

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 562 405 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93104174.3**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C10M 105/40, C10M 105/42,  
C10M 171/00, //C10N40:30**

22 Anmeldetag: **15.03.93**

30 Priorität: **24.03.92 DE 4209502**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.09.93 Patentblatt 93/39**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH FR GB IT LI NL**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

**D-65926 Frankfurt(DE)**

72 Erfinder: **Bergrath, Klaus, Dipl.-Ing.**

**Kerpener Strasse 76**

**W-5013 Elsdorf(DE)**

Erfinder: **Springer, Helmut, Dipl.-Ing.**

**Borbecker Strasse 19**

**W-4200 Oberhausen 11(DE)**

Erfinder: **Weber, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.**

**Bunsenstrasse 17**

**W-4200 Oberhausen 11(DE)**

Erfinder: **Szameitat, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.**

**Tulpenstrasse 15**

**W-4230 Wesel(DE)**

Erfinder: **Preisegger, Ewald, Dipl.-Ing.**

**Entenstrasse 7**

**W-6085 Nauheim(DE)**

Erfinder: **Henrici, Rainer, Dipl.-Ing.**

**Bahnhofstrasse 110**

**W-6392 Neu-Anspach(DE)**

54 Verwendung von Estern der Citronensäure als Schmiermittel für Kältemittelverdichter.

57 Als Schmiermittel für Kältemittelverdichter, die mit chlorfreien, teilfluorierten Kohlenwasserstoffen als Kältemittel betrieben werden, verwendet man erfindungsgemäß Ester der gegebenenfalls acylierten Citronensäure mit einwertigen Alkoholen.

EP 0 562 405 A1

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Citronensäureestern als Schmiermittel für Kältemittelverdichter, die mit chlorfreien, teilfluorierten Kohlenwasserstoffen als Kältemittel betrieben werden.

Zur Kälteerzeugung im industriellen, gewerblichen wie auch im privaten Bereich werden in großem Umfang Kältemittelverdichter eingesetzt. Diese Vorrichtungen arbeiten mit mechanischen Verdichtern, die das Kältemittel komprimieren, im Verflüssiger durch Kühlen mit Luft, Wasser oder einem anderen Medium verflüssigen und im Verdampfer unter Wärmeaufnahme aus dem zu kühlenden Medium verdampfen. Als Kältemittel werden vorwiegend Ammoniak für Großanlagen und Fluorchlorkohlenwasserstoffe wie Dichlordifluormethan, Chlortrifluormethan für Großanlagen, gewerbliche Kälteanlagen und für Haushaltsgeräte eingesetzt.

Zur Schmierung von Kältemittelverdichtern verwendet man hochraffinierte, weißöhlähnliche, im allgemeinen naphthenbasierte Mineralöle. Als vollsynthetische Öle für Kältemittelverdichter gelangen Alkylaromaten und daneben auch Poly-alpha-olefine zum Einsatz.

Aufgabe der Schmieröle ist es, die beweglichen Verdichterteile zu schmieren, die Wärme von den heißen Verdichterteilen abzuführen und den Kompressionsraum sowie die Ventile abzudichten. Diese Aufgaben bestimmen auch die Eigenschaften, denen die Schmieröle genügen müssen. Sie müssen thermischen Belastungen gewachsen sein und auch bei den Temperaturen des Verdampfers fließfähig bleiben. Überdies ist zu berücksichtigen, daß die Schmieröle aus dem Kompressionsraum in den Kältemittelkreislauf ausgetragen werden und durch nachgeschaltete Ölabscheider nicht vollständig entfernt werden können. Sie müssen daher mit dem Kältemittel in weiten Temperatur- und Konzentrationsbereichen mischbar sein, so daß die Rückführung von Schmieröl, das in den Kältemittelkreislauf gelangt ist, in den Verdichter sichergestellt wird.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe stehen seit einiger Zeit im Verdacht, die Ozonschicht der Erdatmosphäre zu schädigen. Daher ist man bestrebt, ihre Verwendung auf solche Fälle zu beschränken, in denen sie nicht ausgetauscht werden können. Im übrigen versucht man, sie durch gleichwirkende, jedoch unschädliche Stoffe zu ersetzen. Auf dem Gebiet der Kältemittel für Kälteanlagen werden zukünftig chlorfreie, teilfluorierte Kohlenwasserstoffe wie 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluorpropan, Pentafluorethan, 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan und Trifluormethan eingesetzt werden. Diese Stoffe zeichnen sich durch hohe thermische Stabilität und entsprechende thermodynamische Eigenschaften in den Temperaturbereichen aus, die beim Betrieb von Kältemittelverdichtern auftreten.

