



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **90111815.8**

Int. Cl.⁵: **C10M 173/02**

Anmeldetag: **22.06.90**

Priorität: **10.08.89 DE 3926398**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.02.91 Patentblatt 91/07

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT

Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
D-4370 Marl 1(DE)

Erfinder: **Balzer, Dieter, Dr.**
Talstrasse 21
D-4358 Haltern(DE)

Wässrige Hydraulikflüssigkeiten.

1. Die Erfindung betrifft schwerentflammbare, wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, die umweltverträglich sind und schmierende Eigenschaften haben.
- 2.1 Bekannte Hydraulikflüssigkeiten auf Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen (HFA) sind metastabile Systeme, so daß Temperaturschwankungen und Elektrolyte sich kritisch auf das System auswirken. Bei durch Polymere verdickten Systemen liegt eine nicht ausreichende Scherstabilität vor. Bei HFC-Flüssigkeiten sind hohe Einsatzkonzentrationen erforderlich, um eine Mindestviskosität zu erzeugen. Die neuen Hydraulikflüssigkeiten sollen diese Nachteile nicht aufweisen.
- 2.2 Es werden hierzu wäßrige Hydraulikflüssigkeiten vorgeschlagen, die 10 - 40 Gew.-% anionisches Tensid oder Tensidmischungen enthalten. Diese neuen Hydraulikflüssigkeiten besitzen bei niedriger Wirkstoffkonzentration günstige Schmierwirkungen.

EP 0 412 264 A1

WÄSSRIGE HYDRAULIKFLÜSSIGKEITEN

Die Erfindung betrifft schwerentflammbare, wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, die umweltverträglich sind und schmierende Eigenschaften haben.

Die ganz überwiegende Mehrzahl an Hydraulikflüssigkeiten basiert auf Mineralöl. Im Bergbau jedoch werden aus Sicherheitsgründen schwerentflammbare Druckflüssigkeiten benötigt, die dort mannigfaltige Anwendung z.B. in Schrämm-Maschinen, Streckenvortriebsmaschinen, Turbokupplungen und Hydraulikstempel finden. Aber auch außerhalb des Bergbaus werden schwerentflammbare Flüssigkeiten überall dort bevorzugt, wo es bei Austritt brennbarer Medien aus dem geschlossenen Hydrauliksystem zu verheerenden Bränden kommen kann.

Die derzeitigen schwerentflammbaren Hydraulikflüssigkeiten sind insbesondere wässrige Systeme, entweder Öl-in-Wasser-Emulsionen (HFA) oder Glycol-Polyglycol-Wasser-Mischungen (HFC). Der Hauptnachteil der o/w-Emulsionen ist der, daß es sich um metastabile Systeme handelt, was insbesondere durch Temperaturschwankungen und Elektrolyte kritisch werden kann (DE-OS 35 08 946). Handelt es sich um verdickte Systeme, wie es die Vermeidung von Leckverlusten in den Spaltdichtungen von Pumpen und Ventilen bzw. der Aufbau von schmierenden Filmen zwischen reibenden Festkörperoberflächen voraussetzen, sind die hierbei eingesetzten Polymere gewöhnlich nicht oder nur unzureichend scherstabil.

HFC-Fluide auf der Basis von Mono-, Oligo- bzw. Polyglycolen besitzen neben weitgehender Schwerbrennbarkeit den Vorteil physiologischer Unbedenklichkeit und ökologischer Akzeptanz (P. Lehringer, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 41, 230 (1988), was besonders vorteilhaft beim mobilen Einsatz ist, wo Druckflüssigkeitsleckagen häufig im Erdreich versickern. Die Systeme gelten auch als weitgehend scherstabil, was jedoch kritisch zu sehen ist im Hinblick darauf, daß gewöhnlich besonders die Polymeren den höchsten Beitrag zur Gesamtviskosität der Flüssigkeit erbringen, die aufgrund ihrer chemischen Struktur am stärksten schergefährdet sind. Ein weiterer Nachteil der derzeitigen HFC-Flüssigkeiten besteht darin, daß der Anteil an Wirksubstanz sehr hoch liegen muß, um auch bei etwas erhöhter Temperatur noch eine Mindestviskosität zu besitzen. Wassergehalte ≤ 50 Gew.-% sind hier durchaus typisch (C. Rasp, Tribologie Schmierungstechn. 35, 185 (1988). Außerdem sind die Additivpakete zur Erzeugung günstigerer Wirkungen bei der Schmierung und beim Verschleißschutz hier sehr komplex.

