

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 254 284
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **87110581.3**

(51)

Int. Cl.4: **C10L 1/18**

(22)

Anmeldetag: **22.07.87**

(30)

Priorität: **25.07.86 DE 3625174**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.01.88 Patentblatt 88/04

(84)

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

(71)

Anmelder: **Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Bruchstrasse 219
D-4200 Oberhausen 13(DE)**

(72)

Erfinder: **Payer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.
Zedernweg 58
D-4230 Wesel 1(DE)**
Erfinder: **Bexten, Ludger, Dr. Dipl.-Chem.
Im Freihof 9
4224 Hünxe(DE)**
Erfinder: **Hobes, John, Dr. Dipl.-Chem.
Ernastrasse 2b
D-4220 Dinslaken(DE)**

(74)

Vertreter: **Reichelt, Karl-Heinz, Dr. et al
Ruhrchemie Aktiengesellschaft Abt. PLD
Postfach 13 01 60
D-4200 Oberhausen 11(DE)**

(54)

Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralödestillaten.

(57)

Die Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralödestillaten wird durch Zusatz von Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat verbessert.

EP 0 254 284 A1

Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten durch Zusatz von Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat.

Mineralöle wie Rohöl, Dieselmotorkraftstoff oder Heizöl enthalten Paraffin gelöst, das bei niedrigen Temperaturen auskristallisiert. Diese Feststoffablagerungen führen häufig zu Störungen bei der Gewinnung und beim Einsatz von Mineralölen. So kann z.B. die Arbeitsfähigkeit von Förder- und Transporteinrichtungen für Rohöl bis zu deren völligem Ausfall beeinträchtigt werden. Bei Dieselmotoren und Feuerungsanlagen können Verstopfungen der Filter auftreten, die schließlich in einer Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelfuhr resultieren.

Um diese unerwünschte Feststoffbildung zu vermeiden, setzt man Mineralölen Additive zu, die der Entstehung von Paraffinkristallen entgegenwirken. Dadurch wird ein Anstieg der Viskosität der Öle verhindert und ihr Stockpunkt gesenkt.

Große Bedeutung als Stockpunktserniedriger und Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate haben Copolymerisate aus Ethylen und Carbonsäureestern des Vinylalkohols erlangt. Besonders bewährt haben sich unter ihnen Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate. Solche Mischpolymerisate und ihre Verwendung sind z.B. in der DE-PS 19 14 756 beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt im allgemeinen durch Copolymerisation der Monomeren in Autoklaven bei Temperaturen von 80 bis 150°C und Drücken von 5 bis 15 MPa in Gegenwart von Peroxiden als Initiatoren und organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium.

In der Praxis hat sich gezeigt, daß die Wirksamkeit dieser Copolymerisate als Fließverbesserer abhängig ist von den Eigenschaften der Mineralöle und Mineralöldestillate, deren Fließfähigkeit erhöht werden soll. Bei Mitteldestillaten z.B. wird sie u.a. beeinflusst durch den Gesamtgehalt an n-Paraffinen und den Gehalt an n-Paraffinen bestimmter Kettenlängen.

Es ist daher verständlich, daß die Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate trotz ihrer hervorragenden Eignung die Fließfähigkeit zu erhöhen, nicht immer die erwünschte Wirkung zeigen. In solchen Fällen behilft man sich dann dadurch, daß man sie in großen Mengen zusetzt oder daß man das Mineralöl oder das Mineralöldestillat mit niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen vermischt.

Eine andere Möglichkeit, die Wirksamkeit von Fließverbesserern zu erhöhen, besteht darin, Additivkombinationen einzusetzen. So werden in der DE 26 39 672 A1 Mischungen aus Polymeren mit Ethylenskelett und Copolymeren von C₂-bis C₅₀-Olefinen beschrieben, die zu einer synergistischen Verbesserung der Fließeigenschaften von Destillatkohlenwasserstoffölen in der Kälte führen können.

Nach der US 36 60 057 C1 setzt man Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat und einem festen Kohlenwasserstoff, der frei von n-Paraffinen ist, als Fließverbesserer ein.

Als Fließverbesserer für Erdölmitteldestillate werden in der US 40 19 878 C1 Gemische offenbart, die aus einem Ethylen enthaltenden Polymerisat, Bienenwachs, Ozokerit und/oder einem langkettigen alpha-Olefin bestehen.

Obgleich die bekannten Substanzen und Substanzgemische in vielen Fällen die Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten unterschiedlicher Provenienz und Zusammensetzung bei niedrigen Temperaturen zum Teil sogar deutlich verbessert haben, fehlen dennoch Additive mit möglichst vielseitiger, im Idealfall universeller Anwendbarkeit.

Es bestand daher die Aufgabe, Additive zu finden, die gegenüber den bekannten Fließverbesserern eine noch größere Anwendungsbreite haben. Sie sollen die Fließfähigkeit auch solcher Öle erhöhen, bei denen die bekannten Additive keine oder nur geringe Wirkung zeigen.

Die vorstehend beschriebene Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Mineralölen bzw. Mineralöldestillaten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat zusetzt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Kombination von Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisaten mit Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten die Ausscheidung von Paraffinen aus Mineralölen und Mineralöldestillaten wirksam unterdrücken. Die aus bestimmten Polymerisaten bestehenden Additive wirken damit einem Ansteigen der Viskosität der Kohlenwasserstoffgemische bei sinkenden Temperaturen entgegen und setzen den Stockpunkt herab. Das neue Verfahren hat sich zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und deren Destillationsprodukten, unabhängig von ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung, bewährt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisate enthalten je 100 Gew.-Teile Ethylen 25 bis 78 Gew.-Teile Vinylacetat und 0,5 bis 45 Gew.-Teile Diisobutylen. Besonders bewährt haben sich Terpolymerisate mit 30 bis 55 Gew.-Teilen Vinylacetat und 1,0 bis 27,5 Gew.-Teilen Diisobutylen je 100 Gew.-Teilen Ethylen.

5 Die durch Dampfdruckosmometrie gemessene mittlere Molmasse der Terpolymerisate beträgt 500 bis 10 000 g.mol⁻¹, vorzugsweise 1000 bis 5000 g.mol⁻¹ und insbesondere 1500 bis 3500 g.mol⁻¹.

Je 100 CH₂-Gruppen weisen sie 6 bis 20 und vorzugsweise 7 bis 15 CH₃-Gruppen in den Seitenketten auf, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren. Die Bestimmung der Anzahl CH₃ erfolgt dabei durch H-NMR-Spektroskopie.

10 Die Herstellung der Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisate ist bekannt. Sie kann z.B. durch Polymerisation des Monomerengemisches bei Drücken oberhalb von 50 MPa und Temperaturen von 150 bis 350°C in Gegenwart von Sauerstoff oder Radikale bildenden Initiatoren in Autoklaven oder Rohrreaktoren erfolgen.

Diisobutylen ist ein im wesentlichen aus 2,4,4-Trimethylpenten-(1) und 2,4,4-Trimethylpenten-(2) bestehendes Gemisch. Es entsteht bei der Dimerisierung von Isobutylen (2-Methylpropen) mit sauren Katalysatoren (z.B. Ionenaustauscher).

Die erfindungsgemäß eingesetzten Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate enthalten je 100 Gew.-Teile Ethylen 5 bis 54 Gew.-Teile Vinylacetat. Besonders bewährt haben sich Copolymerisate mit 11 bis 33 Gew.-Teilen Vinylacetat je 100 Gew.-Teilen Ethylen.

20 Die mittlere Molmasse der Copolymerisate, die, ebenso wie die mittlere Molmasse der Terpolymerisate durch Dampfdruckosmometrie gemessen wird, beträgt 500 bis 10 000 g.mol⁻¹. Besonders bewährt haben sich Copolymerisate mit einer Molmasse von 1000 bis 5000 g.mol⁻¹.

Je 100 CH₂-Gruppen weisen die Copolymerisate 1 bis 10 und vorzugsweise 3 bis 7 CH₃-Gruppen in den Seitenketten auf, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren. Die Bestimmung der Anzahl CH₃-Gruppen erfolgt dabei durch H-NMR-Spektroskopie.

Die Herstellung der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate ist bekannt. Sie kann z.B. durch Polymerisation des Monomerengemisches bei Drücken von 5 bis 15 MPa und Temperaturen von 70 bis 150°C in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren erfolgen. Als Reaktionsmedium kann ein organisches Lösungs- oder Suspensionsmittel wie Toluol eingesetzt werden.

30 Das Gewichtsverhältnis Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisat und Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat in den Mischungen beträgt 100 : 1 bis 1 : 1. Bevorzugt werden Mischungen, die Terpolymerisat und Copolymerisat im Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 3 : 1 enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren verbessert sowohl die Fließfähigkeit von Mineralölen als auch von Mineralöledestillaten. Unter dem Begriff Mineralöle werden hierbei insbesondere Rohöle und Destillationsrückstände wie schweres Heizöl verstanden. Als Mineralöledestillate werden Kohlenwasserstofffraktionen mit einer Siedetemperatur zwischen etwa 150 und 400°C bezeichnet. Hierzu gehören beispielweise Petroleum, leichte Heizöle und Dieselkraftstoff. Von besonderer Bedeutung sind die Mitteldestillate wie Heizöl EL und Dieselkraftstoff.

40 Das Gemisch aus Terpolymerisat und Copolymerisat wird Mineralölen bzw. Mineralöledestillaten in Form von Lösungen, die 20 bis 70 Gew.-% (bezogen auf die Lösung) der Polymerisate enthalten, zugesetzt. Als Lösungsmittel geeignet sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, z.B. Benzinfractionen. Besonders geeignet ist Kerosin. Die Polymerisatmenge bezogen auf Mineralöl bzw. Mineralöledestillaten soll 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% betragen.

Die Polymerisatgemische können allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, z.B. mit anderen Stockpunktniedrigern oder Entwachsungshilfsmitteln, mit Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien, Schlamm-inhibitoren und Zusätzen zur Erniedrigung des Cloud-Points.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

50 Beispiele 1 bis 9:

In den folgenden Beispielen werden die nachstehend charakterisierten Polymerisate allein oder als Mischung eingesetzt.

55 **A** Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylen-Terpolymerisat mit 38,1 Gew.-Teilen Vinylacetat und 5,6 Gew.-Teilen Diisobutylen je 100 Gew.-Teile Ethylen, mit einer Molmasse von 1 840 g.mol⁻¹ und 8,2 CH₃-Gruppen in den Seitenketten, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren, je 100 CH₂-Gruppen.

B Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 18,6 Gew.-Teilen Vinylacetat je 100 Gew.-Teilen Ethylen und mit einer Molmasse von 3100 g.mol⁻¹.

C Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 25,0 Gew.-Teilen Vinylacetat je 100 Gew.-Teilen Ethylen und mit einer Molmasse von 3200 g.mol⁻¹.

D Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 18,9 Gew.-Teilen Vinylacetat je 100 Gew.-Teilen Ethylen und mit einer Molmasse von 1800 g.mol⁻¹.

5 E Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 25,5 Gew.-Teilen Vinylacetat je 100 Gew.-Teilen Ethylen und mit einer Molmasse von 2000 g.mol⁻¹.

F Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit 57,2 Gew.-Teilen Vinylacetat je 100 Gew.-Teilen Ethylen und mit einer Molmasse von 1950 g.mol⁻¹.

10 Der Vinylacetatgehalt im Polymerisat wird nach der Pyrolysemethode bestimmt. Hierzu werden 200 mg des Polymerisats mit 300 mg reinem Polyethylen in einem Pyrolysekolben 5 Minuten auf 450°C erhitzt und die Spaltgase in einem 250 ml-Rundkolben aufgefangen. Die entstandene Essigsäure wird mit einer NaJ/KJO₃-Lösung umgesetzt und das freiwerdende Jod mit Na₂S₂O₃-Lösung titriert. Die Bestimmung des Diisobutylengehaltes im Polymeren erfolgt durch ¹³C-NMR-Spektroskopie.

15 Die Beispiele 1 bis 5 betreffen das erfindungsgemäße Verfahren. In den Beispielen 6 bis 9 wird über Ergebnisse von Vergleichsversuchen berichtet, die bei Einsatz von

-Ethylen-Vinylacetat-Diisobutyl-Terpolymerisat (Beispiel 6), von

20 - Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten (Beispiele 7 und 8) und

-einer Mischung aus einem Terpolymerisat und einem Copolymerisat, dessen Zusammensetzung außerhalb des beanspruchten Bereiches liegt (Beispiel 9)

erhalten werden.

25 Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verbesserung der Fließfähigkeit wird an Hand des "Kalt-Filter-Verstopfungspunkt-Tests" (CFPP-Test) beschrieben. Die Durchführung des Tests erfolgt nach DIN 51428. Sie ist auch im J. of the Inst. of Petr. Bd. 52, Juni 1966, Seite 173 bis 185, publiziert.

Zur Prüfung werden drei Mitteldestillate M1, M2 und M3 eingesetzt, die durch die in Tabelle I zusammengestellten Eigenschaftswerte gekennzeichnet sind.

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1: Kennzeichnung der Mitteldestillate

	M 1	M 2	M 3
Siedeanalyse (°C)			
Siedeanfang	180	163	163
5 %	202	190	191
50 %	297	271	272
90 %	357		
95 %		364	381
Siedeende	357	372	385
Cloud-Point (°C)	7	5	8
CFPP-Wert (°C)	1	- 2	1
Gehalt an			
n-Paraffinen (%)	39,1	32,6	26,8

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralöldestillaten beschreiben.