Nachteilig ist jedoch, daß diese chlorfreien, aliphatischen Fluorkohlenwasserstoffe nur sehr geringe Mischbarkeit mit den bisher verwendeten Schmiermitteln für Kälteanlagen aufweisen. In weiten Konzentrationsbereichen bilden die beiden Substanzklassen ein Zweiphasengemisch mit dem Ergebnis, daß die Rückführung des aus dem Verdichter ausgetragenen Schmiermittels vor allem bei tiefen Verdampfungstemperaturen erheblich behindert wird. Die bekannten Schmiermittel sind daher in Anlagen mit chlorfreien Kältemittel-Substituten im allgemeinen nicht mehr verwendbar.

Ein Weg, diese Schwierigkeiten zu überwinden, besteht im Einsatz von Schmiermitteln auf Basis von Polyalkylenglykolen. Die meisten Polyalkylenglykol-Typen sind zwischen -40 und +50 °C mit den genannten chlorfreien Kältemitteln vollständig mischbar. Erst bei Temperaturen oberhalb etwa 50 °C treten Mischungslücken auf, die sich zu höheren Temperaturen hin auf einen großen Konzentrationsbereich ausweiten.

Der Anwendung von Polyalkylenglykolen werden aber dadurch Grenzen gesetzt, daß sie stark hygroskopisch sind. Ihre Trocknung auf eine Restfeuchte von <100 ppm erfordert hohen technischen Aufwand. Darüberhinaus ist durch völligen Luftabschluß dafür Sorge zu tragen, daß eine erneute Feuchtaufnahme vermieden wird. Sie können daher nur in hermetisch geschlossenen, kleinen Kältesystemen, z.B. Haushaltskühlgeräten, verwendet werden. In großen Kälteanlagen, bei denen Wartungsarbeiten mit gelegentlichen Eingriffen in den Kältemittelkreislauf erforderlich sind, ist im Laufe der Zeit mit einer erheblichen Feuchtaufnahme zu rechnen. Die an das Polyalkylenglykol gebundene Feuchtigkeit läßt sich auch mit Hilfe von Filtertrocknern nicht mehr entfernen. Probleme mit metallischen Werkstoffen im System sind daher die Folge. Überdies genügt die thermische Stabilität der Polyalkylenglykole nicht allen Anforderungen. Schon oberhalb etwa 180 °C, eine solche Temperatur kann bei extremen Betriebsbedingungen im Druckventil des Verdichters auftreten, beginnen sie sich zu zersetzen.

Besser als Polyalkylenglykole sind Esteröle zur Schmierung von Kältemittelverdichtern geeignet, in denen chlorfreie, teilfluorierte Kohlenwasserstoffe als Kältemittel eingesetzt werden (EP 445 611 A1). Unter dem Begriff Esteröle versteht man Ester von Di- oder Polycarbonsäuren mit einwertigen Alkoholen oder Ester von Monocarbonsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen. In der zitierten Druckschrift werden als Beispiele Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Pelargonsäure, 1,12-Dodecandisäure und als einzige Verbindung, die mehr als zwei Carboxylgruppen enthält, Butantetracarbonsäure genannt. Obgleich sich Esteröle in vielen Fällen als Schmiermittel für Kältemittelverdichter bewährt haben, besteht

dennoch Bedarf an weiteren Schmiermitteln, die noch universeller einsetzbar sind als die bekannten, oder aber individuelle Schmierprobleme lösen.

Es bestand daher die Aufgabe weitere Schmiermittel für Kältemittelverdichter bereitzustellen, die den geschilderten Anforderungen genügen und immer dann eingesetzt werden können, wenn chlorfreie, teilfluor-

5 Kohlenwasserstoffe als Kältemittel Anwendung finden.

Die Erfindung besteht in der Verwendung von Estern der Citronensäure mit einwertigen Alkoholen als Schmiermittel für Kältemittelverdichter, die mit chlorfreien, teilfluorierten Kohlenwasserstoffen als Kältemittel betrieben werden.

10 Citronensäureester werden bereits in verschiedenen Bereichen der Technik kommerziell genutzt. Sie finden als Weichmacher ebenso Verwendung wie zur Herstellung von Schutzschichten und Haftvermittlern. Wegen ihrer physiologischen Verträglichkeit haben sie auch in der Lebensmitteltechnik und in der Kosmetik Eingang gefunden. Ihr Einsatz als Schmiermittel, insbesondere als Schmiermittel für Kältemittelverdichter ist jedoch noch nicht beschrieben.

15 Zur Verwendung als Schmiermittel wird die Citronensäure mit geradkettigen oder verzweigten, primären einwertigen Alkoholen, unter denen die mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind, verestert. Als besonders geeignet haben sich verzweigt-kettige, aber auch geradkettige, primäre Alkohole mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen erwiesen. Beispiele für solche Alkohole sind n-Butanol, 2-Ethylbutanol, 2-Methylpentanol, n-Hexanol, Heptanol (in Form des Isomerengemisches), n-Octanol, Octanol (in Form des Isomerengemisches), 2-Ethylhexanol, i-Nonanol, i-Decanol, i-Tridecanol, i-Hexadecanol und i-Octadecanol.

20 Man erhält die genannten Alkohole vorwiegend aus Olefinen durch Oxosynthese und anschließende Hydrierung der entstandenen Aldehyde. Der Oxosynthese in ihren verschiedenen Varianten sind alle technisch bedeutsamen Olefine zugänglich. Sie führt in der Regel zu einem Gemisch isomerer Alkohole. Zur Herstellung der Ester ist es nicht erforderlich, diese Gemische zu trennen.

25 Ein anderer Weg zur Gewinnung von Alkoholen, die zur Herstellung von Citronensäureestern geeignet sind, ist die Aldolkondensation niedermolekularer Aldehyde, gefolgt von der Hydrierung der primär entstandenen ungesättigten höhermolekularen Aldehyde. Auch in diesem Falle braucht das erhaltene Gemisch isomerer Alkohole nicht getrennt zu werden.

30 Eine weitere Beeinflussung des Eigenschaftsbildes der als Schmiermittel verwendeten Citronensäureester kann durch Acylierung der im Citronensäuremolekül vorhandenen Hydroxylgruppe erfolgen. Sie eröffnet eine zusätzliche Möglichkeit, auftretende Schmierprobleme gezielt durch Anwendung von Citronensäureestern zu lösen. Geeignet als Acylierungsreagens sind aliphatische Monocarbonsäuren mit bis zu 13 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.

35 Citronensäureester werden in bekannter Weise aus handelsüblicher Citronensäure und Alkoholen in Gegenwart von sauren Katalysatoren hergestellt. Als Katalysatoren eignen sich Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, sowie deren saure Salze, ferner Trialkyl- oder Triarylphosphate und p-Toluolsulfonsäure. Um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erzielen, empfiehlt es sich, einen der Reaktionspartner im Überschuß anzuwenden und/oder das Reaktionswasser laufend destillativ, gegebenenfalls unter Zusatz eines Azeotropbildners wie Cyclohexan oder Toluol, abzutrennen.

40 Zur Herstellung acylierter Citronensäureester geht man von den Estern aus und setzt sie in Gegenwart eines sauren Katalysators mit der Säure oder, zweckmäßiger, mit dem Säureanhydrid, vorzugsweise im Überschuß, um. Statt Säure oder Säureanhydrid verwendet man mit gutem Erfolg als Acylierungsreagens auch die Acylhalogenide, insbesondere die Acylchloride.

