

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 301 120
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 87110995.5

(22)

Anmeldetag: 29.07.87

(51)

Int. Cl.⁴: **C10M 173/02 , //(C10M173/02,
125:26,129:38,129:56,145:04),
C10N10:02,C10N40:24,
C10N60:04**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.02.89 Patentblatt 89/05

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT NL SE

(71)

Anmelder: Akademie der Wissenschaften der
DDR
Otto-Nuschke-Strasse 22/23
DDR-1086 Berlin(DD)

(72)

Erfinder: Vogel, Hans-Rüdiger, Dr.rer.nat.
Augsburger Strasse 47
DDR-8019 Dresden(DD)
Erfinder: Reichert, Jürgen, Dipl.-Chem.
Schandauer Strasse 84
DDR-8021 Dresden(DD)
Erfinder: Schipschack, Klaus, Dipl.-Chem.
Waldmüllerstrasse 13
DDR-8045 Dresden(DD)
Erfinder: Weinhold, Harri, Dr.-Ing.
Am Schäferberg 5a
DDR-8216 Kreischa(DD)
Erfinder: Rauschenbach, Dieter
Klettstrasse 42
DDR-8045 Dresden(DD)
Erfinder: Genest, Harald, Dr.rer.nat.
Birkenstrasse 33
DDR-8038 Dresden(DD)
Erfinder: Kurze, Bernhard, Dipl.-Phys.
Altnickern 13
DDR-8047 Dresden(DD)
Erfinder: Eickemeyer, Jörg, Dr.-Ing.
Ruppendorfer Weg 15
DDR-8021 Dresden(DD)
Erfinder: Sasse, Ingeborg
Permoserstrasse 24
DDR-7050 Leipzig(DD)

(74)

Vertreter: Patentanwälte Beetz sen. - Beetz
jun. Timpe - Siegfried - Schmitt-Fumian
Steinsdorfstrasse 10
D-8000 München 22(DE)

EP 0 301 120 A1

(54)

Schmiermittel für die Kaltumformung metallischer Werkstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung.

⑤ Die Erfindung betrifft ein flüssiges Schmiermittel für die Kaltumformung und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Das Schmiermittel enthält in Wasser ein oder mehrere Fettsäuresalze als Schmierstoff sowie 0,2 bis 1,8 Masse-% Polyvinylalkohol und/oder 0,2 bis 3 Masse-% eines mit einem Oxidationsmittel strukturmodifizierten Polyvinylalkohols, der neben seinen strukturbestimmenden Hydroxylgruppen Keto- und Carboxylgruppen und/oder Carboxylationengruppen enthält und ferner Aldehydgruppen und/oder mit Ketogruppen konjugierte Olefingruppen enthalten kann. Neben 1 bis 45 Masse-% wasserunlöslichen Fettsäuresalzen, von denen ≥ 65 % eine Kettenlänge ≥ 16 C-Atome aufweisen, enthält das Schmiermittel zusätzlich 0 bis 1,5 Masse-% wasserlösliche Alkalimetallseifen, 1 bis 6 Masse-% glasbildende Borate und/oder Borsäureester der beiden Arten von Polyvinylalkoholen sowie 0 bis 1 Masse-% Tenside. Zur Herstellung wird aus Polyvinylalkohol und Wasser ein Konzentrat hergestellt und darin der Polyvinylalkohol zumindest teilweise mit einem Oxidationsmittel in seiner Struktur modifiziert. Danach werden dieses Konzentrat sowie Fettsäuresalze und erforderlichenfalls Tenside in Wasser eingebracht. Abschließend werden die glasbildenden Borate bzw. Borsäureester zugegeben.

Schmiermittel für die Kaltumformung metallischer Werkstoffe und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf flüssige Schmiermittel zur Kaltumformung metallischer Werkstoffe und seiner Herstellung, das beispielsweise beim Kaltwalzen, Kalttauchen, Gewindewalzen, Ziehen von Blechteilen, Kalibrieren von Sinterkörpern, Verseilen und beim Biegen sowie insbesondere beim Ziehen von strangförmigem Umformgut, wie Draht, Profilen und Rohren, vorteilhaft anwendbar ist.

Beim Ziehen von Drähten, Profilen, Rohren u.ä. muß vor dem Ziehwerkzeug ein Schmiermittel auf das Ziehgut aufgetragen werden, das den unmittelbaren Kontakt zwischen den Arbeitsflächen des Ziehwerkzeugs und der Oberfläche des Ziehguts verhindern soll. Dabei ist die Verwendung von bei Raumtemperatur festen, halbfesten oder flüssigen Schmiermitteln üblich.

Als flüssige Schmiermittel werden u.a. Öle, Chlorparaffine, Seifenlösungen und reaktive Fettsäureseifen in Verbindung mit einem chemischen Grundüberzug benutzt. Es sind auch bereits flüssige Schmiermittel bekannt, die aus in Wasser dispergierten Festschmierstoffen bestehen. Bei einem dieser Schmiermittel werden Erdalkalimetallseifen als Festschmierstoffe verwendet. Das Schmiermittel enthält außerdem noch 2 Masse-% Polyvinylalkohol als Dispergiermittel für den Festschmierstoff, einen Korrosionsinhibitor und grenzflächenaktive Stoffe. Das Schmiermittel wird beispielsweise im Tauchverfahren auf das Umformgut aufgebracht und anschließend getrocknet, wobei ein Festschmierstofffilm für den nachfolgenden Umformvorgang entsteht.

Ein Nachteil dieses Schmiermittels besteht darin, daß der getrocknete Festschmierstofffilm aufgrund des eintretenden thermischen Abbaus des Polyvinylalkohols während des Umformvorgangs eine wesentliche Qualitätsminderung erfährt, insbesondere hinsichtlich seiner dynamischen Viskosität, seiner Temperaturbeständigkeit und seines Haftvermögens. Aufgrund dieser Qualitätsminderung sind keine großen Querschnittsabnahmen pro Zug bzw. nur geringe Gesamtquerschnittsabnahmen pro Schmiermittelauftrag möglich. Außerdem erlaubt dieses Schmiermittel infolge des thermischen Abbaus nur kleine Ziehgeschwindigkeiten, ferner ist die Umformung schwerumformbarer Werkstoffe kritisch.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein flüssiges Schmiermittel, das hochleistungsfähige flüssige oder feste schmierende Überzüge auf metallischem Umformgut ergibt, und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben. Die Aufgabe wird gemäß den Patentansprüchen 1 und 7 gelöst. Die abhängigen Patentansprüche betreffen vorteilhafte Ausführungsformen.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel enthält in Wasser ein oder mehrere Fettsäuresalze als Schmierstoffe sowie Polyvinylalkohol; es ist gekennzeichnet durch

- (A1) 0,2 bis 1,8 Masse-% eines oder mehrerer Polyvinylalkohole und/oder
 - (A2) 0,2 bis 3 Masse-% eines mit einem Oxidationsmittel strukturmodifizierten Polyvinylalkohols, der neben den strukturbestimmenden Hydroxylgruppen Ketogruppen, Carboxylgruppen und/oder Carboxylatengruppen enthält und ggfs. Aldehydgruppen und/oder mit Ketogruppen konjugierte Olefingruppen aufweist,
 - (B1) 1 bis 45 Masse-% wasserunlöslichen Fettsäuresalzen, von denen ≥ 65 % eine Kettenlänge von ≥ 16 C-Atomen aufweisen, und
 - (B2) 0 bis 1,5 Masse-% wasserlöslichen Alkalimetallseifen und/oder,
 - (C1) 1 bis 6 Masse-% glasbildenden Boraten und/oder
 - (C2) 1 bis 6 Masse-% Borsäureestern der Polyvinylalkohole A1 und/oder A2
- sowie
- (D) 0 bis 1 Masse-% eines oder mehrerer Tenside.

Erfindungsgemäß weisen beide Polyvinylalkoholarten A1 und A2 vorzugsweise einen Polymerisationsgrad im Bereich von 100 bis 1500 auf, wobei im Falle des Vorhandenseins beider Arten der Gesamtgehalt an Polyvinylalkoholen A1 und A2 3 Masse-% beträgt.

Als wasserunlösliche Fettsäuresalze B1 sind vorzugsweise Erdalkalimetallseifen und bevorzugt technisches Calciumstearat in einer Menge von 3 bis 8 Masse-% vorhanden, als wasserlösliche Alkalimetallseifen B2 sind vorteilhaft Natriumseifen, vorzugsweise technisches Natriumstearat, enthalten.

Als glasbildendes Borat C1 eignen sich z.B. Alkaliborate und vorzugsweise Borax.

Geeignete Tenside D sind insbesondere anionische und nichtionische Tenside und insbesondere Polyethylenoxid-Addukte, vorzugsweise Nonylphenol-Polyethylenoxid-Addukte.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung dieses Schmiermittels ist gekennzeichnet durch folgende wesentlichen Schritte:

- (I) Herstellung eines Konzentrats aus Polyvinylalkohol und Wasser und zumindest teilweise Strukturmodifizierung des Polyvinylalkohols mit einem Oxidationsmittel,

(II) Einbringen des Konzentrats aus Schritt I sowie der Fettsäuresalze B1, B2 und ggfs. der Tenside D unter Rühren in Wasser
und

(III) Zugabe der glasbildenden Borate C1 bzw. der Borsäureester C2.

