Tabelle A
Beispiel 5: Verbindung A 12 aus Tabelle A
Beispiel 6: Verbindung B 1 aus Tabelle A

15 Vergleichs-

20 Vergleichs-

produkt II: Verzweigtkettiges EO/PO-Blockpolymer.

Reaktionsprodukt aus Ethylendiamin +

30 Ethylenoxid + 60 Propylenoxid

25 Die Ergebnisse der vergleichenden Prüfungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle B

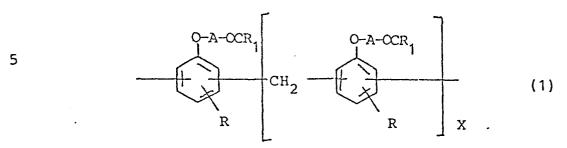
I	Beispiel .	Gehalt an Wirksubstanz	
		Gew%	pressung (kp/cm ²)
5	1	· 1·	320
		2	350
			445
•	2	. 1	300
0		2	350
-		5	445
•	3	1	330
		2 .	385
5	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	5	480
•	4	1	310
		2	345
0		5	400
Ū	5	1 ·	310
		2 .	350
			445
5	6	1	270
		2	300
		<u></u>	365
	Vergleich	I 1	175
0		2	190
		5	210
	Vergleich	II 1	220
		2 .	240
35		5	300

Die Meßergebnisse zeigen die deutlich überlegene Schmiereigenschaften der erfindungsgemäßen Metallbearbeitungshilfsmittel. Es hat sich gezeigt, daß die neuen Schmierstoffe gemäß der Erfindung sehr starke Belastungen auszu5 halten vermögen und daß-sie eine deutlich bessere Belastur
festigkeit und bessere Verschleißeigenschaften besitzen al
wäßrige Lösungen bereits bekannter Schmierstoffe.

Die erfindungsgemäßen Schmierstoffe sind daher nicht nur sehr gut geeignet als Hilfsmittel für normale Metallbe-arbeitungsvorgänge wie Drehen, Bohren, Schleifen und dergleichen, die im allgemeinen eine vergleichsweise nur geringe Belastung des Schmiermittels mit sich bringen, sond sie sind mit Vorteil auch für sehr schwere Bearbeitungsvo gänge wie z.B. Gewindeschneiden einzusetzen.

Patentansprüche:

 Wasserlösliche Schmiermittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel 1



wobei R Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl oder C_1-C_{12} -Alkenyl, C_1-C_{18} Alkyl oder C_2-C_{18} -Alkenyl, A eine Gruppe der Formeln

$$-(CH_2CH_2O)_m$$
 - und $-(C_3H_6O)_n$ -

- X eine Zahl von 0 bis 15 bedeutet und die Zahlenwerte für m und n so gewählt sind, daß der Gesamtgehalt an Ethylen-oxid und/oder Propylenoxid im Molekül 10 bis 800 Alkylen-oxid-Einheiten beträgt.
- 20 2. Wasserlösliche Schmiermittel nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel 1, wobei R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, R_1 C_6 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{18} -Alkenyl, A eine Gruppe der Formel

X eine Zahl von 1 bis 9 bedeutet und der Zahlenwert für m und n so gewählt ist, daß der Gesamtgehalt an Ethylenoxid im Molekül 40 bis 200 Ethylenoxideinheiten beträgt.





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

EP 82 10 6564

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments n c der maßgebl	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)			
A		Seite 3, Absatz satz 2 * & FR - A 3 - A - 1 313 479	1,2	C 10 M C 10 M	3/0- 3/2:	
А		Seite 2, Zeilen Zeile 7 - Seite Z - A - 3 021 712	1,2			
A .	US-A-2 692 859 (al.) * Ansprüche 9,13	•	1,2			
	~~~~			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Ci. 3)		
		•		C 10 M		
	er vorliegende Recherchenbericht wurde	e für alle Patentansprüche erstellt.				
	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 02-11-1982	ROTS	Pruter AERT L.D.C.	,	

EPA Form 1503

Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer

anderen Veroffentlichung derselben Kategorie

A : technologischer Hintergrund
 O : nichtschriftliche Offenbarung
 P : Zwischenliteratur
 T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsatze

D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument