

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 566 956 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93105957.0**

51 Int. Cl.⁵: **C23F 11/12, C23F 11/10**

22 Anmeldetag: **13.04.93**

30 Priorität: **22.04.92 DE 4213150**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.10.93 Patentblatt 93/43

D-65926 Frankfurt(DE)

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

72 Erfinder: **Kremer, Gernot, Dr.**
Frankfurter Strasse 200
W-6233 Kelkheim/Ts.(DE)
Erfinder: **Lorke, Horst**
Wachenheimster Strasse 14
W-6237 Liederbach(DE)

54 **Korrosionsschutzmittel.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft Korrosionsschutzmittel, die durch einen Gehalt an aminfreiem Salz eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure gekennzeichnet sind, wobei deren Alkyl- oder Alkenylsubstituenten 8 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 9 bis 15 Kohlenstoffatome, enthalten.

EP 0 566 956 A1

Korrosionsschutzmittel finden in vielen Bereichen der Metallbearbeitung Verwendung, wenn es darum geht, die eingesetzten Metallteile vor Rost zu schützen. Die bisher gebräuchlichen Korrosionsschutzmittel enthalten Bestandteile, wie Petrosulfonate, Salze von Alkylsulfonamidocarbonsäuren und Aminsalze eines

5 Teilesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure.
Aus DE-A-26 40 854 sind Schmiermittelzusammensetzungen mit Antirosteigenschaften auf Basis von Aminsalzen eines

Aus EP-A-336 467 sind Korrosionsschutzmittel auf Basis von Alkylarylsulfonsäuren, Alkanolamin und

10 Teilester einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure bekannt.
Es hat sich gezeigt, daß schwefelhaltige Verbindungen, wie Alkylarylsulfonsäuren, Petrosulfonate, Salze von Alkylsulfonamidocarbonsäuren leicht von Mikroorganismen, wie schwefelreduzierenden Bakterien, abgebaut werden können. Stickstoffhaltige Korrosionsschutzmittel, insbesondere sekundäre Amine, können z.B. auf chemischem Wege in gesundheitsgefährdende Nitrosamine umgewandelt werden.

15 Gerade im Hinblick auf den Einsatz von gesundheitsverträglichen Korrosionsschutzmitteln ist es wichtig, zu stickstofffreien, insbesondere aminfreien Mitteln zu gelangen, bei deren Einsatz eine Gefährdung der Gesundheit ausgeschlossen ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, Korrosionsschutzmittel zur Verfügung zu stellen, die aminfrei sind und bei deren Einsatz die Bildung gesundheitsgefährdender Stoffe, wie Nitrosamine, ausgeschlossen ist.

20 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Salze, insbesondere Alkali- und Erdalkalisalze von Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäurehalbestern als Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden können und damit eine Gefährdung durch Nitrosamine ausgeschlossen werden kann.

Gegenstand der Erfindung sind Korrosionsschutzmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an aminfreiem Salz eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure, deren Alkyl- oder Alkenylsubstituenten 8 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten.

25 Die aminfreien Salze, insbesondere Alkali- und Erdalkalisalze, werden durch Veresterung von Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit Alkohol, bevorzugt in äquimolaren Mengen, gegebenenfalls unter Zusatz eines Katalysators, wie Alkoholatlösung, bei Temperaturen bis zum Siedepunkt der Lösung, bevorzugt 20 °C bis Siedepunkt, besonders bevorzugt 40 - 80 °C, erhalten. Die Umsetzung erfolgt bevorzugt unter Stickstoffbegasung. Vorteilhafterweise wird nach der Zugabe des Alkohols die Lösung bei einer Temperatur bis zum Siedepunkt der Lösung, bevorzugt 60 °C bis Siedepunkt der Lösung gerührt. Die erhaltenen Halbester werden mit verdünnter Lauge bis zu einem pH-Wert oberhalb 7, bevorzugt bis zu einem pH-Wert im Bereich von 9, versetzt.

30 Der Halbester ist von einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure abgeleitet, in der der Alkenyl- oder Alkylsubstituent 8 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 9 bis 15 Kohlenstoffatome, enthält. Beispiel von solchen Bernsteinsäuren sind Octenyl-, Dodecenyl-, Hexadecenyl-, Isooctadecenyl- oder Triacontenylbernsteinsäure. Die Substituentengruppe kann auch aus einer polyolefinischen Gruppe, wie einem Tri-, Tetra- oder Pentapropenylrest bestehen.

Der zur Bildung des Halbesters verwendete Alkohol hat vorzugsweise 1 bis 15 Kohlenstoffatome und enthält vorzugsweise einen Alkylalkohol (Alkanol), wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol.