5 Als Oxidationsmittel können erfindungsgemäß Sauerstoff, Ozon, Peroxide, Peroxosalze, Hypochlorite, Chlorate, Dichromate und/oder Permanganat verwendet werden. Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid.

10 Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung des Verfahrens wird das Oxidationsmittel mit einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise mit einem pH-Wert von 1,5 bis 4, zur Reaktion gebracht. Das Oxidationsmittel kann auch mit einer alkalisch eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise mit einem pH-Wert von 8 bis 12,5, zur Reaktion gebracht werden. Nach einer weiteren zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung wird das Oxidationsmittel zunächst mit einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung zur Reaktion gebracht, worauf während der Reaktion durch Zugabe von Alkalihydroxiden, vorzugsweise von Natriumhydroxid, der pH-Wert in den alkalischen Bereich verlagert wird.

15 Das erfindungsgemäße Schmiermittel besitzt je nach Zusammensetzung und Anwendungstemperatur im flüssigen Zustand eine niedrige bis hohe Viskosität und garantiert eine hohe Beschichtungsmasse sowie eine homogene und thermisch stabile Schmierstoffschicht auf dem Umformgut. Dadurch lassen sich hohe Einzelumformgrade und Umformgeschwindigkeiten erzielen, auch ist die Umformung von schwerumformbaren Werkstoffen möglich. Ferner können Zwischenbeschichtungen zwischen einzelnen Umformstufen weitestgehend eingespart werden. Wenn das Schmiermittel strukturmodifizierten Polyvinylalkohol enthält, besteht keine oder nur eine geringe Neigung zur Haut- oder Gelbildung, was sich besonders günstig auf den Beschichtungs- und Trocknungsaufwand auswirkt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

25

Beispiel 1

30 Zu einer 10 %-igen wäßrigen Polyvinylalkohollösung, die einen Polyvinylalkohol enthält, der zu 2 % mit Acetatgruppen verestert ist, und die einen pH-Wert von 2,2 und eine Temperatur von 93 °C besitzt, werden in einem Rührgefäß 0,03 % Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird die Lösung mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht, die Oxidationsreaktion unter Beibehaltung der angegebenen Temperatur noch 10 min fortgesetzt und dann zur Herstellung eines Schmiermittelkonzentrats eine wässrige Calciumseifendispersion, die ein Alkylphenol-Polyethylenoxid-Addukt als Dispergiermittel enthält, zugemischt. Dieses Konzentrat wird vor dem Einsatz zur Kaltumformung mit Wasser verdünnt und bei einer Temperatur von 80 °C mit Natriumstearat versetzt. Abschließend wird Borax zugemischt. Das gebrauchsfertige Schmiermittel besitzt folgende Zusammensetzung:

	(Masse-%)
40 Strukturmodifizierter Polyvinyl- alkohol	1,8
Calciumseife	6
Alkylphenol-Polyethylenoxid-Addukt	0,3
45 Natriumstearat	1
Borax	5
Wasser	Rest.

50

Mit diesem Schmiermittel wird 6,5 mm dicker Walzdraht der Qualität Mn 6 im Bundtauchverfahren bei 80 °C beschichtet. Nach dem Trocknen des Schmiermittels, das infolge der Eigenwärme des Drahts in sehr kurzer Zeit erfolgt, wird der Draht in 7 Stufen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 m/s am 7. Block ohne Zwischenbeschichtung auf einen Enddurchmesser von 2,0 mm gezogen.

55

Beispiel 2

Zu einer 10 %-igen Polyvinylalkohollösung, die einen Polyvinylalkohol enthält, der zu 12 % mit Acetatgruppen verestert ist, und die einen pH-Wert von 11,8 besitzt, werden in einem Rührgefäß 0,67 % Wasserstoffperoxid bei 75 °C gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird 0,002 % Kaliumpermanganat als Katalysator zugemischt und die Oxidationsreaktion noch weitere 30 min bei 75 °C fortgesetzt. Anschließend wird eine Zinkseifendispersion mit Natriumdodecylbenzolsulfonat als Dispergiermittel zugemischt und danach mit Wasser verdünnt. Als letzte Komponente wird Borax bei 75 °C zugegeben. Das gebrauchsfertige Schmiermittel besitzt folgende Zusammensetzung:

10

	(Masse-%)
Strukturmodifizierter Polyvinyl- alkohol	1,5
15 Zinkseife	5
Natriumdodecylbenzolsulfonat	0,2
Borax	5
20 Wasser	Rest.

