

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑪ Anmeldenummer: **87103577.0**

⑤ Int. Cl. 4: **C23F 11/14**, C10M 133/00

⑫ Anmeldetag: **12.03.87**

③ Priorität: **20.03.86 DE 3609401**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

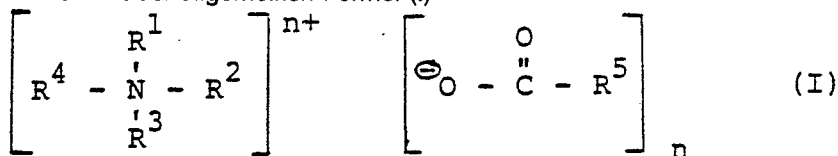
⑧ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

⑦ Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

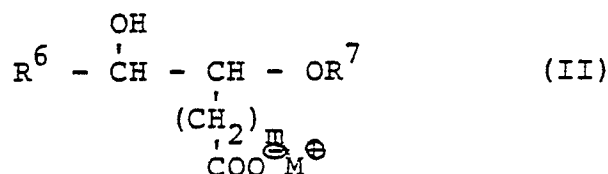
⑦ Erfinder: **Schmid, Karl Heinz, Dr.**
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: **Meffert, Alfred, Dr.**
Marie-Curie-Strasse 10
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Gruber, Bert, Dr.**
Albert-Schlangen-Strasse 28
D-5012 Bedburg(DE)

⑤ **Wasserlösliche Mischungen von Fettsäure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren bzw. deren Alkali-oder Ammoniumsalzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen.**

⑦ Die Erfindung betrifft wasserlösliche Mischungen zur Korrosionsinhibierung, die ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)



in der n = 1 oder 2 bedeuten und R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R⁵ für Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht und ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)



in der R⁶ für einen Alkyl-oder Alkylenrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R⁷ für einen aus einer Di-oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, M[⊕] = H[⊕], Na[⊕], K[⊕] oder ein Ammoniumion [R¹R²R³R⁴N]ⁿ⁺ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen von 0 bis 18 bedeutet, enthalten, sowie ein Verfahren zur Herstellung derartiger wasserlöslicher Mischungen von Ammoniumsalzen von Fettsäuren und Polyolfettsäuren und/oder deren Salzen, und die Verwendung derartiger Mischungen zur Korrosionsinhibierung in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schließölen, Lösungen für die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln.

Wasserlösliche Mischungen von Fettsäure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalzen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Mischungen von Fettsäure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalzen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung derartiger Mischungen zur Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen.

In technischen Prozessen der Bearbeitung von Metalloberflächen, beispielsweise durch Bohren, Schneiden, Walzen oder Schleifen, sowie der Metallreinigung, treten immer wieder Korrosionsprobleme auf. Hier wie auch in technischen Kühlprozessen, die auch in Gegenwart von Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeitsmischungen abspielen, kommen korrosionsgefährdete Metalle, vornehmlich Eisen oder eisenhaltige Legierungen, mit wässrigen technischen Reinigern, Kühlwässern, Kühlschmierstoffen für die Metallbearbeitung etc. in Kontakt und werden unter ungünstigen Bedingungen korrodiert. Dies hat einerseits eine verringerte Lebensdauer der Apparaturen zur Folge, andererseits müssen in Prozessen, in denen die Metalloberflächen an schließend weiterverarbeitet, gegebenenfalls mit korrosionsschützenden Überzügen versehen werden sollen, aufwendige Arbeitsprozesse zwischengeschaltet werden, um die schon korrodierten Metalloberflächen frei von Korrosion für die Folgeprozesse zur Verfügung zu stellen.

Aus der DE-AS 11 49 843 und der EP-PS 0 002 780 sind Aminsäuren bzw. Alkanolaminsäuren von Maleinamidsäure und ihren Derivaten als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen bekannt. Derartige Verbindungen weisen je nach Substituenten eine gute bis für die Verwendung in wässrigen Systemen ausreichende Wasserlöslichkeit auf und zeigen eine für die Anwendungszwecke zufriedenstellende Korrosionsschutzwirkung, haben jedoch den Nachteil, daß sie ausgesprochen stark schäumen. Dies wird vor allem dann beobachtet, wenn die entsprechenden Inhibitoren Kühlwässern oder Kühlschmierstoffen zugesetzt werden. Es war daher im Zusammenhang mit derartigen Verbindungen der Zusatz eines Schaumdämpfers erforderlich. Zudem zeigte sich, daß derartige Verbindungen mitunter ausgesprochen empfindlich auf Schwankungen in der Wasserhärte reagieren.