45 Die erfindungsgemäß verwendeten Schmiermittel besitzen gute Mischbarkeit mit den als Kältemitteln eingesetzten chlorfreien, teilfluorierten Kohlenwasserstoffen auch noch bei  $-40^{\circ}\text{C}$ , also in den Temperaturbereichen, die in Kompressionskälteanlagen auftreten können. Ihre Viskosität liegt bei  $40^{\circ}\text{C}$  zwischen etwa 10 und  $100\text{ mm}^2/\text{s}$  und entspricht damit den Anforderungen, die an das Schmiermittel für das vorbeschriebene Einsatzgebiet gestellt werden. Sie weisen darüber hinaus unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, also unter Bedingungen, die in einem Kältemittelkreislauf erfüllt sein müssen, sehr gute thermische Stabilität auf. Die Ester sind nicht hygroskopisch. Sie können daher ohne großen Aufwand 50 getrocknet werden. Restfeuchten, die nach der deutschen Norm DIN 51 503 35 ppm nicht überschreiten dürfen, lassen sich ohne weiteres erreichen.

Die als Schmiermittel verwendeten Ester können in reiner Form, als Gemisch isomerer Verbindungen und als Mischung von zwei oder mehr Estern unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung eingesetzt werden.

55 In den folgenden Beispielen wird die Herstellung der Ester beschrieben, außerdem werden ihre Eigenschaften aufgeführt, soweit sie für die Verwendung der Ester als Schmiermittel bedeutsam sind. Selbstverständlich ist der Umfang der Erfindung nicht auf die geschilderten Ausführungsformen beschränkt.

Beispiel 1: Herstellung von Tri-i-nonylcitrat

210,1 g Citronensäure . 1 H<sub>2</sub>O (1 mol) und 476,2 g (3,3 mol) i-Nonanol (3,5,5-Trimethylhexanol) werden nach Zugabe von 82,5 g Cyclohexan in Gegenwart von 5,7 g (0,03 mol) p-Toluolsulfonsäure als Katalysator bei 135 °C über einen Zeitraum von 3 Stunden umgesetzt. Das Reaktionswasser wird mit Hilfe des Cyclohexans als Azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Zur Aufarbeitung wird der im Rohester enthaltene Katalysator mit 5 gew.-%iger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert (pH 9-9,5) und die organische Phase nach Phasentrennung mehrmals mit Wasser neutral gewaschen.

Anschließend wird der Ester im Stickstoffstrom bei einem Druck von 20 - 30 hPa und einer Temperatur von 130 °C 5 Stunden getrocknet. Nach Filtration erhält man 572,0 g Tri-i-nonylcitrat, das entspricht einer Ausbeute von 97 %.

Kenndaten

(folgende Abkürzungen werden verwendet:

VZ : Verseifungszahl

V<sub>40</sub>: kinematische Viskosität bei 40 °C)

|                 |                      |                                  |
|-----------------|----------------------|----------------------------------|
| VZ              | (mg KOH/g)           | gemessen : 283<br>berechnet: 295 |
| Dichte (40 °C)  | (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,9413                           |
| V <sub>40</sub> | (mm <sup>2</sup> /s) | 64,3                             |

Beispiel 2: Herstellung von Tri-(2-ethylhexyl)-citrat

Eine Mischung aus 210,1 g Citronensäure . H<sub>2</sub>O (1 mol) und 431,0 g (3,3 mol) 2-Ethylhexanol wird in Gegenwart von 79,8 g Cyclohexan und 5,7 g (0,03 mol) p-Toluolsulfonsäure 3 1/2 Stunden auf 130 °C erhitzt.

Das anfallende Reaktionswasser wird mit Hilfe des Cyclohexans als Azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Nach Zusatz 10 gew.-%iger Natronlauge wird die organische Phase auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und mehrmals mit Wasser bei etwa 60 °C neutral gewaschen.