35 Die Lauge, die mit dem Halbester der substituierten Bernsteinsäure umgesetzt wird, ist vorzugsweise wäßrige Hydroxidlösung, wie Natronlauge oder Kalilauge.
Ebenfalls geeignet sind wäßrige Lösungen von mehrwertigen Metallhydroxiden, wie Erdalkalihydroxide.

Die so erhaltene wäßrige Lösung der aminfreien Salze kann ohne weitere Reinigung der Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure direkt als Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden.

40 Diese aminfreien Salze sind brauchbar bei wäßrigen Korrosionsschutzmitteln, wobei sie vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 bis 65 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Lösung, eingesetzt werden. Der pH-Wert der wäßrigen Korrosionsschutzmittel liegt oberhalb pH 7, bevorzugt bei einem pH-Wert von ungefähr 9.

Die aminfreien Salze können auch im Gemisch mit weiteren Verbindungen als Korrosionsschutzmittel eingesetzt werden.

50 Ein derartiges Korrosionsschutzmittel besteht z.B. aus

40 - 80 Gew.-% eines Salzes eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure,

30 - 1 Gew.-% eines Oxethylats der Formel

$R^1 - O - (CH_2CH_2O)_nH$,

wobei R^1 gleich C_{10} - C_{22} -Alkyl, C_{10} - C_{22} -Alkenyl oder Alkaryl ist und n gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 ist,

55 30 - 1 Gew.-% Fettsäure der Formel

$R^2 - COOH$

wobei R^2 gleich C_{10} - C_{20} -Alkyl oder C_{10} - C_{30} -Alkenyl ist und

30 - 0 Gew.-% Ethercarbonsäure der Formel

$R^3 - O - (CH_2CH_2O)_n - CH_2 - COOH$,

wobei R^3 gleich C_{10} - C_{22} -Alkyl, C_{10} - C_{22} -Alkenyl oder Alkaryl ist und n gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 ist.

Derartige Korrosionsschutzmittel zeichnen sich durch eine vollständige "Löslichkeit" in Kombination mit Wasser aus. Wenn sie mit Wasser gemischt werden, bilden sie feinverteilte Emulsionen, die klar (transparent) opal oder auch milchig trüb sein können.

Gemische aus den vorstehend genannten aminfreien Salzen der Halbestere der Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure mit Oxethylaten, Fettsäuren und gegebenenfalls Ethercarbonsäuren werden bevorzugt mit Mineralölen, in einer Menge bis 70 Gew.-% Mineralöl, bezogen auf das Gesamtgewicht, eingesetzt und zeigen gute Eigenschaften als Korrosionsschutzmittel.

Geeignete Mineralöle sind Mineralöle, welche aus Paraffinen, Naphthenen sowie teilweise aus Aromaten bestehen und üblicherweise Viskositäten von 25 bis 30 mm^2/s , gemessen bei 20 °C, besitzen.

Die vorstehend genannten Mischungen aus aminfreien Salzen, Oxethylaten, Fettsäuren und gegebenenfalls Ethercarbonsäuren zeigen emulgierende und korrosionsinhibierende Wirkung in mineralöhlhaltigen, wäßrigen Metallbearbeitungshilfsmitteln.

Unter Metallbearbeitungshilfsmitteln sind auch Kühlschmiermittel zu verstehen.

Die 0,1 - 10 gew.-%igen, bevorzugt 1 - 5 gew.-%igen wäßrigen Lösungen der aminfreien Salze der Halbestere der Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure, mit Oxethylaten, Fettsäuren und gegebenenfalls Ethercarbonsäuren und Mineralöl werden bevorzugt als Korrosionsschutzmittel eingesetzt, wobei sie gerade im Hinblick auf eine gute Hartwasserstabilität gute Resultate zeigen.

Die nachstehend aufgeführten Testergebnisse zeigen, daß die aminfreien Salze gemäß der Erfindung als Korrosionsschutzmittel wirksam sind.

Tabelle 1 zeigt die korrosionsinhibierende Wirkung einer wäßrig-alkalischen Lösung des aminfreien Salzes.

Tabelle 2 zeigt die korrosionsinhibierende Wirkung einer Mischung.

Die korrosionsinhibierende Wirkung wurde anhand des Herbert-Tests (DIN 51360/1) und des Filterpapier-Tests (DIN 51360/2) bestimmt.