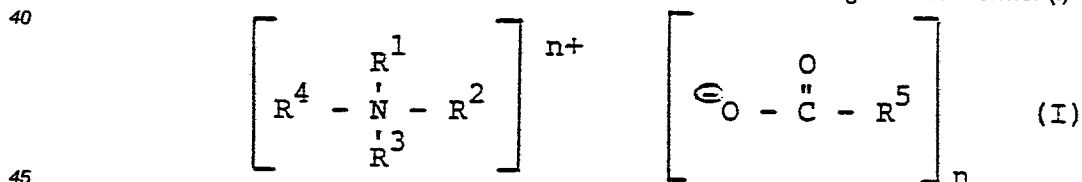
Aus der DE-OS 29 43 963 sind Alkanolaminsalze von Alkenylbernsteinsäuren als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen bekannt. In der US-PS 3 374 171 wurden außerdem Aminsäuren von Fettsäuren mit 6 bis 9 C-Atomen als wasserlösliche Korrosionsinhibitoren offenbart. Es wurden dabei Fettsäuren wie Capron-, Capryl-, Heptan- und Pelargonsäure mit Alkanolaminen neutralisiert und mit Polyoxyalkylenglykolen vermischt.

Das Neutralisationsprodukt aus Di-n-butylamin mit einem 1 : 1-Gemisch aus Caprylsäure und Caprinsäure ist im Vergleich zu den mit Alkanolaminen neutralisierten Fettsäuren besser in der korrosionsinhibierenden Wirkung. Nachteilig an diesem Produkt ist jedoch, daß es ausgesprochen unangenehm riecht. Aufgrund der großen Oberflächen, die mit derartigen Korrosionsinhibitoren behandelt werden, kommt es daher zu einer nicht hinnehmbaren Geruchsbelästigung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein wasserlösliches Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, das auf metallischen Oberflächen aus Eisen oder Eisen enthaltenden Legierungen zu einer guten Korrosionsinhibierung führt. Zudem war eine möglichst geringe Schaumneigung und Wasserhärteempfindlichkeit sicherzustellen und außerdem zu gewährleisten, daß aufgrund der in derartigen Mitteln enthaltenen Inhaltsstoffe keine Geruchsbelästigung auftritt.

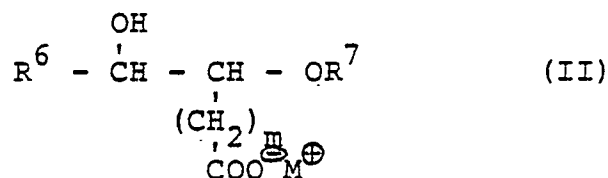
Die Erfindung betrifft wasserlösliche Mischungen zur Korrosionsinhibierung, die

a) ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)



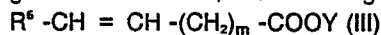
in der $n = 1$ oder 2 bedeuten; R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R^5 für unverzweigte und/oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und

b) ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)

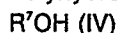


5 in der R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R^7 für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, $\text{M}^{\oplus} = \text{H}^{\oplus}, \text{Na}^{\oplus}, \text{K}^{\oplus}$ oder ein Ammoniumion $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^{n+}$ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18 bedeutet, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, enthalten.

10 Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung derartiger Mischungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ungesättigte Fettsäuren der allgemeinen Formel (III)



15 in der R^6 und m die obigen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff ist, oder deren Derivate, in denen Y den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols wie z.B. des Glycerins oder Methanols bedeutet, nach an sich bekannten Methoden epoxidiert, das erhaltene Epoxid nach an sich bekannten Methoden mit einer Di- oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV)



20 in der R^7 für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, umsetzt, gegebenenfalls die Derivate der erhaltenen Polyolfettsäure mit Basen der allgemeinen Formel $\text{M}^{\oplus}\text{OH}^{\ominus}$, in der $\text{M}^{\oplus}$ die oben genannten Bedeutungen hat, oder mit einer Säure verseift und die erhaltene Polyolfettsäure und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) und gegebenenfalls weitere Polyolfettsäuren der genannten allgemeinen Formel mit einem oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der obigen allgemeinen Formel (I) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 sowie gegebenenfalls mit Wasser mischt.

25 Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung derartiger wasserlöslicher Mischungen von Fettsäure-Ammonium-Salzen und Polyolfettsäuren und/oder deren Salzen zur Korrosionsinhibierung in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schließölen, Lösungen für die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen zur Korrosionsinhibierung enthalten als eine 30 Komponente ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren der oben genannten allgemeinen Formel (I). In (I) können n 1 oder 2 bedeuten und einer oder mehrere der Reste $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 gleich sein oder auch alle Reste voneinander verschieden sein. Sie können dabei für Wasserstoff und unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest oder -mit $n = 2$ -für Aminoalkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen. Als Alkylreste kommen damit die Reste 35 Methyl, Ethyl, *n*-Propyl, *i*-Propyl, *n*-Butyl, *i*-Butyl, *tert*-Butyl, sowie *n*-Pentyl oder *n*-Hexyl sowie deren verzweigte Isomere in Frage. Geeignete Hydroxyalkylreste sind Hydroxymethylen- oder Hydroxyethylenreste oder deren höhere Homologe mit 3 bis 6 C-Atomen im Alkylrest. Als Aminoalkylreste lassen sich entsprechend Aminomethylen-, Aminoethylen- oder Aminopropylenreste oder deren höhere Homologe mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. entsprechende, am N-Atom mit C_{1-3} -Alkylgruppen substituierte Aminoalkylreste 40 nennen.

