



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 041 174 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
04.10.2000 Patentblatt 2000/40

(51) Int Cl.7: **C23F 11/10**

(21) Anmeldenummer: **99106518.6**

(22) Anmeldetag: **30.03.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

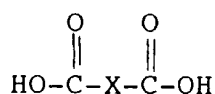
(71) Anmelder: **Graichen, Stefan
63633 Birstein (DE)**

(72) Erfinder: **Graichen, Stefan
63633 Birstein (DE)**

(74) Vertreter: **KEIL & SCHAAFHAUSEN
Patentanwälte,
Cronstettenstrasse 66
60322 Frankfurt am Main (DE)**

(54) **Melamin enthaltendes Korrosionsschutzmittel**

(57) Es wird ein Korrosionsschutzmittel beschrieben, das aus Melamin und einer organischen Polycarbonsäure der Formel I



im Molverhältnis von 1:1,5 bis 5, vorzugsweise im Molverhältnis 1:3 enthält, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkylidenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Hydroxyl- oder Carboxylgruppen tragen und eine Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylengruppe enthalten kann.

EP 1 041 174 A1

Beschreibung

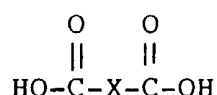
[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Melamin enthaltendes Korrosionsschutzmittel und wässrige Systeme, in denen dieses Korrosionsschutzmittel eingesetzt wird.

[0002] Es ist bekannt, dass erhebliche Anstrengungen unternommen werden, um die Korrosion von Metallen zu vermindern. So ist in der europäischen Patentschrift 46 139 die Verwendung von Triazincarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme, die in Kontakt mit Eisen oder eisenhaltigen Metallen stehen, vorgeschlagen worden. Aus der europäischen Patentschrift 511 163 sind fließfähige wässrige Dispersionen bekannt, die einen festen Polycarbonsäuretriazin-Korrosionsinhibitor enthalten. Weiterhin ist aus US-A-4 402 907 und der EP-A-129 506 bekannt, dass bestimmte heterozyklische Polycarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren für wässrige Systeme, die mit Metallen in Kontakt stehen, gut geeignet sind. Sie können in wässrigen Systemen, zum Beispiel in Kühlwassersystemen, in Dampferzeugungsanlagen, in Metallbearbeitungsmitteln und wässrigen Hydraulikflüssigkeiten verwendet werden. Da die meisten Polycarbonsäuren in Wasser nur eine geringe Löslichkeit haben, verwendet man die Polycarbonsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Salze, d.h., man neutralisiert sie vor dem Gebrauch oder man setzt sie einem basischen Wassersystem zu. Lager- und Handelsform sind jedoch im allgemeinen die freien Polycarbonsäuren.

[0003] Die freien Polycarbonsäuren sind im allgemeinen feste Stoffe. Bei ihrer Herstellung werden sie meist durch Filtration aus einer wässrigen Phase isoliert. Das filtrierte Produkt wird üblicherweise mit Wasser gewaschen und dann einer Trocknung unterzogen. Um die für die Trocknung benötigte Energie zu sparen, hat man neuerdings für die Verwendung in wässrigen Systemen den feuchten Filterkuchen, der etwa 50% Wasser enthält, als Handelsform angeboten. Der feuchte Filterkuchen hat jedoch den Nachteil, dass er nicht fließfähig ist. Er kann nicht geschüttet oder gegossen werden, sondern wird mit der Schaufel manuell dosiert oder umgefüllt. Deshalb ist auch schon vorgeschlagen worden, Polycarbonsäuren in Form von hochprozentigen wässrigen Dispersionen einzusetzen.

[0004] Auch auf der Basis von Melamin entwickelte Korrosionsinhibitoren sind bereits bekannt. So werden in der US-A-2 485 309 Methylolmelamin-Kondensationsprodukte beschrieben, die aber den hohen Anforderung, welche heute an ein Korrosionsschutzmittel gestellt werden, keinesfalls genügen. Darüber hinaus sind aus der europäischen Patentanmeldung 0 846 690 bereits Melaminpolycarbonsäureamide und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel bekannt. Zu deren Herstellung ist es jedoch erforderlich, die Polycarbonsäure oder das entsprechende Polycarbonsäurehalogenid, das Polycarbonsäureanhydrid oder den Polycarbonsäureester in einem Reaktionsgefäß unter Anwendung von Hitze aufzuschmelzen und dann, ggf. auch unter Anwendung eines inerten Schutzgases Melamin in die Schmelze einzurühren. Bei dieser Reaktion wird im Allgemeinen eine Temperatur zwischen 120 und 180°C eingehalten. Nach etwa 30 Minuten ist die Reaktion im wesentlichen beendet. Das Reaktionsprodukt kann dann nach dem Erkalten aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in einer wässrig alkalischen Lösung zum Korrosionsschutzmittel gelöst werden. Da diese Herstellung der Melaminpoly-carbonsäureamide aufwendig ist, stellte sich die Aufgabe, ein gleich gut oder besser wirksames Korrosionsschutzmittel auf Melaminbasis zu entwickeln, bei dem die Herstellung von Säureamidbindungen nicht erforderlich ist.

[0005] Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Korrosionsschutzmittel gelöst wird, das Melamin und eine organische Polycarbonsäure der Formel I



im Molverhältnis 1:1,5, vorzugsweise im Molverhältnis 1:3, enthält, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkylen- oder Alkyldenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Hydroxyl- oder Carboxylgruppen tragen und eine Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylengruppe enthalten kann.

[0006] Geeignete Polycarbonsäuren sind die Butandisäure, die Pentandisäure, die Hexandisäure, die Heptandisäure, die Nonandisäure und besonders bevorzugt die auch als Sebacinäure bezeichnete Decandisäure. Die Kohlenstoffkette dieser Dicarbonsäuren kann auch einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylrest enthalten. Auch Zitronensäure oder eine Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten enthaltende Dicarbonsäure kann in dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel zusammen mit Melamin enthalten sein. Auch Gemische mehrerer unterschiedlicher Polycarbonsäuren, insbesondere Gemische mehrerer Dicarbonsäuren können in dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel verwendet werden. Zusätzlich zu den genannten Polycarbonsäuren können auch noch Monocarbonsäuren, zum Beispiel die Isononansäure in dem Gemisch vorhanden sein.

[0007] Die genannten Carbonsäuren reagieren mit Melamin in wässriger Lösung unter Salzbildung. Die dabei entstehenden Salze zeichnen sich durch eine ausreichende Löslichkeit in Wasser aus, so dass wässrige Lösungen hergestellt werden können, die diese Verbindungen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent enthalten. Insbeson-

dere empfiehlt es sich zur Erhöhung der Löslichkeit die freien Carboxylgruppen durch Alkali-, Ammonium- oder insbesondere Triethanolammonium-Kationen zu neutralisieren.

[0008] Das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel wird vorzugsweise in wässrigen Systemen verwendet. Bei dem wässrigen System handelt es sich um Wasserkreisläufe, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, Kreisläufe von wässrigen Maschinenflüssigkeiten und Kühlflüssigkeiten, die beim Bohren, Mahlen, Fräsen, Drehen, Schneiden, Sägen, Schleifen, Gewindeschneiden oder beim Walzen und Ziehen von Metallen eingesetzt werden. Auch Gefrierschutzmittel oder hydraulische Flüssigkeiten auf Glykol-Wasserbasis sowie wässrige Anstrichmittel, zum Beispiel Dispersionsfarben oder wässrige Pulverlacke, können mit dem erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel antikorrosiv ausgerüstet werden.

[0009] Das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel kann in wässrigen Systemen als alleiniger Zusatz oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Beispiele für solche Zusatzstoffe in Wasserkreisläufen sind bekannte Korrosionsinhibitoren wie Phosphonate, Phosphonocarbonsäuren oder Phosphinocarbonsäuren, N-Acylsarcosine, Imidazoline, Triethanolamin oder Fettamine. Auch Kupfer-Passivatoren wie wasserlösliche Benzotriazole, Methyl-bis-benzotriazole oder 2-Mercaptobenzthiazole können zugesetzt werden. Weiterhin können Dispersionsmittel und Trägerstoffe wie Poly(meth)acrylsäure und ihre Salze, hydrolisiertes Polyacrylnitril, Polyacrylamid und dessen Copolymere, Ligninsulfonsäure und deren Salze, Stärke und Stärkederivate, Cellulose, Alkylphosphonsäuren, 1-Aminoalkyl-1,1-Diphosphonsäuren und ihre Salze, Polymaleinsäuren und andere Polycarbonsäuren oder Alkaliphosphate zugegeben werden.

[0010] Weitere Zusatzstoffe können Fällungsmittel sein, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonat, Sauerstoffabfänger wie Alkalisulfate oder Hydrazin, Komplexierungsmittel wie Nitritotriessigsäure oder Ethylendiamin-Tetraessigsäure und deren Salze oder schaumverhütende Mittel wie Distearylsebacinsäurediamid, Distearyladipinsäurediamid oder Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Kondensationsprodukte solcher Amide sowie Fettalkohole und ihre Ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

[0011] Wässrige Systeme, die als Maschinenflüssigkeiten verwendet werden und als ein wasserverdünnbares Schneid- oder Schleiföl eingesetzt werden, können folgende Zusammensetzungen haben:

a) Wässrige Lösungen des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittels mit oder ohne einen Antiverschleißzusatz, die dann in einer Verdünnung von 1:50 bis 1:100 als Schleifflüssigkeit verwendet werden können;

b) Polyglykole, die ein erfindungsgemäßes Korrosionsschutzmittel, Biocide und ein Antiverschleißmittel enthalten und die als Schneidflüssigkeit in einer Verdünnung von 1:20 bis 1:40 und als Schleifflüssigkeit in einer Verdünnung von 1:60 bis 1:80 verwendet werden können;

c) Halbsynthetische Schneidöle auf ähnlicher Basis wie b), die jedoch zusätzlich 10 bis 25% eines Öls enthalten sowie genügend Emulgator, um die Flüssigkeit beim Verdünnen transparent zu halten;

d) Emulgierbare Mineralöl-Konzentrate, die außer dem Emulgator das erfindungsgemäße Korrosionsschutzmittel, Antiverschleißmittel, Biocide, Antischaummittel enthalten und die üblicherweise im Verhältnis 1:20 bis 1:50 mit Wasser zu einer opaken Emulsion verdünnt werden;

e) Produkte ähnlich d), die jedoch weniger Öl und mehr Emulgator enthalten und bei einer Verdünnung von 1:50 bis 1:100 durchscheinende Emulsionen ergeben.

[0012] Auch in Gefrierschutzmitteln oder Hydraulikflüssigkeiten können die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel entweder allein oder in Kombination mit anderen Zusätzen verwendet werden. Zusätzlich können darin auch andere Korrosionsinhibitoren enthalten sein wie

a) organische Säuren, deren Salze und Ester, zum Beispiel Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure, Dinatriumsebacat, Triethanolamin-laurat, Isononansäure, das Triethanolaminsalz der p-Toluolsulfonamido-capronsäure, Natrium-N-lauroylsarcosinat oder Nonylphenoxyessigsäure;

b) stickstoffhaltige Substanzen, wie Fettsäurealkanolamide, Imidazoline, Oxazoline, Triazole oder anorganische Nitrite oder Nitrate;

c) phosphorhaltige Substanzen, beispielsweise Aminphosphate, Phosphonsäuren oder anorganische Phosphate, wie $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_4$;

d) schwefelhaltige Substanzen, beispielsweise Salze von Petroleumsulfonaten, oder heterocyclische Verbindun-

gen wie Natrium-mercaptobenzthiazol.