5 Tabelle 2

10	Beispiel	Zusammen- setzung (Gew.-Teile)	Polymerisat	CFPP-Wert (°C)		
			Konzen- tration (ppm)	M1	M2	M3
15	1	90A + 10B	0	+ 1	- 2	+ 1
			100	- 8	- 4	- 7
			200	- 11		
			300			
			400	- 14	- 12	- 16
20	2	90A + 10C	0			
			100	- 8	- 4	- 6
			200			
			300			
			40	- 13	- 15	- 17
25	3	85A + 15C	0			
			100	- 7	- 4	- 5
			200			
			300			
			400	- 13	- 11	- 15
30	4	90A + 10D	0			
			100	- 8	- 4	- 7
			200	- 11		
			300			- 15
			400	- 13	- 12	- 14
35	5	90A + 10E	0			
			100	- 7	- 4	- 1
			200	- 10		
			300			- 15
			400	- 13	- 13	- 16
40	6	100A	0			
			100	- 9	- 4	
			200	- 11		
			300			
			400	- 14	- 11	
45	7	100B	0			
			100			
			200			
			300			
			400	- 1		
50	8	100C	0			
			100			
			200	- 5		
			300			
			400	- 9		

55

5	Beispiel	Zusammen- setzung (Gew.-Teile)	Polymerisat Konzentration (ppm)	CFPP-Wert (°C)		
				M1	M2	M3
10	9	90A + 10F	0			
			100	- 7	- 3	0
			200	- 11		
			300			
			400	- 13	- 14	- 2

15

Ansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Fließfähigkeit von Mineralölen und Mineralödestillaten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mineralölen bzw. Mineralödestillaten Mischungen aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat je 100 Gew.-Teile Ethylen, 25 bis 78, insbesondere 30 bis 55 Gew.-Teile Vinylacetat und 0,5 bis 45, insbesondere 1,0 bis 27,5 Gew.-Teile Diisobutylene enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Molmasse des Terpolymerisats (gemessen durch Dampfdruckosmometrie) 500 bis 10000, vorzugsweise 1000 bis 5000 und insbesondere 1500 bis 3500 g.mol⁻¹ beträgt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Terpolymerisat je 100 CH₂-Gruppen 6 bis 20, vorzugsweise 7 bis 15 CH₃-Gruppen in den Seitenketten aufweist, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat je 100 Gew.-Teile Ethylen, 5 bis 54, insbesondere 11 bis 33 Gew.-Teile Vinylacetat enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Molmasse des Copolymerisats (gemessen durch Dampfdruckosmometrie) 500 bis 10000, insbesondere 1000 bis 5000 g mol⁻¹ beträgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat je 100 CH₂ Gruppen 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7 CH₃-Gruppen in den Seitenketten aufweist, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat zu Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat in der Mischung 100 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 3 : 1 beträgt.

9. Mineralöl oder Mineralödestillat mit verbessertem Fließverhalten dadurch gekennzeichnet, daß es 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des Mineralöls bzw. Mineralödestillates) einer Mischung aus einem Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat und ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat enthält.

10. Mineralöl oder Mineralödestillat nach Anspruch 9 dadurch gekennzeichnet, daß

-das Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat je 100 Gew.-Teile Ethylen, 25 bis 78, insbesondere 30 bis 55 Gew.-Teile Vinylacetat und 0,5 bis 45 insbesondere 1,0 bis 27,5 Gew.-Teile Diisobutylene enthält, eine mittlere Molmasse (gemessen durch Dampfdruckosmometrie) von 500 bis 10000, vorzugsweise 1000 bis 5000 und insbesondere 1500 bis 3500 g.mol⁻¹ besitzt und je 100 CH₂-Gruppen 6 bis 20, vorzugsweise 7 bis 15 CH₃-Gruppen in den Seitenketten aufweist, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren.

-das Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat je 100 Gew.-Teile Ethylen, 5 bis 54, insbesondere 11 bis 33 Gew.-Teile Vinylacetat enthält, eine mittlere Molmasse (gemessen durch Dampfdruckosmometrie) von 500 bis 10000, insbesondere 1000 bis 5000 g.mol⁻¹ besitzt und je 100 CH₂-Gruppen 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 7 CH₃-Gruppen in den Seitenketten aufweist, die nicht aus dem Acetatrest des Vinylacetats herrühren.

II. Mineralöl-oder Mineralöldestillat nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Ethylen-Vinylacetat-Diisobutylene-Terpolymerisat zu Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat 100 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 20 : 1 bis 3 : 1 beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 0581

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
P, Y	EP-A-0 190 553 (RUHRCHEMIE AG) * Insgesamt *	1-7,9, C 10	10 L 1/18
P, Y	EP-A-0 203 554 (RUHRCHEMIE AG) * Insgesamt *	1-7,9, 10	
Y	DE-A-1 914 756 (ESSO) * Ansprüche; Seite 7, Zeilen 18-23 *	1-7,9, 10	
P, Y	EP-A-0 196 217 (AMOCO) * Insgesamt *	1-7,9, 10	
A	EP-A-0 099 646 (EXXON) * Insgesamt *	1-4,9, 10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 10 L
A	EP-A-0 184 048 (NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORP.) * Insgesamt *	1-4,9, 10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 02-10-1987	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			