Bevorzugt werden Verbindungen (I) mit $n = 1$, in denen ein Rest im Ammoniumkation für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen und die restlichen Reste für Wasserstoff stehen, oder Verbindungen (I), in denen zwei dieser Reste für eine Alkylgruppe mit 3 oder 4 C-Atomen und die beiden anderen Reste für Wasserstoff stehen. Bevorzugt sind ferner Verbindungen (I) mit $n = 2$, in denen einer der Reste im 45 Ammoniumkation einen Aminoalkylrest gemäß der vorstehenden Definition bedeutet und die somit zwei kationische N-Atome aufweisen; einer der anderen Reste steht für einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, die restlichen beiden Reste für Wasserstoff.

Besonders bewährt haben sich Ammoniumsalze (I) mit Ammoniumkationen, in denen zwei Reste für eine *n*-Butylgruppe und die beiden anderen Reste für Wasserstoff stehen, sowie solche Ammoniumsalze (I), 50 in denen das Ammoniumkation für $[\text{N}, \text{N}-\text{Dimethylpropylendiamin}-1,3]^{2+}$ steht.

Der Rest R^5 in der allgemeinen Formel (I) steht für unverzweigte und/oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen. Als Reste R^5 kommen insbesondere *i*-Heptyl, *i*/*n*-Octyl, *i*-Nonyl oder *n*-Decyl in Frage. Die Ammoniumsalze (I) stammen damit beispielsweise von Caprylsäure, Isononansäure oder Caprinsäure.

Bevorzugt werden als Ammoniumsalzkomponente Mischungen von Ammoniumsalzen zweier Fettsäuren, die jeweils die allgemeine Formel (I) aufweisen, angesehen. Es haben sich insbesondere Mischungen zweier Ammoniumsalze im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bewährt. Als besonders vorteilhaft erwiesen sich Mischungen von Ammoniumsalzen (I), die aus der Neutralisation eines Gemisches von 50 %
 5 Caprilsäure und 50 % Caprinsäure mit Aminen mit 1 bis 8 C-Atomen entstehen, wie beispielsweise mit Di-n-butylamin, N,N-Dimethylpropylendiamin-(1,3) oder 2-Amino-2-methylpropanol-1.

Die erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen enthalten eines oder mehrere der Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Mischungen. Als bevorzugt sind dabei Mengen im Bereich von 10
 10 bis 50 Gew.-% anzusehen.

Als weitere Komponente sind in den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen eine oder mehrere Polyol fettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) enthalten. In der allgemeinen Formel (II) steht R⁶ für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl-oder Alkylrest mit 1 bis 19 C-Atomen. Es kommen also die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert-Butyl sowie n-Pentyl, n-
 15 Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl oder n-Nonadecyl sowie die verzweigten Isomere der genannten Alkyl- bzw. Alkylreste in Frage. Bevorzugt werden dabei Alkylreste, deren Kohlenstoffzahl im Bereich von 8 bis 15 liegt.

In der genannten allgemeinen Formel (II) steht m für ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18, bevorzugt im Bereich von 8 bis 14. In der Praxis haben sich Verbindungen der Allgemeinen Formel (II) besonders
 20 bewährt, in denen der Rest R⁶ für n-Octyl und m für 7 steht.

In der allgemeinen Formel (II) steht R⁷ für einen organischen Rest, der formal aus einer Di-oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstanden ist. Als Di-oder Polyhydroxyverbindungen haben sich dabei die Verbindungen aus der folgenden Gruppe besonders bewährt:

25 Ethylenglykol
 Glycerin
 Diglycerin
 Propylenglykol
 Diethylenglykol
 30 Dipropylenglykol
 Trimethylolethan
 Trimethylolpropan
 Neopentylglykol
 Pentaerythrit
 35 Dipentaerythrit
 Sorbit
 Sorbitan
 Diethanolamin
 Triethanolamin

40

45

50

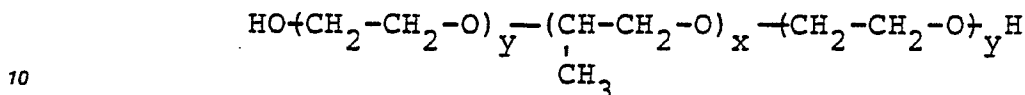
55

Polethylenglykol $(\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ mit $n = 1 - 10$)

Polypropylenglykol $(\text{H}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n\text{OH}$ mit $n = 1 - 10$)

5 Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere, d.h.

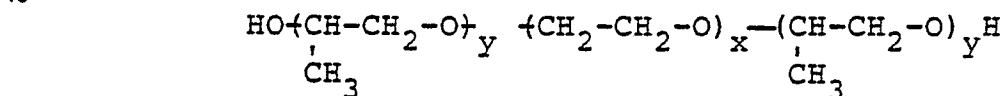
Verbindungen der Formel



mit $x + y = 2 - 10$ und

Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere, d.h.

Verbindungen der Formel



mit $x + y = 2 - 10$

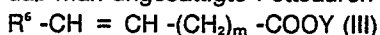
20 Der Alkoxyrest R^7O -in der allgemeinen Formel (II) entsteht dabei im Zuge des nachfolgend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahrens, in dem Di-oder Polyhydroxyverbindungen der Formel (IV) an ein Epoxid einer ungesättigten Carbonsäure(III) addiert werden.