Anschließend wird der Ester im Stickstoffstrom bei einem Druck von 20 - 30 hPa und einer Temperatur von 120 °C 6 Stunden getrocknet. Nach Filtration erhält man 520,4 g Ester, das entspricht einer Ausbeute von 95 %.

Kenndaten:

|                 |                      |                                  |
|-----------------|----------------------|----------------------------------|
| VZ              | (mg KOH/g)           | gemessen : 314<br>berechnet: 318 |
| Dichte (40 °C)  | (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,9556                           |
| V <sub>40</sub> | (mm <sup>2</sup> /s) | 33,1                             |

Beispiel 3: Herstellung von 2-Acetyl-tri(i-nonyl)-citrat

426,8 g (0,74 mol) Tri-i-nonylcitrat (hergestellt nach Beispiel 1) werden mit 204,2 g Essigsäureanhydrid (2,0 mol) in Gegenwart von 2,94 g (0,03 mol) Schwefelsäure, die mit 7,38 g Wasser verdünnt ist, auf 100 °C erhitzt und anschließend auf 40 - 50 °C abgekühlt.

Zur Aufarbeitung wird die im Rohprodukt enthaltene Schwefelsäure durch Zugabe von 5 gew.-%iger Natronlauge neutralisiert und nach Phasentrennung die organische Phase mit Wasser neutral gewaschen.

Anschließend wird der Rohester bei einem Druck von 15 - 20 hPa und einer Temperatur von 110 °C 5 Stunden im Stickstoffstrom getrocknet. Nach Filtration erhält man 450,6 g 2-Acetyl-tri(i-nonyl)-citrat, das

entspricht einer Ausbeute von 92 %.

Kenndaten:

5

|                 |                      |      |
|-----------------|----------------------|------|
| V <sub>40</sub> | (mm <sup>2</sup> /s) | 84,8 |
|-----------------|----------------------|------|

#### 10 Beispiel 4: Herstellung von 2-Acetyl-tri(2-ethylhexyl)-citrat

520 g (0,98 mol) Tri-(2-ethylhexyl)-citrat (hergestellt nach Beispiel 2) werden mit 400,2 g (3,92 mol) Essigsäureanhydrid in Gegenwart von 2,88 g (0,029 mol) Schwefelsäure, die mit 7,23 g Wasser verdünnt ist, auf 100 - 110 °C erwärmt und anschließend sofort wieder abgekühlt.

15 Zur Aufarbeitung wird die organische Phase durch Zusatz von 1342 g 20 gew.-%ige NaOH auf einen pH-Wert von 7,02 eingestellt. Man trennt die Phasen und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral.

Anschließend wird der Rohester bei einem Druck von 10 - 20 hPa und einer Temperatur von 100 °C 5 Stunden im Stickstoffstrom getrocknet. Nach Filtration erhält man 523,1 g Produkt, das entspricht einer Ausbeute von 91,4 %.

20

Kenndaten:

25

|                 |                      |                                  |
|-----------------|----------------------|----------------------------------|
| VZ              | (mg KOH/g)           | gemessen : 413<br>berechnet: 393 |
| Dichte (20 °C)  | (g/cm <sup>3</sup> ) | 0,9820                           |
| V <sub>40</sub> | (mm <sup>2</sup> /s) | 40,1                             |

30

#### Eigenschaften der in den Beispielen 1 bis 4 beschriebenen Ester

Als Kriterien für die Eignung der vorstehend beschriebenen Ester als Schmiermittel werden ihre Viskosität und ihre Mischbarkeit mit 1,1,1,2-Tetrafluorethan als Kältemittel angegeben.

35 Die Messung der Viskosität der Ester erfolgt in einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 40 °C.

Zur Prüfung der Mischbarkeit der Ester mit dem Kältemittel gibt man eine definierte Menge Ester (etwa 0,2 bis 3 g) in ein Glasröhrchen von etwa 10 ml Inhalt. Nach Eintauchen in flüssigen Stickstoff kondensiert man je nach einzustellender Konzentration zwischen 6 und 3 g des Kältemittels dazu. Darauf evakuiert man das Glasröhrchen, verschließt es durch Abschmelzen und durchschreitet mit der Mischung bestimmter Zusammensetzung einen Temperaturbereich von -40 °C bis +80 °C. Bei Ausbildung zweier Phasen bzw. bei beginnender Trübung kann der Entmischungspunkt, d.h. ein Punkt auf der Grenzkurve des Mischungsdiagramms bestimmt werden. Die Gesamtheit der gefundenen Entmischungspunkte ergeben dann die Grenzkurve der Mischungslücke.