Es bestand daher die Aufgabe, schwerentflammbare, umweltverträgliche Hydraulikflüssigkeiten zu entwickeln, die bei niedriger Wirkstoffkonzentration genügend viskos sind und günstige Schmierwirkung besitzen.

Die Aufgabe wurde durch Einsatz wäßriger Lösungen anionischer Tenside als Hydraulikbasisflüssigkeit gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 10 - 40 Gew.-% anionisches Tensid, ausgewählt aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphenolether- bzw. Alkanolethersulfate, Alkylphenolether-, Alkanol- oder Alkanoletherphosphorsäureteilester, Alkylphenolether bzw. Alkanoletherpropansulfonate, carboxymethylierte Alkylphenol- bzw. Alkanoloxethylate oder Gemische davon in wäßriger Lösung enthalten.

Die Verwendung von Tensiden in wäßrigen Hydraulikflüssigkeiten ist im Grunde bekannt. So werden sie seit langem in HFA-Flüssigkeiten als Emulgatoren eingesetzt. Oder sie dienen als Hilfsmittel bei Viskositätsaufbau durch wasserlösliche Polymere (EP 0 057 875, EP 0 214 542, US 4 486 324).

Es wurde überraschend gefunden, daß sich bereits wäßrige Lösungen anionischer Tenside als Basis für schwerentflammbare Hydraulikflüssigkeiten eignen, das heißt, es liegt ein ausreichendes Viskositätsniveau bei absoluter Scherstabilität, weitgehende Schmier- und Reinigungswirkung sowie Stabilität gegenüber chemischem Angriff wie Alterungsvorgängen vor. Dieser Hydraulikbasis sind dann noch die für funktionelle Flüssigkeiten üblichen Additive wie Korrosionsschutzmittel, Verschleißschutzmittel, Alkalitätstellmittel evtl. Viskositätsindexverbesserer, evtl. Klarpunkterniedriger, Antioxydantien, Entschäumer etc. hinzuzufügen.

Der überraschende Befund der Scherstabilität der Flüssigkeitsstruktur wäßriger Anionensididlösungen ist die Voraussetzung dieser Hydraulikflüssigkeit. Begleitet wird dieser Befund von einer weiteren unerwarteten Eigenschaft dieser Flüssigkeiten, nämlich einem sehr guten Verschleißschutzverhalten. Letzteres ist nach unseren Untersuchungen bei keiner anderen Tensidklasse so ausgeprägt wie bei anionischen Tensiden. Voraussetzung für beide Eigenschaften ist ein mittleres Viskositätsniveau, das eine Tensidmindestkonzentration von ca. 10 Gew.-% voraussetzt, was allerdings vor dem Hintergrund der Wirkstoffkonzentrationen derzeit üblicher HFC-Flüssigkeiten gesehen werden muß, die bei den üblichen HFC-Flüssigkeiten gewöhnlich weit höher liegt. Außerdem handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten anionischen Tensiden weitgehend um wohlfeile Produkte, die z.T. seit Jahrzehnten großtechnisch produziert werden. Gegenüber den bisherigen Konzepten der Verdickung via Polymer oder via Polymer-Tensid-Kombination

besitzen sie den großen Vorteil wirklicher Scherstabilität.

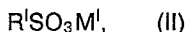
Die erfindungsgemäß eingesetzten anionischen Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphenol- bzw. Alkanolethersulfate, Alkylphenoether-, Alkanol- bzw. Alkanoletherphosphate, carboxymethylierte Alkylphenol- bzw. Alkanoloxethylate, Alkylphenol- bzw. Alkanolpolyethoxypropane-sulfonate, α -Sulfofettsäurealkylester, Fettsäure- Salze bzw. Gemische davon.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylbenzolsulfonate entsprechen der Formel (I)



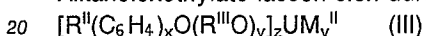
in der R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen, R_1 H oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffatomsumme von R und R_1 mindestens 8, vorzugsweise 10 bis 18, beträgt, und M Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkansulfonate bzw. Olefinsulfonate entsprechen der Formel (II)



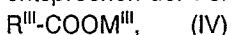
in der R^I einen gesättigten bzw. ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und M^I , Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten. Erfindungsgemäß einzusetzen sind ebenfalls Petroleumsulfonate.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylsulfate, Alkylphenoether- bzw. Alkanolethersulfate, Alkylphenoether-, Alkanol- bzw. Alkanoletherphosphorsäureester, carboxymethyliertem Alkylphenol-bzw. Alkanoloxethylate lassen sich durch die Formel (III)



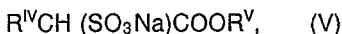
beschreiben, in der R^{II} ein gesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 6 bis 20, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen, x 0 oder 1, $R^{III}C_2H_4$ und/oder C_3H_6 , y 0 bis 15, z 1 oder 2, U SO_3 , SO_2 , CH_2COO , PO_2 und/oder PO_3 , v = 1 oder 2 und M^{II} Na, K, Ammonium, Alkylammonium oder ein anderes Kation bedeuten.