Unter die Produkte der Formel (II) fallen auch Gemische von Verbindungen, in denen zwei oder mehr Fettsäuremoleküle durch eine Di-oder Polyhydroxyverbindung der Formel (IV) miteinander verknüpft sind.

25 Statt der Polyolfettsäuren der oben angegebenen allgemeinen Formel (II), in denen $\text{M}^\oplus$ jeweils für $\text{H}^\oplus$ steht, sind auch deren wasserlösliche Salze verwendbar. Als solche sind bevorzugt Alkalimetallsalze, z.B. Natrium-und/oder Kaliumsalze, in denen $\text{M}^\oplus$ für $\text{Na}^\oplus$ bzw. $\text{K}^\oplus$ steht, zu nennen. Mit Vorteil lassen sich auch Salze (II) verwenden, in denen $\text{M}^\oplus$ für ein Ammoniumkation $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^{n+}$ steht, wobei R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 sowie n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

30 In den erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen zur Korrosioninhibierung können ein oder mehrere Polyolfettsäuren oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) enthalten sein. Die Gesamt mengen der genannten Verbindungen (II) liegen dabei im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischungen, bevorzugt im Bereich von 50 bis 90 Gew.-%.

Das Verfahren zur Herstellung derartiger wasserlöslicher Mischungen zur Korrosionsinhibierung kann als an sich bekannt bezeichnet werden. Die Polyolfettsäuren der allgemeinen Formel (II) werden dabei im wesentlichen nach dem in der DE-OS 33 18 596 beschriebenen Verfahren hergestellt. Dies besteht darin, daß man ungesättigte Fettsäuren der allgemeinen Formel (III)



40 in der R^6 und m die obigen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff ist, oder deren Derivate, in denen Y den Rest eines ein-oder mehrwertigen Alkohols wie z.B. des Glycerins oder Methanols bedeutet, nach an sich bekannten Methoden epoxidiert. Dies kann beispielsweise unter Verwendung von Peroxycarbonsäuren nach an sich bekannten Methoden geschehen. Die Epoxydation liefert dabei Epoxide, in denen der Oxiranring die Position im Molekül einnimmt, die im Edukt durch die mit der Doppelbindung verbundenen Kohlenstoffatome vorgegeben ist. Das erhaltene Epoxid wird dann nach ebenfalls an sich bekannten Methoden mit einer

45 Di-oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV)
 R^7OH (IV)

umgesetzt, in der R^7 die obigen Bedeutungen hat. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß die Epoxide unter Säurekatalyse mit einem Überschuß der genannten Di-oder Polyhydroxyverbindung (IV) umgesetzt werden, wobei sich der Oxiranring öffnet und der Epoxidsauerstoff zur Hydroxygruppe wird und das benachbarte Kohlenstoffatom den Alkoxyrest $-\text{OR}^7$ der zur Ringöffnung verwendeten Di-oder Polyhydroxyverbindung trägt. Gegebenenfalls wird bei der Umsetzung mit der Di-oder Polyhydroxyverbindung (IV) auch die freie Carboxylgruppe verestert bzw. die mit dem Rest Y veresterte endständige Gruppe $-\text{COOY}$ in der allgemeinen Formel (III) umgeestert. Gewünschtenfalls werden dann die Derivate der erhaltenen Polyolfettsäuren, deren Carboxylgruppe regelmäßig verestert ist, mit Basen der allgemeinen Formel $\text{M}^\oplus\text{OH}$, in der $\text{M}^\oplus$ die oben genannten Bedeutungen von $\text{Na}^\oplus$, $\text{K}^\oplus$, $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^{n+}$ usw. hat, oder mit einer Säure

verseift. Dabei werden dann die freien Polyolfettsäuren der allgemeinen Formel (II), in der $M^{\oplus}$ für das Wasserstoffion steht, oder deren Salze der Formel (II), in der $M^{\oplus}$ für ein Alkalimetallkation wie $Na^{\oplus}$ oder $K^{\oplus}$ oder für ein Ammoniumion $[R^1R^2R^3R^4N]^{n+}$ mit den oben angegebenen Bedeutungen für R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sowie n steht, gebildet.

- 5 Unter den Begriff der ungesättigten Fettsäuren der allgemeinen Formel (III) bzw. der Di-oder Polyhydroxyverbindungen der Formel (IV) fallen auch ungesättigte Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung bzw. Di-oder Polyhydroxyverbindungen, wie sie allgemein aus technisch verfügbaren Ölen und Fetten, wie z.B. Sojaöl, Leinöl, Rüböl etc., erhältlich sind.

- 10 Die auf diesem Wege erhaltene Polyolfettsäure oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) wird dann gewünschtenfalls mit weiteren Polyolfettsäuren der genannten allgemeinen Formel sowie mit einem oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 3 : 1, sowie gegebenenfalls mit Wasser vermischt.

