

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juni 2001 (14.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/42402 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C10M 173/00 //
(C10M 173/00, 129:70, 129:74, 145:34, 145:36, 159:06,
159:08), C10N 20:06, 40:22, 40:24

[DE/DE]; Stoffeler Damm 108, 40225 Düsseldorf (DE).
ÖLSCHER, Hans-Peter [DE/DE]; Nordstrasse 4, 42781
Haan (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12026

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2000 (30.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 59 590.9 10. Dezember 1999 (10.12.1999) DE

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GEKE, Jürgen

(54) Title: METAL WORKING EMULSION AND METAL WORKING METHOD

(54) Bezeichnung: METALLBEARBEITUNGSEMULSION UND METALLBEARBEITUNGSVERFAHREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of a water-mixed lubricant emulsion, for metal working, whereby a) 2 to 15 parts by weight of a water-miscible concentrate of a lubricant emulsion are mixed with 98 to 85 parts by weight of water, to obtain a mixture, comprising 100 parts by weight and subsequently b) dispersing 1 to 14 parts by weight of a cutting oil, which is water-immiscible, in the above mixture, which is characterised in that the water-miscible concentrate of the lubricant emulsion contains an emulsifier system, which comprises the following components c) ethoxylated/propoxylated fatty alcohols, with 8 to 18 C atoms in the alcohol, with 2 to 6 ethylene oxide units and 4 to 8 propylene oxide units and d) fatty alcohols and/or fatty alcohol propoxylates with 12 to 24 C atoms in the alcohol and 0 to 3 propylene oxide units and/or distillation residues from said fatty alcohols, in a weight proportion c:d=1:0,3 to 0,3:1. The invention further relates to the lubricant emulsion obtained as above and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung einer wassergemischten Schmierstoffemulsion für die Metallbearbeitung, wobei man a) 2 bis 15 Gewichtsteile eines wassermischbaren Konzentrats einer Schmierstoffemulsion mit 98 bis 85 Gewichtsteilen Wasser vermischt, um eine 100 Gewichtsteile umfassende Mischung zu erhalten, und anschließend b) 1 bis 14 Gewichtsteile eines mit Wasser nicht mischbaren Schneidöls in diese Mischung eindispersiert, dadurch gekennzeichnet, dass das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion ein Emulgatorsystem, bestehend aus den Komponenten c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole im Gewichtsverhältnis c:d=1:0,3 bis 0,3:1 enthält sowie die so erhaltene Schmierstoffemulsion und deren Verwendung.

WO 01/42402 A1

"Metallbearbeitungsemulsion und Metallbearbeitungsverfahren"

Die Erfindung betrifft eine Kühlschmierstoffemulsion für die spanabhebende Bearbeitung von Metallen sowie ein Verfahren zur Herstellung der Emulsion.

Kühlschmierstoffe sind Zubereitungen/Gemische, die bei der Metallzerspanung und bei der Metallumformung zum Kühlen und Schmieren der Werkzeuge verwendet werden. Die wichtigsten Bearbeitungsverfahren unterscheiden sich durch die Art der Bewegungen, die das bearbeitete Teil und Werkzeug ausführen, durch die Geometrie der herzustellenden Teile und die Bearbeitungsparameter. Man unterscheidet beispielsweise Fräsen, Drehen, Bohren und Schleifen als spanabhebende Bearbeitungen sowie Walzen, Tiefziehen und Kaltfließpressen als spanlose Umformungen.

Das gemeinsame Prinzip der spanabhebenden Metallbearbeitungsverfahren ist, daß die Werkzeugschneide in das Material eingreift und dabei einen Span von der Oberfläche abhebt, so daß eine neue Oberfläche entsteht. Für die Zerteilung des Materials sind sehr hohe Drücke erforderlich. Durch die Verformung des Spans und durch die auftretende Reibung unter dem Druck entsteht Wärme, die das Werkstück, das Werkzeug und vor allem die Späne aufheizt.

Die erwünschte Wirkung des Einsatzes von Kühlschmierstoffen ist daher die Senkung der Temperatur, die ansonsten in den Spänen z. B. bis auf 1000° C steigen kann, und die bei den hergestellten Teilen Einfluß auf die Maßhaltigkeit hat. Eine weitere Hauptaufgabe der Kühlschmierstoffe ist, die Standzeit der Werkzeuge zu verbessern, die unter dem Einfluß hoher Temperatur schnell verschleihen. Durch Verwendung eines Kühlschmierstoffes wird die Rauigkeit der Oberflächen vermindert, da der Schmierstoff Verschweißungen von Werkzeug und Werkstückoberfläche verhindert und das Anhaften von Partikeln vermeidet.