Beispiel 1

Tripropenylbernsteinsäuremonomethylester-Na-Salz

224,0 g (1,0 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid und 0,5 g (30 Gew.-%) Na-Methanolat-Lösung werden vorgelegt. Bei 45 - 55 °C werden unter N_2 -Atmosphäre 35,2 g (1,1 Mol) Methanol (techn.) innerhalb von ca. 15 Min. zugetropft. Anschließend läßt man 5 Stunden bei 65 °C nachrühren. Bei ca. 40 mm Hg wird das überschüssige Methanol bei einer Innentemperatur bis 100 °C abdestilliert (Destillat: 3,3 g). Man erhält 250,0 g eines orangefarbenen flüssigen Produktes, das durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

Beispiel 2

Tripropenylbernsteinsäuremonoisobutylester-Na-Salz

224,0 g (1,0 Mol) Tripropenylbernsteinsäureanhydrid werden vorgelegt und auf 80 °C vorgeheizt. Bei 80 °C werden unter N_2 -Atmosphäre 74,1 g (1,0 Mol) Isobutanol innerhalb von 30 Min. zugetropft. Anschließend läßt man 5 Stunden bei 105 °C nachrühren. Man erhält 297,4 g einer orangefarbenen klaren Flüssigkeit, die durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

Beispiel 3

Tetrapropenylbernsteinsäure-mono-i-propylester-Na-Salz

266 g (1,0 Mol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid werden vorgelegt und auf 80 °C vorgeheizt. Bei 80 °C werden unter N_2 -Atmosphäre 60,1 g (1,0 Mol) i-Propanol innerhalb von 30 Min. zugetropft. Anschließend läßt man 12 Stunden bei 80 °C nachrühren. Man erhält 299,2 g eines klaren Öls, das durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

Beispiel 4

Tetrapropenylbernsteinsäuremonoisobutylester-Na-Salz

5 266,0 g (1,0 Mol) Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid werden vorgelegt und auf 80 °C vorgeheizt. Bei 80 °C werden unter N₂-Atmosphäre 74,1 g (1,0 Mol) Isobutanol innerhalb von 30 Min. zugetropft. Anschließend läßt man 5 Stunden bei 105 °C nachrühren. Man erhält 338,4 g klaren Öls, das durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

10 Beispiel 5

Pentapropenylbernsteinsäuremonomethylester-Na-Salz

15 348 g (1,0 Mol) Pentapropenylbernsteinsäureanhydrid und 0,5 g (30 Gew.-%) Na-Methanolat-Lösung als Katalysator werden vorgelegt. Bei 50 °C werden unter N₂-Atmosphäre 26,9 g (0,84 Mol) Methanol (technisch) innerhalb von ca. 30 Minuten zugetropft (leicht exotherme Reaktion). Anschließend läßt man 4 Stunden bei 65 °C nachrühren. Man erhält 372,4 g eines braunen klaren Öls, das durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

20 Beispiel 6

Pentapropenylbernsteinsäuremono-i-propylester-Na-Salz

25 348 g (1,0 Mol) Pentapropenylbernsteinsäureanhydrid werden vorgelegt. Bei 80 °C werden unter N₂-Atmosphäre 50,5 g (0,84 Mol) i-Propanol innerhalb von ca. 40 Minuten zugetropft. Anschließend läßt man 12 Stunden bei 80 °C nachrühren. Man erhält 394,6 g eines braunen klaren Öls, das durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

Beispiel 7

30

C_{12/14}-Alkenylbernsteinsäuremonomethylester-Na-Salz

35 138 g (0,5 Mol) C_{12/14}-Alkenylbernsteinsäureanhydrid und 0,25 g (30 Gew.-%) Na-Methanolat-Lösung werden vorgelegt und auf 50 °C erhitzt. Bei 50 °C werden unter N₂-Atmosphäre 16,1 g (0,5 Mol) Methanol innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Anschließend läßt man 5 Stunden bei 65 °C nachrühren. Man erhält 148,2 g einer gelblichen klaren Flüssigkeit, die durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

Beispiel 8

40

C_{12/14}-Alkenylbernsteinsäuremonoisopropylester-Na-Salz

45 414 g (1,5 Mol) C_{12/14}-Alkenylbernsteinsäureanhydrid werden vorgelegt und auf 80 °C erhitzt. Bei 80 °C werden unter N₂-Atmosphäre 90,2 g (1,5 Mol) Isopropanol innerhalb von 30 Minuten zugetropft. Anschließend läßt man 12 Stunden bei 80 °C nachrühren. Man erhält 503 g eines gelben klaren Produktes, das durch Zugabe von 33 %iger wäßriger NaOH zum Na-Salz umgesetzt wird (ca. pH 9).