- Die auf diesem Wege erhaltenen erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen sind hervorragend geeignet als Mittel zur Korrosionsinhibierung in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schleifölen, Lösungen für 15 die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln. Überraschend in der Verwendung derartiger Mischungen ist, daß Polyolfettsäuren und deren Salze der allgemeinen Formel (II) als solche keinerlei korrosionsinhibierende Eigenschaften aufweisen. Die genannten Verbindungen wirken jedoch in Kombination mit den Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) insofern stark synergistisch, als sie deren Vermögen deutlich steigern, die Korrosion auf Metalloberflächen zu inhibieren. So ist es 20 beispielsweise möglich, die Konzentration der Ammoniumsalze von Fettsäuren, die als solche -wie aus dem Stand der Technik bekannt -schon korrosionsinhibierende Eigenschaften aufweisen, um bis zu 50 % zu reduzieren, ohne daß dabei eine Verschlechterung des Korrosionsschutzes eintritt. Es ist weiterhin als Vorteil der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Mischungen anzusehen, daß sie eine ausgeprägte Schaumarmut aufweisen und zudem die bei der alleinigen Verwendung der Ammoniumsalze von Fettsäuren mit 25 der allgemeinen Formel (I) beanstandete Geruchsbelästigung nicht auftritt. Zudem sind die erfindungsgemäßen Mischungen auch in ausgesprochen hartem Wasser ausgezeichnet löslich. Auch diese Eigenschaft wird in Mischungen, die neben ein oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) auch eine oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) enthalten, deutlich verbessert.

- 30 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

- 35 Herstellung des Kaliumsalzes einer Polyolfettsäure der allgemeinen Formel (II) ($R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2,2\text{-Bis(hydroxymethyl)-butyl}$, $M^{\oplus} = K^{\oplus}$)

- 670 g 1.1.1-Tris-(hydroxymethyl)-propan (Trimethylolpropan), 1,5 g Schwefelsäure und 1175 g epoxydirtes Sojaöl wurden 1,5 h lang unter Rühren auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 50°C wurde eine 40 wässrige Lösung von 247 g KOH in 623 g Wasser zugesetzt und das Reaktionsgemisch weiter 3 h lang auf 100°C erhitzt. Man erhielt auf diese Weise eine 80 %ige wässrige Lösung des Kaliumsalzes der Polyolfettsäure (II) ($R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2,2\text{-Bis(hydroxymethyl)-butyl}$, $M^{\oplus} = K^{\oplus}$).

Beispiel 2

Herstellung des Kaliumsalzes der Polyolfettsäure (II) mit $R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2,3\text{-Dihydroxypropyl}$, $M^{\oplus} = K^{\oplus}$.

- 50 920 g Glycerin, 3,5 g Schwefelsäure und 1758 g epoxydierter Ölsäuremethylester wurden unter Rühren 2 h lang auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlung auf 50°C wurde das heterogene Reaktionsgemisch mit 30 %iger methanolischer Natriummethylatlösung neutralisiert, die Glycerinphase abgetrennt und die verbleibende Phase bei 200°C und einem Druck von 0,01 mbar von ca. 200 g flüchtigen Anteilen befreit. Der Destillationsrückstand bestand aus einem hellgelben Öl.

55

712 g dieses Öls wurden mit einer Lösung von 80 g NaOH in 453 g Wasser bei 100°C 3 h lang erhitzt. Nach Abkühlen auf 70°C wurde das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 eingestellt, die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit auf 60°C erwärmtem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wird eine Polyolfettsäure (II) ($R^6 = n\text{-Octyl}$, $m = 7$, $R^7 = 2,3\text{-Dihydroxypropyl}$, $M^{\oplus} = H^{\oplus}$) erhalten. 69,3 g dieser Polyolfettsäure werden mit 16,8 g einer 50 %igen wässrigen Kaliumhydroxidlösung neutralisiert und mit 63,9 g deionisiertem Wasser verdünnt.

Beispiel 3

Herstellung einer korrosionsinhibierenden Mischung.

53 g des Neutralisationsproduktes eines Gemisches aus 50 Gew.-% Caprylsäure und 50 Gew.-% Caprinsäure mit Di-n-butylamin wurden mit 100 g des Produktes aus Beispiel 1 und 60 g Wasser vermischt.

Beispiel 4

Herstellung einer weiteren korrosionsinhibierenden Mischung.

50 g des Neutralisationsproduktes eines Gemisches aus 50 Gew.-% Caprylsäure und 50 Gew.-% Caprinsäure mit Di-n-butylamin wurden mit 150 g des Produktes aus Beispiel 2 vermischt.

Beispiel 5

250 g Trimethylolpropan, 0,56 g konzentrierte Schwefelsäure und 439 g epoxidiertes Sojaöl wurden unter Rühren 1,5 h auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlung auf 90°C wurde das Reaktionsgemisch mit 75 ml einer 50 %igen wässrigen Natriumhydroxidlösung versetzt und 3 h bei 100°C verseift. Nach abermaligem Abkühlen auf 90°C wurde das Reaktionsgemisch mit 500 g 30%iger wässriger Phosphorsäure auf pH 2 eingestellt, die wässrige Phase abgetrennt und die verbleibende organische Phase mit 2 x 40 ml Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltenen 622 g Polyolfettsäure wurden mit 131 g Diethanolamin neutralisiert. Das Produkt wurde anschließend mit 653,6 g deionisiertem Wasser verdünnt.