Darüber hinaus übernimmt der Kühlschmierstoff die Aufgabe, die gebildeten Späne abzutransportieren.

Mit der Neufassung der DIN 51385 Nr. 1 wurde eine eindeutige Benennung der Kühlschmierstoffe geschaffen, wobei von nichtwassermischbaren, wassermischbaren und von wassergemischten Kühlschmierstoffen die Rede ist. Nach DIN 51385 wird unter den Begriffen "wassergemischt" der Endzustand des fertigen Mediums (meistens Öl-in-Wasser-Emulsionen), unter "wassermischbar" jedoch der Zustand des Konzentrates verstanden.

Wassergemischte Kühlschmierstoffe werden beim Verwender hergestellt durch Mischen eines Konzentrates des wassermischbaren Kühlschmierstoffs mit Betriebswasser. In der Regel werden ca. 5 %ige wäßrige Emulsionen hergestellt. Vorteil dieses Kühlschmierstofftyps ist die gute Kühlwirkung, die auf den thermischen Eigenschaften des Wassers beruht. Durch die gute Kühlwirkung ist es möglich, sehr hohe Arbeitsgeschwindigkeiten zu erreichen und damit die Produktivität von Maschinen zu steigern. Die Schmierwirkung der wassergemischten Kühlschmierstoffe reicht für die meisten Bearbeitungsverfahren in der spanabhebenden Fertigung aus. Ein weiterer Vorteil sind die niedrigen Kosten, die durch die mögliche Mischung des Konzentrates mit Wasser erreicht werden. Nachteil von wassergemischten Kühlschmierstoffen ist, daß sie gegen Fremdeinflüsse, insbesondere gegen den Befall durch Mikroorganismen empfindlich sind und daher mehr Kontrolle und Pflege erfordern als nicht wassermischbare Kühlschmierstoffe wie beispielsweise Schneidöle, Schleiföle und Umformöle.

Die Tabelle zeigt eine Zusammenfassung der Anforderungen für wassermischbare und wassergemischte Kühlschmierstoffe:

- Kühl- und Schmierwirkung
- Rostschutz
- kein Angriff auf Nichteisen-Metalle
- toxikologische Unbedenklichkeit insbesondere Hautverträglichkeit

- keine Schaumbildung
- kein Angriff auf Lacke und Dichtungen
- Emulsionsstabilität
- keine Verklebung oder Verharzung
- gute Mischbarkeit
- angenehmer Geruch
- sauberes Aussehen
- gute Filtrierbarkeit
- problemlose Entsorgung.

Ein Überblick über die formgebenden Metallbearbeitungsprozesse und die hierfür üblicherweise verwendeten Hilfsmittel ist beispielsweise Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A15, 479-486 zu entnehmen. Das Spektrum der Anbietersformen der in Betracht kommenden Hilfsmittel reicht dabei von Ölen über Öl-in-Wasser-Emulsionen bis hin zu wässrigen Lösungen.

Nichtwassermischbare und wassermischbare Kühlschmierstoffe sind häufig auf Mineralöl aufgebaut. Die verwendeten Mineralölqualitäten sind überwiegend Kombinationen von paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen. Neben den Mineralölen haben auch sog. synthetische Schmiermittel ("synthetische Öle") wie Polyalphaolefine, Polyalkylenglykole und -glykoether, Dialkylether, Acetale, natürliche Esteröle sowie synthetische Ester und ihre Derivate Bedeutung.

Um die Anforderungen der Praxis erfüllen zu können, müssen Kühlschmierstoffe neben dem Grundöl verschiedene Komponenten enthalten. Die wichtigsten Substanzgruppen sind die Emulgatoren, Korrosionsschutzzusätze, Biozide, EP-Zusätze, polare Zusätze, Antinebelzusätze, Alterungsschutzstoffe, Festschmierzusätze und Entschäumer.

Emulgatoren (z. B. Tenside, Petroleumsulfonate, Alkaliseifen, Alkanolaminseifen) stabilisieren die feine Verteilung von Öltröpfchen in der wässrigen Arbeitsflüssigkeit, die eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt. Die Emulgatoren

4

stellen mengenmäßig eine wichtige Gruppe an Zusatzstoffen bei den wassermischbaren Kühlschmierstoffen dar.