Mit diesem Schmiermittel wird 8,0 mm dicker Walzdraht der Qualität 20 Mn B 4 Q im Bundtauchverfahren bei 75 °C beschichtet. Nach dem Trocknen des Schmiermittels, das infolge der Eigenwärme des Drahtes schnell erfolgt, wird der Draht in einem Zug auf 8,05 mm gezogen. Nach dem Ziehen weist der Draht einen für die Weiterverarbeitung z.B. durch Kaltstauchen ausreichend dicken Schmiermittel-Restfilm auf.

25

Beispiel 3

30

Zu einer 8 %-igen Polyvinylalkohollösung, die einen Polyvinylalkohol enthält, der zu 3 % mit Acetatgruppen verestert ist, und die einen pH-Wert von 10,5 besitzt, werden bei 85 °C in einem Rührgefäß 0,2 % Kaliumpermanganat in Form einer 4 %-igen Lösung zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 20 min wird zur Herstellung eines Schmiermittelkonzentrats eine wässrige Calciumseifendispersion, die ein Alkylphenol-Polyethylenoxid-Addukt als Dispergiermittel enthält, zugemischt. Dieses Konzentrat wird vor dem Einsatz zur Beschichtung von Drahtbunden mit Wasser verdünnt, und bei einer Temperatur von 85 °C wird als letzte Komponente Natriummetaborat zugegeben. Das fertige Schmiermittel besitzt folgende Zusammensetzung:

40

	(Masse-%)
Strukturmodifizierter Polyvinyl- alkohol	1,4
45 Calciumseife	6
Alkylphenol-Polyethylenoxid-Addukt	0,3
Natriummetaborat	4
50 Mangandioxidhydrat	0,02
Wasser	Rest.

Mit diesem Schmiermittel wird 5,5 mm dicker Walzdraht der Qualität 10 Mn Si 6 im Bundtauchverfahren bei 85 °C beschichtet und an Luft getrocknet. Danach wird der beschichtete Draht in 5 Stufen ohne Zwischenbeschichtung auf einen Enddurchmesser von 2,5 mm gezogen.

55

Beispiel 4

Es wird ein Schmiermittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

5		(Masse-%)
	Calciumstearat	5
	Natriumtetraborat-Dekahydrat	5
10	Polyvinylalkohol	1,5
	Wasser	Rest.

Der eingesetzte Polyvinylalkohol ist zu 12 % mit Acetatgruppen verestert.

15 Mit diesem Schmiermittel wird 6,5 mm dicker Walzdraht der Qualität C15 im Durchlaufverfahren beschichtet. Die Schmiermittelschicht wird anschließend getrocknet, und danach wird der Draht mit einer Ziehgeschwindigkeit von 7 m/s in 6 Stufen auf 3,6 mm gezogen.

Beispiel 5

Es wird ein Schmiermittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

25		(Masse-%)
	Calciumstearat	4
	Natriummetaborat	6
30	Polyvinylalkohol	1
	Wasser	Rest.

2,5 mm dicker patentierter Stahldraht der Qualität D 45 wird dann mit dem Schmiermittel beschichtet.

35 Nach dem Beschichten wird der Schmiermittelfilm getrocknet und der Draht mit einer Ziehgeschwindigkeit von 6 m/s in einem Zug auf 2,0 mm Durchmesser gezogen.

Beispiel 6

40 Es wird ein Schmiermittel folgender Zusammensetzung hergestellt:

		(Masse-%)
45	Calciumstearat	4
	Natriummetaborat	2,5
	Polyvinylalkohol	1
50	Wasser	Rest.

Der eingesetzte Polyvinylalkohol ist zu 2 % mit Acetatgruppen verestert.

Ein Stahldraht der Qualität C 15 Q mit einem Ausgangsdurchmesser von 3,35 mm wird einstufig in einem Naßzug auf 3,0 mm gezogen.