Beispiel 6

150 g der nach Beispiel 5 hergestellten Substanz wurden vermischt mit 50 g des Neutralisats aus 50 Gew.-% Caprylsäure und 50 Gew.-% Caprinsäure mit Di-n-butylamin.

Beispiel 7

Korrosionstest nach DIN 51360.

Die Mischungen aus den Beispielen 3 und 4 wurden in Konzentrationen von 0,5 und 1 Gew.-%, angegeben als Ammoniumsalz-Polyolfettsäure-Mischung in der Gesamtmenge Wasser, in Wasser unterschiedlicher Härte gegeben, vollständig gelöst und im Korrosionstest nach DIN 51360 auf die korrosionsinhibierende Wirkung überprüft. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen.

Als Vergleich wurde das kommerziell erhältliche Aminsatz eines 1 : 1-Gemisches aus Caprylsäure und Caprinsäure mit Di-n-butylamin, nachstehend als "Vergleichssubstanz" bezeichnet, herangezogen. Dessen Konzentration in der Anwendungslösung betrug 1 bzw. 2 Gew.-%.

Die Bewertung der Korrosion auf den getesteten Blechen erfolgte nach folgender Skala:

0 = keine Korrosion,

1 = Spuren von Korrosion,

2 = leichte Korrosion,

3 = mäßige Korrosion,

4 = starke Korrosion.

Tabelle 1

5 Korrosionsinhibierende Wirkung von Mischungen gemäß
der Erfindung im Vergleich zu einem bekannten Inhibi-
tor.

10	Prod. aus Beispiel	Konzentration* (%)	Wasserhärte (°dH)				
			0	5	10	15	20
15	3	0,5	1	3	4	4	4
		1,0	0	0	0	0	1
	4	0,5	3	4	4	4	4
20		1,0	0	0	0	1	1
	6	0,5	0	2	3	3	4
		1,0	0	0	0	0	0
25	Vergleichs-	1,0	1	3	4	4	4
	substanz	2,0	0	0	1	1-2	2

30 * bezogen auf den Gehalt an 1 : 1 Gemisch aus Capryl-
und Caprinsäure mit Di-n-butylamin.

Ergebnis:

35 Bei einer Konzentration von 1 Gew.-% sind selbst in sehr hartem Wasser die Ergebnisse für die
Korrosionsinhibierung bei den erfindungsgemäßen Produkten der Beispiele 3 und 4 deutlich besser als für
die Vergleichssubstanz. Mit der Vergleichssubstanz vergleichbare Ergebnisse der Korrosionsinhibierung
werden bei auf die Hälfte reduzierter Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Mischungen erzielt.

40 Beispiel 8

Schaumtest.

45 Testmethode: 50 ml einer 3 % der erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenden Prüflösung wurden in
einem 100 ml Meßzylinder zehnmal geschüttelt und das Schaumvolumen in ml sowie die Schaumzerfallzeit
in min gemessen. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 2 zu entnehmen. Als Vergleichssubstanz
wurde wieder das Neutralisationsprodukt einer 1 : 1-Mischung von Caprylsäure und Caprinsäure mit Di-n-
butylamin herangezogen.

50

55

Tabelle 2

- 5 Schaumtest von Mischungen gemäß der Erfindung im Ver-
gleich zu einem bekannten Inhibitor
(1. Zahl: Schaumvolumen (ml);
10 2. Zahl: Schaumzerfallzeit (min)).

15	Prod. aus Bsp.	Konz.* (%)	Wasserhärte (°dH)				
			0**	5**	10**	15**	20**
	Vergl.-	2	4/60	3/60	3/60	9/60	2/60
	Substanz						
20	3	1	0/35	0/2	0/4	0/8	0/9
	4	1	0/60	0/30	0/3	0/40	2/60
	6	1	4/3	2/20	2/1	3/2	2/2

25 * bezogen auf den Gehalt an 1 : 1 Gemisch aus Carpyl-
und Caprinsäure mit Di-n-butylamin.

30 ** erste Zahl = Schaumvolumen (in ml)
zweite Zahl = Schaumzerfallzeit (in min)

Ergebnis:

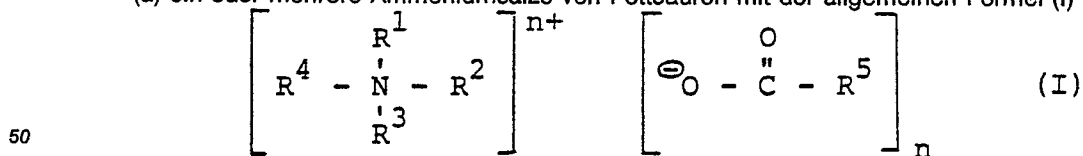
35 Sowohl das Produkt nach Beispiel 4 als auch das nach Beispiel 3 zeigt im Vergleich zur Vergleichssub-
stanz einen für Aminseifen überraschend schnellen Schaumzerfall. Die Polyolfettsäure in der erfindungs-
gemäßen Mischung wirkt also bei den genannten Produkten synergistisch in Bezug auf den Schaumzerfall.