Übliche Korrosionsschutzzusätze (z. B. Alkanolamine und ihre Salze, Sulfonate, organische Borverbindungen, Fettsäureamide, Aminodicarbonsäuren, Phosphorsäureester, Thiophosphonsäureester, Dialkyldithiophosphate, Mono- und Dialkylarylsulfonate, Benzotriazole, Polyisobutenbernsteinsäurederivate) sollen das Rosten von Metalloberflächen verhindern. Einige Korrosionsschutzzusätze haben gleichzeitig emulgierende Eigenschaften und finden deshalb auch als Emulgator ihre Anwendung. Biozide (z. B. Phenol-Derivate, Formaldehydabkömmlinge, Kathon MW) sollen das Wachstum von Bakterien und Pilzen verhindern. EP-Zusätze (z. B. geschwefelte Fette und Öle, phosphorhaltige Verbindungen, chlororganische Verbindungen) sollen Mikroverschweißungen zwischen Metalloberflächen bei hohen Drücken und Temperaturen verhindern. Polare Zusätze (z. B. natürliche Fette und Öle, synthetische Ester) erhöhen die Schmierungseigenschaften. Alterungsschutzstoffe (z. B. organische Sulfide, Zinkdithiophosphate, aromatische Amine) gewährleisten eine lange Gebrauchsdauer der Kühlschmierstoffe.

Neben der Kühlwirkung liegt die zweite wichtige Funktion der Kühlschmierstoffe in der Schmierwirkung (siehe den Artikel von W. Klose: "Kühlschmiermittel auf Metalloberflächen", Mitteilungen des Vereins Deutscher Emailfachleute, 41, Heft 11, Seiten 138-142 (1993)). Demnach beruht die Wirkung der schmierenden Komponenten auf der Bildung von Oberflächenschichten, die gegenüber dem Grundwerkstoff eine niedrigere Scherfestigkeit besitzen und damit Reibung und Verschleiß herabsetzen. Das Spektrum der Oberflächenzustände reicht dabei von adsorptiv gebundenen Schichten über Chemisorption bis zu chemischen Reaktionsschichten, die einen festen Verbund zur Metalloberfläche erzeugen.

Die einfachste Form der Schmierstoffbelegung einer Oberfläche sind adsorptive Schmierstoffschichten. Sie werden beispielsweise durch Mineralöle ohne besondere Additive erzeugt. Die Bildung der Adsorptionsschichten kann durch Zusätze polarer Wirkstoffe wie Fettalkohole oder Fettester verstärkt werden. Dabei

tritt über die rein physikalische Adsorption hinaus eine Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und den Schmierstoffmolekülen ein, die zu einer partiellen chemisorptiven Bindung der Fettalkohole oder der Fettester führt.

Typische Vertreter chemisorptiver Schmierstoff-Schichtbildner sind Fettsäuren. Die hydrophile Carboxylgruppe wird durch Reaktion mit den Metallatomen chemisch an die Metalloberfläche gebunden und der hydrophobe Kohlenwasserstoffrest richtet sich senkrecht zur Oberfläche aus. Die erhöhte Haftfestigkeit der chemisorptiven Schicht verbessert zwar das Druckaufnahmevermögen gegenüber rein adsorptiven Schmierstoffschichten, reicht jedoch für viele Fälle der Metallumformung zur Reib- und Verschleißminderung noch nicht aus. Hier bringen erst Beimengungen von EP- bzw. AW-Zusätzen (extreme pressure bzw. anti wear-Zusätze) eine hinreichende Verbesserung der Schmierleistung, so daß auch schwierige Umformprozesse ermöglicht werden. Hierbei handelt es sich in der Regel um Chlor-, Phosphor- oder Schwefel-haltige Wirkstoffe. Deren Wirkung beruht auf der Ausbildung von chemischen Reaktionsschichten in Form von Metallchloriden, Metallphosphaten oder Metallsulfiden. Aus Entsorgungsgründen besteht heute das Bestreben, auf Chlor-haltige EP-Zusätze nach Möglichkeit zu verzichten. Die an der Metalloberfläche gebildeten Reaktionsschichten wirken einerseits als Festschmierstoffschichten, die während des Umformvorganges ständig abgetragen und erneuert werden. Andererseits bilden Sie monomolekulare Oberflächenfilme, die weitere Schmierstoffkomponenten anlagern können.