Aber nicht alle anionischen Tenside sind als Basis-hydraulikflüssigkeit geeignet. So sind z.B. schmierende Eigenschaften der fettsauren Salze trotz ausreichender Viskositäten sehr wenig ausgeprägt, wie in dem Vergleichsbeispiel gezeigt wird. Folglich kommen solche Verbindungen nur als Zusätze in Frage. Sie entsprechen der Formel (IV)



worin R^{III} ein gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 10 bis 22, vorzugsweise 14-20 Kohlenstoffatomen und M^{III} Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten.

α -Sulfofettsäureester der Formel (V)



in der R^{IV} gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylreste mit 11 bis 19, vorzugsweise 13 bis 17 Kohlenstoffatomen, bedeuten, besitzen zwar eine gewisse Schmierwirkung, ihre insbesondere infolge der Di-Salze eingeschränkte Löslichkeit macht sie jedoch als Basisflüssigkeit ungeeignet, so daß sie nur in Kombination mit anderen löslichkeitsvermittelnden Tensiden Anwendung finden können.

Die wäßrigen Basisflüssigkeiten enthalten 10 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% anionisches Tensid bzw. Tensidmischungen. Daneben enthält die eigentliche Hydraulikflüssigkeit weitere Bestandteile in geringeren Konzentrationen wie Amine bzw. Alkanolamine als pH-Regulatoren bzw. Korrosionsinhibitoren; Natriummolybdat, Borsäuremainester, Benzotriazol bzw. Toluotriazol ebenfalls als Korrosionsinhibitoren; Morpholin bzw. N-Methylmorpholin als Dampfphaseninhibitoren; Silikonentschäumer oder andere Entschäumer, Glycol und/oder Glycolether bzw. Harnstoff als Löslichkeitsvermittler und ggf. wasserlösliche Polymere zur Korrektur des Temperaturprofils der Viskosität sowie Konservierungsmittel.

Die Gesamtwirkstoffkonzentration beträgt maximal 50 %, vorzugsweise bis zu 40 %.

Die erfindungsgemäßen schmierenden Hydraulikflüssigkeiten sind gewöhnlich im Temperaturbereich von 5 bis 80 °C klar bzw. evtl. in Gegenwart von Silikonentschäumern schwach opaleszierend. Sie sind gewöhnlich schwach alkalisch eingestellt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, wobei

MARLON^(R) A lineares $C_{10}C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonat-Na-Salz (Hüls AG)

MARLON^(R) PS $C_{13}C_{17}$ -Paraffinsulfonat Na-Salz (Hüls AG)

MARLINAT^(R) 242 $C_{12}C_{14}$ -Fettalkoholethersulfat-Na-Salz mit ca. 2 mol Ethylenoxid/mol (Hüls AG)

Serdet^(R) DHK C_{14} -Olefinsulfonat-Na-Salz (Servo, Delden (NL))

MARLOPHOR^(R) FC Alkylpolyglycoletherphosphorsäurepartialester (Hüls AG)

Polmekon^(R) 730 Silikonentschäumer (Goldschmidt AG)

Alkoholetheracetat carboxymethyliertes Ocenol^(R)-80/85-oxethylat mit 5 mol Ethylenoxid/mol (Na-Salz) bedeuten.