[0013] Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittel können auch in Form von wässrigen Dispersionen eingesetzt werden. Als Dispergiermittel eignen sich alle oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere anionische und nicht ionische Tenside. Derartige Dispersionen können durch Verdickungsmittel stabilisiert werden, wobei man als Stabilisatoren vor allem modifizierte Polysaccharide vom Xanthan-, Alginat-, Guar- oder Cellulose Typ verwendet. Dazu gehören auch Celluloseäther wie Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose und Heteropolysaccharide. Außer dem Dispergiermittel und dem Verdickungsmittel können die erfindungsgemäßen Dispersionen noch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise hydrotrope Mittel wie Harnstoff oder Natriumxyloisulfonat; Gefrierschutzmittel wie Ethylen- oder Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin oder Sorbit; Biocide wie Chlorazetamid, Formalin oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder Komplexbildner. Zur Herstellung der Dispersionen setzt man der wässrigen Lösung des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittels das Dispergiermittel und das Verdickungsmittel sowie weitere Zusätze zu und rührt das Gemisch so lange, bis eine gleichmäßige, homogene Dispersion entstanden ist. Die so hergestellten Dispersionen sind bei Raumtemperatur sowie bei Temperaturen bis zu 40°C mehrere Monate stabil. Sie behalten ihre Fließfähigkeit und entmischen sich nicht. Das ist für die Lagerung und den Transport der Dispersionen eine wichtige Eigenschaft. Für die Verwendung der Dispersionen ist es von Vorteil, dass sie wie Flüssigkeiten gehandhabt werden können und sich sehr schnell in alkalischwässrigen Systemen lösen.

[0014] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher veranschaulicht:

Bestimmung der Korrosionseigenschaften des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittels im Vergleich zu bekannten Korrosionsschutzmitteln									
Versuchs Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Melamin %	0,65	0,65	0,65	0,65	0,78	0	0	0	0
Sebacinsäure in %	4,35	4,35	4,35	4,35	5,22	0	0	0	4,35
Triethanolamin & (85%ige Lsg)	65	65	65	65	65	65	65	65	65
Isononansäure in %	5	0	0	0	0	0	0	0	5
Irgacor® 190 von Ciba-Geigy	0	3	0	3	0	10	12	0	0
Irgacor® 252 von Ciba-Geigy	0	0	3	1	0	0	0	0	0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
pH-Wert 3% in DIN Wasser (51360II)	8,9	8,8	8,7	8,6	8,6	8,7	8,6	über 9,5	8,8
Rosttest (DIN 51360II)	0	0-1	0-1	0	1-2	1-2	1	4	3
Irgacor®190 von Ciba-Geigy = 6,6',6''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl-triimino)-trihexansäure. Irgacor®252 von Ciba-Geigy = (2-Benzothiazolylthio)-bernsteinsäure.									

[0015] Die Versuche zeigen, dass die Rezepturen 1, 2, 3 und 4 die besten Ergebnisse erbringen. Das Gemisch Sebacinsäure/Melamin ist bis zu ca. 6% in der Gesamt Rezeptur löslich; bei höheren Konzentrationen fällt ein Niederschlag aus. Es wurden verschiedene Synergisten eingesetzt, nämlich die Irgacor-Typen 190 und 252 Ciba Geigy und Isononansäure.

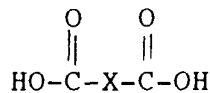
[0016] Die Versuche 6, 7 und 8 zeigen die Ergebnisse handelsüblicher Korrosionsinhibitoren vom Irgacor-Typ ohne Zusatz des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittels. In Versuch 8 ist keine Carbonsäure enthalten. Der Versuch 9 zeigt deutlich, dass beim Fehlen von Melamin der Korrosionsschutz stark vermindert ist.

[0017] Die Bestimmung der Korrosionsschutzeigenschaften des erfindungsgemäßen Korrosionsschutzmittels erfolgte gemäß der Vorschrift der DIN 51360 Teil II. Als Maß der Korrosion dienen dabei die Korrosionszeichnungen auf einem Rundfilterpapier, die bei der Einwirkung von künstlich korrosiv gemachten Wasser auf Graugusspläne in Gegenwart des Korrosionsschutzmittels entstehen. Der Versuch wird dabei in folgender Weise durchgeführt:

[0018] Entsprechend der Vorschrift der DIN 51360 Teil II wird in ein Becherglas Wasser mit einer Gesamthärte von 3,58 mMol hergestellt, aus $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$, mit 3% des obengenannten Korrosionsschutzmittels versetzt und mit dieser Lösung, die in einer Petrischale auf Rundfilter verteilten Graugussspäne benetzt. Nach einer Verweilzeit von 2 Stunden bei Zimmertemperatur werden die Graugussspäne vom Rundfilter entfernt, das Rundfilter gespült und getrocknet und dann der Korrosionsgrad visuell entsprechend der Tabelle der DIN 51360, Teil II bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der obenstehenden Tabelle aufgeführt.