Wassergemischte Kühlschmierstoffe stellen einen weit verbreiteten Kühlschmierstofftyp da. In der Praxis sind jedoch unterschiedliche wassergemischte Kühlschmierstoffe im Einsatz, um die unterschiedlichen Anforderungen hinsichtlich Korrosionsschutz für die verschiedenen bearbeiteten Materialien, Schmierwirkung bei hoher Arbeitsgeschwindigkeit, Standzeit und nicht zuletzt Arbeitsschutz und Umweltverhalten zu erfüllen. Hersteller von Kühlschmierstoffkonzentraten müssen daher viele unterschiedliche Typen fertigen, auf Lager halten und in Kleinchargen transportieren. Beim Anwender müssen gegebenenfalls noch benutzbare Emulsionen verworfen werden, falls wegen

geänderter Materialien ein anderer Kühlschmierstofftyp erforderlich wird. Diese Vorgänge sind kostenintensiv und unter Umweltaspekten nachteilig.

Daher besteht ein Bedarf an einem neuen Typ einer wassergemischten Kühlschmierstoffemulsion, die für ein verbreitetes Anwendungsspektrum einsetzbar ist. Ein derartiger neuer Kühlschmierstofftyp wird durch die Lehre der WO 98/32818 zur Verfügung gestellt. Diese beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Kühlschmierstoffemulsion für die spanabhebende Metallbearbeitung, bei der man

- a) 2 bis 15 Gewichtsteile eines wassermischbaren Konzentrats einer Kühlschmierstoffemulsion mit 98 bis 85 Gewichtsteilen Wasser vermischt, um eine 100 Gewichtsteile umfassende Mischung zu erhalten, und anschließend
- b) 1 bis 14 Gewichtsteile eines mit Wasser nicht mischbaren Schneidöls auf nativer Basis unter starker Scherung in die Mischung a) eindispersiert.

Vorzugsweise verwendet man hierbei weniger Gewichtsteile mit Wasser nicht mischbares Schneidöl als Gewichtsteile wassermischbares Konzentrat. Vorzugsweise verhalten sich die Anteile an Schneidöl zu den Anteilen an wassermischbarem Konzentrat wie 10 bis 80 zu 100 und insbesondere wie 20 bis 70 zu 100.

Praktische Versuche haben gezeigt, daß es wünschenswert ist, das Schaumverhalten einer derartigen Emulsion besonders bei Verwendung von Wasser geringer Härte zu verbessern. Dies gelingt dadurch, daß man für das wassermischbare Konzentrat der Kühlschmierstoffemulsion ein spezielles Emulgatorsystem verwendet.

Die Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung einer wassergemischten Schmierstoffemulsion für die Metallbearbeitung, wobei man

- a) 2 bis 15 Gewichtsteile eines wassermischbaren Konzentrats einer Schmierstoffemulsion mit 98 bis 85 Gewichtsteilen Wasser vermischt, um eine 100 Gewichtsteile umfassende Mischung zu erhalten, und anschließend

b) 1 bis 14 Gewichtsteile eines mit Wasser nicht mischbaren Schneidöls in diese Mischung eindispersiert,

dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der

Schmierstoffemulsion ein Emulgatorsystem, bestehend aus den Komponenten

c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und

d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkohole

im Gewichtsverhältnis $c : d = 1 : 0,3$ bis $0,3 : 1$ enthält

Ein Emulgatorsystem aus den Komponenten c) und d) ist aus der WO 98/32527 bekannt. Aus den zitierten Dokumenten ergab sich jedoch kein Hinweis darauf, dieses Emulgatorsystem für die spezielle Herstellung einer wassergemischten Schmierstoffemulsion gemäß den Schritten a) und b) einzusetzen.

An die Zusammensetzung des Emulgatorsystems und die molekulare Struktur der verwendeten Emulgatoren sind also enge Anforderungen zu stellen. Zum einen müssen gemäß a) Fettalkoholethoxylate/Propoxylate vorhanden sein, die sowohl 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten als auch 4 bis 8 Propylenoxideinheiten tragen. Diese hydrophileren Komponenten sind zu kombinieren mit den hydrophoberen Komponenten b) unalkoxylierte Fettalkohole mit 12 bis 24 C-Atomen, deren Destillationsrückstand oder deren Alkoxylierungsprodukte mit bis zu im Mittel höchstens 3 Propylenoxideinheiten. Weiterhin ist das angegebene ungefähre Gewichtsverhältnis zu beachten. Destillationsrückstand von Fettalkoholen mit 12 bis 24 C-Atomen ist von der Henkel KGaA, Düsseldorf, unter der Bezeichnung Pernil^R RU erhältlich.