50

55

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7	8
Aussehen/20°C	rotbraune klare Flüssigkeit	rotbraune klare Flüssigkeit	rotbraune klare Flüssigkeit	rotbraune klare Flüssigkeit	rotbraune klare Flüssigkeit	rotbraune klare Flüssigkeit	gelbbraune Paste	gelbbraune Paste
pH-Wert 1 gew.-%ig in dest. H ₂ O	9,0	9,1	9,1	8,9	9,0	9,0	9,1	8,9
Emulsionsstabilität 3 gew.-%ige Lösung in H ₂ O 0°dH sofort 0°dH nach 24 Std.	klar opal	klar opal	klar opal	klar opal	klar opal	klar opal	klar klar	klar klar
20°dH sofort 20°dH nach 24 Std.	stark opal milchig	stark opal milchig	stark opal milchig	stark opal milchig	stark opal milchig	stark opal milchig	opal opal	opal opal
Korrosionsschutz DIN 51360/1, 2 gew.-%ig DIN 51360/2 2 gew.-%ig	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarz- fleckigkeit kein Rost

Tabelle 2

	1	2	3	4	5	6	7	8
Beispiel	braune, klare Flüssigkeit	braune, klare Flüssigkeit	braune, klare Flüssigkeit	braune, klare Flüssigkeit	braune, klare Flüssigkeit	braune, klare Flüssigkeit	gelb-braune, klare Flüssigkeit	gelb-braune, klare Flüssigkeit
Emulsionskonzentrat 30 Gew.-% Beispiel 5 Gew.-% Oleylalkohol + 2 Mol EO 5 Gew.-% Tallölfettsäure 60 Gew.-% Naphth. Mineralöl	spontan	spontan	spontan	spontan	spontan	spontan	über Gelphase	über Gelphase
Emulsionsstabilität, 3 gew.-%ige Lösung 0° dH sofort	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert
0° dH nach 24 Std.	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert	milchige, opaleszierende Emulsion unverändert
20° dH sofort	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost
20° dH nach 24 Std.	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost
Korrosionsschutz DIN 51360/1, 3 %lg	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost
DIN 51360/2, 3 %lg	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost	kein Rost, keine Schwarzfleckigkeit kein Rost

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an aminfreiem Salz eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure, deren Alkyl- oder Alkenylsubstituenten 8 bis 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Alkali- oder Erdalkalisalz ist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Halbester der Halbester der Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure und eines Alkohols mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bernsteinsäurehalbester aus dem Halbester einer Polyolefinbernsteinsäure, bevorzugt Tri-, Tetra- oder Pentapropenylbernsteinsäure, besteht.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% aminfreies Salz eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure, bezogen auf eine wäßrige Lösung enthält.
6. Mittel nach Anspruch 1, enthaltend
 40 - 80 Gew.-% eines in Anspruch 1 genannten Salzes eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure,
 30 - 1 Gew.-% eines Oxethylats der Formel
 $R^1 - O - (CH_2CH_2O)_nH$,
 wobei $R^1 = C_{10}-C_{22}$ -Alkyl, $C_{10}-C_{22}$ -Alkenyl oder Alkaryl ist und n 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 ist,
 30 - 1 Gew.-% Fettsäuren der Formel
 $R^2 - COOH$
 wobei $R^2 = C_{10}-C_{30}$ -Alkyl oder $C_{10}-C_{30}$ -Alkenyl und
 30 - 0 Gew.-% Ethercarbonsäure der Formel
 $R^3 - O - (CH_2CH_2O)_n - CH_2 - COOH$,
 wobei $R^3 = C_{10}-C_{22}$ -Alkyl, $C_{10}-C_{22}$ -Alkenyl oder Alkaryl ist. und n gleich 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 ist.
7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es bis zu 70 Gew.-% Mineralöl, bezogen auf das Gesamtgewicht enthält.
8. Mittel nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 - 10 Gew.-%, bevorzugt 1 - 5 Gew.-% einer Mischung aus aminfreiem Salz, Oxethylat, Fettsäure, und gegebenenfalls Ethercarbonsäure und Mineralöl, bezogen auf eine wäßrige Lösung, enthält.
9. Verwendung von aminfreien Salzen eines Halbesters einer Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure, deren Alkyl- oder Alkenylsubstituenten 8 bis 30 Kohlenstoffatome enthalten, als Kühlschmiermittel oder Metallbearbeitungshilfsmittel.
10. Verwendung von Mitteln gemäß Anspruch 6 bis 8 als Kühlschmiermittel oder Metallbearbeitungshilfsmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5957

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 219 (C-363)(2275) 31. Juli 1986 & JP-A-61 056 287 (CHIYODA KAGAKU KENKYUSHO K.K) 20. März 1986 * Zusammenfassung *	1-5,9	C23F11/12 C23F11/10
Y	US-A-4 053 426 (ROBERT H. DAVIS) 11. Oktober 1977 * Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 16 * * Spalte 2, Zeile 32 - Zeile 43; Ansprüche 1-3 *	1-5,9	
A	EP-A-0 216 280 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1. April 1987 * Seite 7; Tabelle 3 * * Seite 2, Zeile 15 - Zeile 25; Anspruch *	1,6,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C23F C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28 JULI 1993	LANDAIS A.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 (1.12.1992) (P0402)