40

Die Eigenschaften der Ester sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

45

Tabelle

50

| Ester                                 | Viskosität<br>(mm <sup>2</sup> /s bei 40 °C) | Mischbarkeit im Bereich von -40 bis +80 °C        |
|---------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1. Tri-i-nonyl-citrat                 | 64,9                                         | Mischungslücke, jedoch mischbar im Arbeitsbereich |
| 2. Tri-(2-ethylhexyl)-citrat          | 33,1                                         | Mischungslücke, jedoch mischbar im Arbeitsbereich |
| 3. 2-Acetyl-tri-(i-nonyl)-citrat      | 84,8                                         | Mischungslücke unterhalb -31 °C                   |
| 4. 2-Acetyl-tri-(2-ethylhexyl)-citrat | 40,1                                         | Mischungslücke unterhalb -15 °C                   |
| 55 5. 2-Acetyl-tri-(butyl)-citrat*    | 16,1                                         | voll mischbar                                     |

\* Handelsprodukt

Die in der Tabelle beschriebenen Ester sind thermisch stabil. Bis 200 °C konnte keine Zersetzung festgestellt werden, d.h. sie können unter üblichen Arbeitsbedingungen, bei denen Temperaturen von 175 °C nicht überschritten werden, ohne Beschränkung eingesetzt werden.

5 **Patentansprüche**

1. Verwendung von Estern der Citronensäure mit einwertigen Alkoholen als Schmiermittel für Kältemittelverdichter, die mit chlorfreien, teilfluorierten Kohlenwasserstoffen als Kältemittel betrieben werden.
- 10 2. Verwendung von Estern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Ester von geradkettigen oder verzweigten, primären einwertigen Alkoholen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen ableiten.
3. Verwendung von Estern nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie sich von acylierter Citronensäure ableiten.
- 15 4. Verwendung von Estern nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Citronensäure durch aliphatische Monocarbonsäuren acyliert ist.
- 20 5. Verwendung von Estern nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Citronensäure mit aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 13 Kohlenstoffatomen acyliert ist.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 4174

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                        | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | EP-A-0 461 262 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED)<br>* Seite 2, Zeile 3 - Zeile 6 *<br>* Seite 4, Zeile 15 - Zeile 16 *<br>* Seite 4, Zeile 25 *<br>* Seite 4, Zeile 43 - Zeile 52 *<br>---- | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | C10M105/40<br>C10M105/42<br>C10M171/00<br>//(C10N40:30)   |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | US-A-3 923 471 (SMITH J.R)<br>* Spalte 3, Zeile 25 - Spalte 4, Zeile 3 *<br>----                                                                                                           | 1-5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | GB-A-2 113 118 (AMERICAN CAN CO.)<br>* Seite 1, Zeile 16 - Zeile 31 *<br>* Seite 2, Zeile 40 *<br>----                                                                                     | 1-5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | EP-A-0 200 001 (NIHON PARKERIZING)<br>* Seite 3, Zeile 10 - Zeile 19 *<br>----                                                                                                             | 1,2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                           |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                          | EP-A-0 445 611 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT)<br>* Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 4 *<br>* Spalte 3, Zeile 23 - Zeile 33 *<br>-----                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                           |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)<br><br>C10M<br>C09K |
| Recherchenort                                                                                                                                                                                                                                | Abschlußdatum der Recherche                                                                                                                                                                | Prüfer                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                           |
| DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                     | 26 MAI 1993                                                                                                                                                                                | HILGENGA K.J.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                           |
| KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                            | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>-----<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                           |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                           |