Patentansprüche

1. Korrosionsschutzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass es Melamin und eine organische Polycarbonsäure der Formel I



- im Molverhältnis von 1:1,5 bis 5, vorzugsweise im Molverhältnis 1:3, enthält, wobei X ein geradkettiger oder verzweigter Alkyl- oder Alkylidenrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Hydroxyl- oder Carboxylgruppen tragen und eine Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylgruppe enthalten kann.
2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ein Gemisch mehrerer unterschiedlicher Polycarbonsäuren enthält.
3. Korrosionsschutzmittel nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es als Polycarbonsäuren eine oder mehrere Dicarbonsäuren enthält.
4. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass es als Dicarbonsäure Sebacinsäure enthält.
5. Korrosionsschutzmittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es zusätzlich noch eine Monocarbonsäure, vorzugsweise Isononansäure enthält.
6. Wässriges System, **dadurch gekennzeichnet**, dass es das Korrosionsschutzmittel der Ansprüche 1 bis 5 in einer Menge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent enthält.
7. Wässriges System nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es noch einen oder mehrere weitere Korrosionsschutzmittel enthält.
8. Wässriges System nach den Ansprüchen 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die freien Carboxylgruppen durch Alkali-, Ammonium- oder Triethanolammonium-Kationen neutralisiert sind.
9. Wässriges System nach den Ansprüchen 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass es außer Korrosionsinhibitoren noch weitere Zusatzstoffe wie Dispersionsmittel, Fällungsmittel, Sauerstoffabfänger, Komplexbildungsmittel, Schaumdämpfer, Desinfektionsmittel, Hochdruckadditive oder sonstige bekannte Additive enthält.
10. Wässriges System nach den Ansprüchen 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass es ein Wasserkreislauf, eine wässrige Maschinenflüssigkeit, eine wässrig-glykolische Hydraulikflüssigkeit oder ein wässriges Anstrichmittel ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 10 6518

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG
D,A	EP 0 846 690 A (ZTS CHEMIE GMBH) 10. Juni 1998 (1998-06-10) * Anspruch 1 *	1,6	C23F11/10
A	US 4 647 392 A (DARDEN JEROME W ET AL) 3. März 1987 (1987-03-03) * Ansprüche 1,5 *	1,6	
A	US 3 976 588 A (MCLAUGHLIN JAMES HUGH) 24. August 1976 (1976-08-24) * Spalte 6, Zeile 22 *	1,6	
A	EP 0 553 962 A (CIBA GEIGY AG) 4. August 1993 (1993-08-04)		
A	EP 0 046 139 A (CIBA GEIGY AG) 17. Februar 1982 (1982-02-17)		
D,A	US 2 485 309 A (NUNN L. G.) 18. Oktober 1949 (1949-10-18)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE
			C23F
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	25. August 1999	Torfs, F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 6518

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0846690 A	10-06-1998	DE 19648843 A	04-06-1998
US 4647392 A	03-03-1987	CA 1258162 A	08-08-1989
		EP 0229440 A	22-07-1987
		JP 5073159 B	13-10-1993
		JP 62158778 A	14-07-1987
US 3976588 A	24-08-1976	KEINE	
EP 0553962 A	04-08-1993	CA 2087393 A	19-07-1993
		JP 5255873 A	05-10-1993
EP 0046139 A	17-02-1982	CA 1161632 A	07-02-1984
		HK 85887 A	27-11-1987
		JP 1028107 B	01-06-1989
		JP 1735753 C	26-02-1993
		JP 57054278 A	31-03-1982
		US 4402907 A	06-09-1983
US 2485309 A	18-10-1949	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82