Die Erfindung beruht also darauf, daß man zunächst aus einem wassermischbaren Konzentrat einer Schmierstoffemulsion gemäß Teilschritt a) eine wassergemischte Schmierstoffemulsion herstellt, die das Emulgatorsystem bestehend aus den Komponenten c) und d) enthält. In diese Schmierstoffemulsion wird vor oder während der Anwendung gemäß Teilschritt b) ein mit Wasser nicht

mischbares Schneidöl eindispersiert. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man das Schneidöl in die Schmierstoffemulsion einrührt. Hierfür ist in der Regel eine höhere Scherenergie erforderlich als für die Herstellung der wassergemischten Schmierstoffemulsion gemäß Teilschritt a) aus einem wassermischbaren Konzentrat. Beispielsweise kann man die erforderliche Scherung durch Rühren mit einer Zahnscheibe mit mehr als 500 Umdrehungen pro Minute bewirken. Alternativ kommen Intensivmischer wie beispielsweise ein Ultraturrax (Umdrehungszahl 10.000 bis 20.000 Umdrehungen pro Minute) oder hochdrehende Rotor-Stator-Systeme in Betracht. Bei Verwendung eines Ultraturrax wird bei 20.000 Umdrehungen pro Minute für eine Zeitdauer von etwa 1 bis etwa 5 Minuten dispersiert. Eine Alternative hierzu besteht im laufenden Betrieb darin, daß man das Schneidöl im laufenden System an einer Stelle hoher Turbulenz zugibt. Das Dispersieren erfolgt dann durch die Scherkräfte während der Metallbearbeitungsprozesse.

Dabei sind die Einzelkomponenten als Kühlschmierstoffe oder als Konzentrate für Kühlschmierstoffemulsionen im Stand der Technik bekannt. Beispielsweise kann man im Teilschritt a) ein Emulsionskonzentrat einsetzen, das bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats etwa 15 bis etwa 50 Gew.-% einer Ölkomponente sowie 7 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 35 Gew.-% des Emulgatorsystems bestehend aus den Komponenten c) und d) enthält, wobei ein verbleibender Rest zu 100 Gew.-% gebildet wird aus Wasser, Korrosionsinhibitoren und/oder weiteren Hilfs- oder Wirkstoffen.

Die Ölkomponente des Konzentrats der wassermischbaren Schmierstoffemulsion im Teilschritt a) kann beispielsweise ausgewählt sein aus aliphatischen oder naphthenischen Mineralölen, Esterölen, Polyolefinen, Acetalen oder Dialkylethern.

Beispielsweise kann das im Teilschritt a) eingesetzte Konzentrat einer wassermischbaren Kühlschmierstoffemulsion zusammengesetzt sein aus (Angaben in Gew.-%):

Konzentrat 1

57 %	Mineralöl
16,5 %	C ₁₄₋₂₀ -Fettsäuregemisch
4,4 %	Kalilauge, 45-%ig
5,5 %	Alkylsulfonamidocarbonsäure
7,0 %	Hexandiol
4,0 %	Petrolsulfonat
0,4 %	Triazolderivat
3,0 %	Hexahydrazin
0,2 %	o-Phenylphenol
Rest:	vollentsalztes Wasser

Konzentrat 2

35 %	Mineralöl
7,5 %	C ₁₄₋₂₀ -Fettsäuregemisch
11,5 %	C ₃₂₋₃₆ -Dimerfettsäuregemisch
8,0 %	C ₆₋₉ -Carbonsäure-Gemisch
12,5 %	Kalilauge, 45 %-ig
17,0 %	ethoxylierte Fettalkohole (2 - 5 Ethylenoxidgruppen)
3,0 %	Halbacetal
0,3 %	Na-Pyrron
Rest:	vollentsalztes Wasser