55

Ansprüche

1. Schmiermittel für die Kaltumformung metallischer Werkstoffe,
das ein oder mehrere Fettsäuresalze als Schmierstoffe sowie Polyvinylalkohol enthält,

5 **gekennzeichnet durch**

(A1) 0,2 bis 1,8 Masse-% eines oder mehrerer Polyvinylalkohole und/oder

(A2) 0,2 bis 3 Masse-% eines mit einem Oxidationsmittel strukturmodifizierten Polyvinylalkohols, der
neben den strukturbestimmenden Hydroxylgruppen Ketogruppen, Carboxylgruppen und/oder Carboxylatio-
nengruppen enthält und ggfs. Aldehydgruppen und/oder mit Ketogruppen konjugierte Olefingruppen auf-
weist,

(B1) 1 bis 45 Masse-% wasserunlöslichen Fettsäuresalzen, von denen ≥ 65 % eine Kettenlänge von
 ≥ 16 C-Atomen aufweisen,
und

(B2) 0 bis 1,5 Masse-% wasserlöslichen Alkalimetallseifen und/oder,

(C1) 1 bis 6 Masse-% glasbildenden Boraten und/oder

(C2) 1 bis 6 Masse-% Borsäureestern der Polyvinylalkohole A1 und/oder A2

sowie

(D) 0 bis 1 Masse-% eines oder mehrerer Tenside.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyvinylalkohole A1 und/oder A2
einen Polymerisationsgrad von 100 bis 1500 aufweisen.

3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorliegen beider Polyvinyl-
alkohole A1 und A2 ihre Gesamtmenge ≤ 3 Masse-% beträgt.

4. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch
3 bis 8 Masse-% einer oder mehrerer Erdalkalimetallseifen als wasserunlösliche Fettsäuresalze B1,
vorzugsweise Calciumstearat,
und

eine oder mehrere Natriumseifen als wasserlösliche Alkalimetallseifen B2, vorzugsweise Natriumstearat.

5. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch ein Alkaliborat als
glasbildendes Borat C1, vorzugsweise Borax.

6. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch anionische oder nichtioni-
sche Tenside, insbesondere Polyethylenoxid-Addukte und vorzugsweise ein Nonylphenol-Polyethylenoxid-
Addukt, als Tenside D.

7. Verfahren zur Herstellung der Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
gekennzeichnet durch

(I) Herstellung eines Konzentrats aus Polyvinylalkohol und Wasser und zumindest teilweise Struktur-
modifizierung des Polyvinylalkohols mit einem Oxidationsmittel,

(II) Einbringen des Konzentrats aus Schritt I sowie der Fettsäuresalze B1, B2 und ggfs. der Tenside D
unter Rühren in Wasser
und

(III) Zugabe der glasbildenden Borate C1 bzw. der Borsäureester C2.

8. Verfahren nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch Verwendung von Wasserstoffperoxid, Sauerstoff,
Ozon, Peroxiden, Peroxosalzen, Hypochlorit, Chlorat, Dichromat und/oder Permanganat als Oxidationsmittel
in Schritt I.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in Schritt I mit
einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise mit einem pH-Wert von 1,5 bis 4, oder mit
einer alkalisch eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise mit einem pH-Wert von 8 bis 12,5, zur
Reaktion gebracht wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel in
Schritt I mit einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung zur Reaktion gebracht und der pH-Wert
während der Reaktion durch Zugabe von Alkalihydroxiden, vorzugsweise von Natriumhydroxid, in den alkali-
schen Bereich verlagert wird.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	FR-A-2 102 283 (SOCIETE CONTINENTALE PARKER) * Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 2; Seite 3, Zeile 28 - Seite 5, Zeile 25; Beispiele 1-5; Ansprüche 1,4-8 * ---	1-5	C 10 M 173/02 // (C 10 M 173/02 C 10 M 125:26 C 10 M 129:38 C 10 M 129:56 C 10 M 145:04)
Y	DE-A-2 437 877 (NIPPON PAINT CO.) * Seite 3, Zeile 16 - Seite 5, Zeile 15; Seite 5, Zeile 18 - Seite 6, Zeile 12; Seite 7, Zeile 25 - Seite 25, Zeile 19; Seite 12; Ansprüche 1,3-7 * ---	1-5	(C 10 N 10/02 C 10 N 40:24 C 10 N 60:04)
A	FR-A-1 266 125 (ALUMINIUM RESEARCH CORP.) * Seite 1, Spalte 1, Zeilen 1-5; Seite 2, Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2, Zeile 24; Seite 3, Spalte 1, Zeilen 35-56; Seite 4, Spalte 1, Zeilen 36-55; Spalte 2, Zeilen 30-37; Seite 6; Ansprüche I, Punkte 2-4, III * ---	5,6	
A	US-A-3 052 662 (M. SHIRAISHI) * Spalte 1, Zeile 70 - Spalte 2, Zeile 69; Ansprüche 1-7 * ---	7-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) C 10 M C 08 F
A	GB-A-1 059 569 (W. CANNING & CO. LTD) * Seite 1, Zeilen 31-57; Seite 2, Zeilen 17-25; Seiten 3,4; Ansprüche 1,4,6,8 * -----	7-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22-02-1988	HILGENGA K.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
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 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			