Beispiel 1

20 g MARLON PS^(R), ein Paraffinsulfonat hergestellt durch Sulfoxidation eines C₁₃-C₁₇-n-Paraffinschnittes nach dem Lichtwasserverfahren, 3 g Triisopropanolamin sowie 0,3 g Polymekon^(R) 730 wurden in 76,7 g
 5 VE-Wasser gelöst. Das Viskositätsverhalten der durch die Anwesenheit des Entschäumers schwach trüben Lösung ist newtonisch (Rotationsviskosimeter Haake RV 20, M 5, 50 °C, Scherbereich 30-300 sec⁻¹) und liegt bei 19 cSt. Mehrfache, jeweils 10minütige Ultraschallung (Telsonic USG 1000, 20 kHz), veränderte die Viskosität der Lösung nicht und bestätigt die Scherstabilität des Systems. Der pH liegt bei 10. Das Verschleißverhalten (Schmierwirkung) der Lösung wurde mit der Reibverschleißwaage nach Reichert unter-
 10 sucht (Gewichtsverlust der Prüffrollen nach 100 m Reibungsstrecke und 1500 g Belastung). Der Mittelwert aus 3 Testläufen betrug 0,4 ± 0,05 mg bei einem spezifischen Flächendruck von ca. 7000 N/cm². Bei der Verschleißmessung wurde keine Schaumentwicklung beobachtet.

15 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

25 g Ölsäure wurden in 70 g Wasser suspendiert, sodann wurde soviel Triethanolamin hinzugefügt, bis alle Säure gelöst und sich ein pH von ca. 9,0 einstellte. Die Viskosität der Lösung bei 50 °C lag bei 50 cSt. Das Verschleißverhalten - analog Beispiel 1 durchgeführt - war mit einem Metallabtrag von 77 mg sehr
 20 wenig ausgeprägt. Das Beispiel zeigt, daß wäßrige Lösungen anionischer Tenside nicht allgemein starkes Schmiervermögen besitzen.

Beispiel 3 bis 16 (vgl. Tabellen)

25 Die betreffenden Beispiele demonstrieren die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mischungen hinsichtlich Viskositätsniveau und Verschleißschutz. Die bei den Lösungen 4, 6, 7 und 10 ebenfalls durchgeführte intermittierende Beschallung mit zwischengeschalteter Viskositätsmessung zeigt eine vollkommene Scherstabilität, der die erhöhte Viskosität erzeugenden Strukturen an. Mit den Beispielen 14 und 15 wird
 30 die Unempfindlichkeit der anionischen Tenside gegen Wasserhärte demonstriert. Ein ggf. zu hoher Klarpunkt läßt sich leicht durch die Zugabe von Harnstoff oder anderen Hydrotropica senken.

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Beispiel Nr.	3	4	5	6	7	8	9
Zusammensetzung (Gew.-%) ¹⁾							
MARLON ^(R) A	20	25				15	12,5
MARLON ^(R) PS			25				12,5
MARLINAT ^(R) 242				25			
Serdet ^(R) DHK					25		
Alkoholetheracetat							
MARLOPHOR ^(R) FC-Na-Salz							
Triisopropanolamin	3	3	3	3	4	3	3
Ethylenglycol	2						
Polymekon ^(R) 730				0,3		0,3	
Harnstoff		5					4
Viskosität 50 °C (cSt)	34	128	14	20	11	7	44
Klarpunkt (°C)	5	1	12	-	1	-	0
pH	7,5	8	10,1	10	9,5	9	9,7
Reibverschleißtest ²⁾ (mg)	0,5	1,2	0,2	1,0	6,8	3,1	1,3
Schaum (DIN 53 902)	-	-	(+.) ³⁾	-	-	-	+

¹⁾ Tenside 100 Gew.-%ig,

²⁾ Mittelwert aus 3 Testläufen bei einer Reibstrecke von 100 m und einem Flächendruck zwischen 3000 und 7000 N/cm²

³⁾ Schaum durch Polymekon^(R)730 völlig unterdrückbar,

Tabelle 2

5	Beispiel Nr.	10	11	12	13	14 ³⁾	15 ⁴⁾	16
	Zusammensetzung (Gew.-%) ¹⁾							
10	MARLON ^(R) A	12,5	14			20	20	
	MARLON ^(R) PS	12,5		11,25	11,25			
15	MARLINAT ^(R) 242				11,25			
	Serdet ^(R) DHK			11,25				20
20	Alkoholetheracetat							
	MARLOPHOR ^(R) FC-Na-Salz		14					
25	Triisopropanolamin	3	3	3,5	3,5			3
	Ethylenglycol					2	2	
30	Polymekon ^(R) 730	0,15	0,15	0,15	0,15			0,3
	Harnstoff	4	4					
35	Viskosität 50 ° C (cSt)	43	35	48	48	33	39	5
	Klarpunkt (° C)	-	-	-	-	16	18	-
40	pH	9,5	9,5	9,5	9,5	7,5	7,5	9
	Reibverschleißtest ²⁾ (mg)	3,0	1,0	1,9	2,1	1,2	1,2	0,45
45	Schaum (DIN 53 902)	-	-	-	-	-	-	-