40 Zudem wurde gefunden, daß die Produkte nach den Beispielen 3 und 4 in der Geruchsbelästigung dem
Vergleichsprodukt deutlich überlegen sind: Während das Vergleichsprodukt ausgesprochen unangenehm
riecht, ist eine Geruchsbelästigung bei den Produkten nach den Beispielen 3 und 4 nicht festzustellen.

Ansprüche

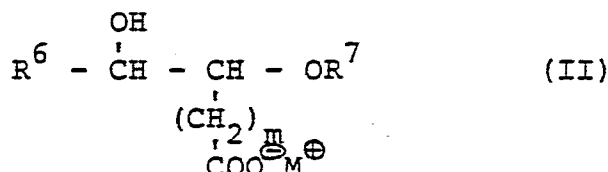
45 1. Wasserlösliche Mischungen zur Korrosionsinhibierung, enthaltend

(a) ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)



50 in der n = 1 oder 2 bedeuten; R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,
unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen
oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R⁵ für unverzweigte und/oder verzweigte
Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht
55 der Mischung, und

(b) ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)



5 in der R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R^7 für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, $\text{M}^{\oplus} = \text{H}^{\oplus}, \text{Na}^{\oplus}, \text{K}^{\oplus}$ oder ein Ammoniumion $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^m+$ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18 bedeutet, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

2. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 1$ und einer der Reste R^1 bis R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen steht und die anderen Reste für Wasserstoff stehen.

3. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von 15 Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 1$ und zwei der Reste R^1 bis R^4 für Alkylreste mit 3 oder 4 C-Atomen und die anderen Reste für Wasserstoff stehen.

4. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 3, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 1$ und zwei der Reste R^1 bis R^4 für n -Butyl stehen.

5. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von 20 Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der $n = 2$ und das Ammoniumkation $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^m+$ für $[\text{N-N-Dimethylpropylendiamin-1,3}]^{2+}$ stehen.

6. Wasserlösliche Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I), in der R^6 für i -Heptyl, i/n -Octyl, i -Nonyl oder n -Decyl steht.

7. Wasserlösliche Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 6, enthaltend zwei Ammoniumsalze je einer 25 Fettsäure mit der allgemeinen Formel (I), im Gewichtsverhältnis 1 : 1.

8. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 7, enthaltend eine 1 : 1-Mischung eines Neutralisationsproduktes aus Caprylsäure und Di- n -butylamin sowie Caprinsäure und Di- n -butylamin.

9. Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 8, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) in Mengen von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung. 30

10. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der R^6 für einen geradkettigen Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen steht.

11. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der m für 8 bis 14 steht. 35

12. Wasserlösliche Mischungen nach Ansprüchen 10 und 11, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der R^6 für n -Octyl und m für die Zahl 7 steht.

13. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II), in der R^7 für einen organischen Rest steht, der durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe aus einer der Verbindungen der folgenden Gruppe entstanden ist:

Ethylenglykol

Glycerin

Diglycerin

45 Propylenglykol

Diethylenglykol

Dipropylenglykol

Trimethylolethan

Trimethylolpropan

50 Neopentylglykol

Pentaerythrit

Dipentaerythrit

Sorbit

Sorbitan

55 Diethanolamin

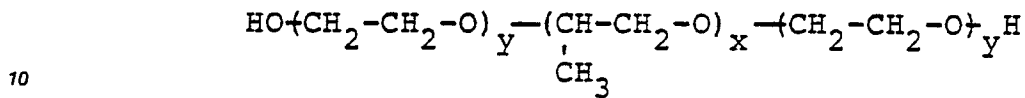
Triethanolamin

Polethylenglykol $(\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ mit $n = 1 - 10$)

Polypropylenglykol $(\text{H}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n\text{OH}$ mit $n = 1 - 10$)

5 Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere, d.h.

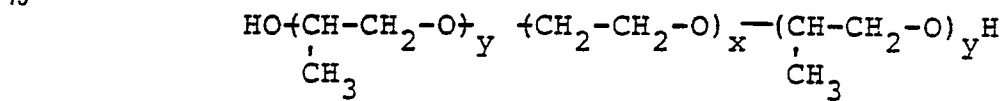
Verbindungen der Formel



mit $x + y = 2 - 10$ und

Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere, d.h.

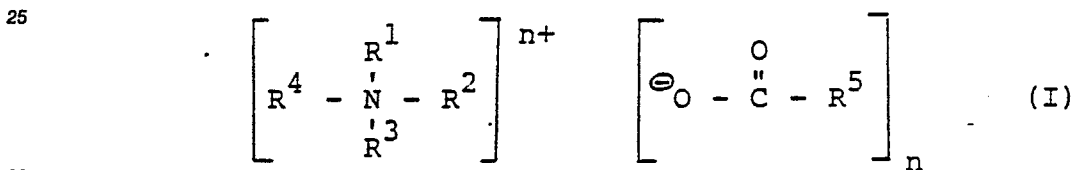
Verbindungen der Formel



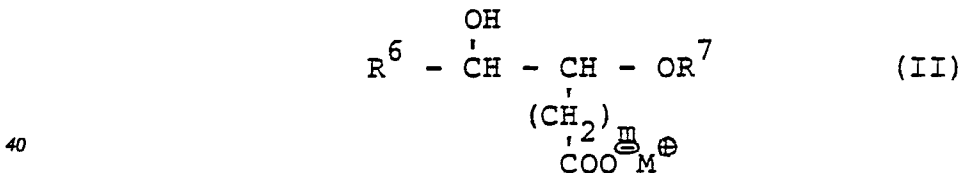
mit $x + y = 2 - 10$

20 14. Wasserlösliche Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) in Mengen von 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung.

15. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Mischungen zur Korrosionsinhibierung, enthaltend ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I)

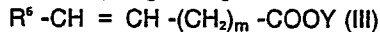


30 in der $n = 1$ oder 2 bedeuten und R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen, Hydroxyalkylenreste mit 1 bis 6 C-Atomen oder Aminoalkylenreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R^5 für unverzweigte Alkylreste mit 6 bis 10 C-Atomen steht, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, und ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II)



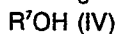
40 in der R^6 für einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkylenrest mit 1 bis 19 C-Atomen und R^7 für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, $\text{M}^\oplus = \text{H}^\oplus$, $\text{Na}^\oplus$, $\text{K}^\oplus$ oder ein Ammoniumion $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}]^{n+}$ wie in Formel (I) bedeutet und m ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 18 bedeutet, in Mengen von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) ungesättigte Fettsäuren der allgemeine Formel (III)



45 in der R^6 und m die obigen Bedeutungen haben und Y Wasserstoff ist, oder deren Derivate, in denen Y den Rest eines ein- oder mehrwertigen Alkohols wie z.B. des Glycerins oder Methanols bedeutet, nach an sich bekannten Methoden epoxidiert,

(b) das erhaltene Epoxid nach an sich bekannten Methoden mit einer Di- oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV)



55 in der R^7 für einen aus einer Di- oder Polyhydroxyverbindung durch Abspaltung einer Hydroxylgruppe entstandenen organischen Rest steht, umgesetzt, gegebenenfalls

(c) die Derivate der erhaltenen Polyolfettsäure mit Basen der allgemeinen Formel $\text{M}^\ominus\text{OH}^\ominus$, in der $\text{M}^\ominus$ die oben genannten Bedeutungen hat, oder mit einer Säure verseift, und

(d) die erhaltene Polyolfettsäure und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) und gegebenenfalls weitere Polyolfettsäuren der genannten allgemeinen Formel mit einem oder mehreren Ammoniumsalzen von Fettsäuren mit der obigen allgemeinen Formel (I), in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben, im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 mischt.

5 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäure der allgemeinen Formel (III) Ölsäure verwendet.

17. Verfahren nach Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß man als Di-oder Polyhydroxyverbindung der allgemeinen Formel (IV) eine Verbindung aus der Gruppe Ethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Neopentylglykol,
10 Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, Sorbitan, Diethanolamin, Triethanolamin, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymere und Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere verwendet.

18. Verfahren nach Ansprüchen 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniumsalzkomponente Mischungen von Ammoniumsalzen mehrerer Fettsäuren verwendet.

15 19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniumsalzkomponente eine Mischung des Neutralisationsproduktes von Capronsäure mit Di-n-Butylamin und Caprinsäure mit Di-n-butylamin im Gewichtsverhältnis 1 : 1 verwendet.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ammoniumsalzkomponente eine Mischung des Neutralisationsproduktes von Capronsäure mit N,N-Dimethylpropylendiamin-1,3 und
20 Caprinsäure mit N,N-Dimethylpropylendiamin-1,3 im Gewichtsverhältnis 1 : 1 verwendet.

21. Verfahren nach Ansprüchen 15 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Ammoniumsalze von Fettsäuren mit der allgemeinen Formel (I) und ein oder mehrere Polyolfettsäuren und/oder deren Salze der allgemeinen Formel (II) im Gewichtsverhältnis 1 : 3 miteinander mischt und gegebenenfalls Wasser zusetzt.

25 22. Verwendung von wasserlöslichen Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 14 zur Korrosionsinhibierung in Bohrölen, Schneidölen, Walzölen, Schleifölen, Lösungen für die Metallreinigung, Kühlmitteln und Schmiermitteln.

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 87103577.0														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
D,A	DE - A1 - 2 943 963 (BASF AG) * Gesamt * --	1,22	C 23 F 11/14 C 10 M 133/00														
D,A	EP - B1 - 0 002 780 (BASF AKTIEN-GESELLSCHAFT) * Ansprüche * --	1,22															
D,A	DE - C - 1 149 843 (SOCONY MOBIL OIL COMPANY, INC.) * Spalten 1-3,14; Ansprüche * --	1,22															
D,A	US - A - 3 374 171 (R.H.D. PITMAN, N.J.) * Spalte 2; Ansprüche * -----	1,22															
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 23 F C 10 M C 11 D														
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 15-06-1987	Prüfer SLAMA														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	