¹⁾ Tenside 100 Gew.-%ig,

²⁾ Mittelwert aus 3 Testläufen bei einer Reibstrecke von 100 m und einem Flächendruck zwischen 3000 und 7000 N/cm²

³⁾ Versuch mit hartem Wasser (20 ° dH),

⁴⁾ dto. (50 ° dH)

Ansprüche

1. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, daß sie 10 - 40 Gew.-% anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylphenolether- bzw. Alkanolethersulfate, Alkylphenolether-, Alkanol- oder Alkanoletherphosphorsäureteilester, Alkylphenolether bzw. Alkanoletherpropansulfonate, carboxymethylierte Alkylphenol- bzw. Alkanoloxethylate oder Gemische davon in wäßriger Lösung enthalten.
2. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese 10 bis 30 Gew.-% anionisches Tensid oder Tensidmischungen enthalten.
3. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Hauptkomponente Alkylbenzolsulfonat der Formel (I)

$$R(R_1)C_6H_3SO_3M \quad (I),$$
in der R einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 8 bis 20 C-Atomen, R₁ H oder einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei die Kohlenstoffatomsumme von R und R₁ mindestens 8, vorzugsweise 10 bis 18, beträgt, und M Na, K, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten.
4. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese als Hauptkomponente Alkansulfonate oder Olefinsulfonate entsprechend der Formel (II)

$$R^I SO_3 M^I \quad (II)$$
in der R^I ein gesättigter oder ungesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und M^I Natrium, Kalium, Ammonium oder Alkylammonium bedeuten und enthalten.
5. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß diese als Hauptkomponente Alkylsulfate, Alkylphenolether- bzw. Alkanolethersulfate, Alkylphenolether-, Alkanol- bzw. Alkanoletherphosphorsäureteilester, Alkylphenolether- bzw. Alkanoletherpropansulfonate, carboxymethylierte Alkylphenol- bzw. Alkanoloxethylate der Formel (III)

5 $[R^{II}(C_6H_4)_xO(R^{III}O)_y]_zUM_v^{II}, \quad (III)$

in der R^{II} ein gesättigter, verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, x 0 oder 1, R^{III} C_2H_4 oder C_3H_6 , y 0 bis 15, z 1 oder 2, U SO_3 , SO_2 , CH_2COO , PO_2 , PO_3 , v 1 oder 2 und M^{II} Na, K, Ammonium, Alkylammonium oder ein anderes Kation bedeuten, enthalten.

6. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach den Ansprüchen 1 bis 5,

10 dadurch gekennzeichnet,

daß sie zusätzlich 2 bis 10 Gew.-% carbonsaure Salze und/oder α -Sulfofettsäureester enthalten.

7. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß sie 0 - 10 Gew.-% nicht-tensidische Additive enthalten.

15 8. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach den Ansprüchen 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Wirkstoffkonzentration 10 - 50 Gew.-% beträgt.

9. Wäßrige Hydraulikflüssigkeiten nach den Ansprüchen 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß die Wirkstoffkonzentration 10 - 40 Gew.-% beträgt.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 11 1815

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 457 887 (SANYO) * Insgesamt * - - -	1,2,7-9	C 10 M 173/02
Y		6	
Y	DE-A-3 310 888 (HOMPESCH) * Insgesamt * - - -	6	
A		1,7-9	
X	US-A-4 337 161 (STAYNER) * Insgesamt * - - -	1-5,7-9	
X	EP-A-0 007 567 (THEUNISSEN) * Beispiel 7 * - - -	1,2	
A		3-9	
X	US-A-3 925 214 (LIVINGSTON et al.) * Beispiel 2 * - - -	1,2,7-9	
X	DE-C-9 609 21 (STANDARD OIL) * Patentansprüche; Seite 4, Zeilen 8-32,97-100; Seite 5, Zeilen 1-4 * - - -	1-3,5	
A		4,6-9	
D,X	US-A-4 486 324 (KOROSEC) * Spalten 3,4 * - - -	1,2,4	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 10 M
A	US-A-4 485 026 (SCHMITT et al.) * Insgesamt * - - -	1,5	
D,A	DE-A-3 508 946 (HYDROGEL-CHEMIE) * Seite 2 * - - - - -	5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		09 November 90	DE LA MORINERIE B.M.
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			