Konzentrat 3

35,5 %	Mineralöl
6,5 %	C ₁₄₋₂₀ -Fettsäuregemisch
7,0 %	Borsäure

10

3,0 %	C ₆₋₉ -Carbonsäure-Gemisch
11,0 %	Gemisch primärer und tertiärer Alkanolamine
8,5 %	Fettsäureamid
8,5 %	ethoxylierte Fettalkohole (2 - 5 Ethylenoxidgruppen)
1,0 %	Butyldiglykol
0,2 %	Na-Pyrron
Rest:	vollentsalztes Wasser

Das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion kann als Korrosionsinhibitoren eine oder mehrere geradkettige oder verzweigte aliphatische Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen und/oder aromatische Carbonsäuren mit 7 bis 20 C-Atomen oder jeweils deren Anionen enthalten. Vorzugsweise enthält das wassermischbare Konzentrat diese Carbonsäuren bzw. ihre Anionen in einer Menge von 8 bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, die 100 % ausmacht.

Die korrosionsinhibierend wirkenden Carbonsäuren können geradkettig oder verzweigt sein. Gemische unterschiedlicher Säuren können besonders vorteilhaft sein. Bevorzugte Beispiele derartiger Carbonsäuren sind Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und Isodecansäure.

Soll das wassermischbare Konzentrat auch zur Herstellung von Emulsionen geeignet sein, mit denen Leichtmetalle, beispielsweise Aluminium, Magnesium oder jeweils deren Legierungen, behandelt werden sollen, so setzt man dem Konzentrat vorzugsweise Alkylphosphonsäuren mit 4 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise mit 6 bis 12 C-Atomen, oder jeweils deren Salze zu. Vorzugsweise enthält das Konzentrat diese Phosphonsäuren bzw. deren Anionen in einer Menge von 0,1 bis 4, vorzugsweise von 0,4 bis 2 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, die 100 % ausmacht. Ein spezielles Beispiel einer geeigneten Phosphonsäure ist n-Octylphosphonsäure.

Soll das wassermischbare Konzentrat zusätzlich für Emulsionen geeignet sein, die für die Behandlung von Buntmetallen wie beispielsweise Kupfer, Bronze oder Messing geeignet sind, enthält es vorzugsweise Buntmetallinhibitoren. Diese können ausgewählt sein aus der Gruppe der Triazole, insbesondere aus Benzotriazolen und Tolyltriazolen. Das Konzentrat enthält dann vorzugsweise etwa 0,1 bis 1 Gew.-% an Buntmetallinhibitoren bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, die 100 % ausmacht.

Das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion kann als zusätzlichen Wirkstoff eine oder mehrere Ethercarbonsäuren enthalten. Vorzugsweise sind diese ausgewählt aus carboxymethylierten Alkoxylierungsprodukten von Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest, die im Mittel 1,5 bis 12 Alkylenoxideinheiten aufweisen. Vorzugsweise enthält das Konzentrat diese Ethercarbonsäuren in einer solchen Menge, daß das Gewichtsverhältnis Ethercarbonsäuren zu Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen der Gruppe c) im Bereich von 0,1 : 1 bis 1 : 1 liegt.

Die Ethercarbonsäuren können durch die allgemeine Formel (I) dargestellt werden:



wobei R für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 22 C-Atomen,

A für Wasserstoff oder eine Methylgruppe,

n für eine Zahl im Bereich von 1,5 bis 15 und

m für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 steht.

Je nach pH-Wert des Konzentrats bzw. der hieraus hergestellten wäßrigen Emulsion können diese Ethercarbonsäuren zumindest teilweise als Anionen vorliegen.

Die Ethercarbonsäuren können sehr unterschiedlich aufgebaut sein. Beispielsweise kann es sich um Ethercarbonsäuren handeln, die von einem Fettalkoholgemisch mit 12 bis 14 C-Atomen in der Alkylgruppe abgeleitet sind, das mit im Mittel 2,5 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert und anschließend Acetylterminiert wurde. Die Acetyl-Terminierung kann beispielsweise durch Umsetzung der Fettalkoholethoxylate mit Chloressigsäure erfolgen. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich. Weitere Beispiele verwendbarer Ethercarbonsäuren sind Acetylterminierte Ethercarbonsäuren von Oleylalkohol, der im Mittel mit 9 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert wurde, von Caprylalkohol, der im Mittel mit 8 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert wurde oder von Hexylalkohol, der im Mittel mit 6 Ethylenoxideinheiten ethoxyliert wurde. Diese Ethercarbonsäuren können jeweils für sich, jedoch auch im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Im letzteren Falle beziehen sich die Mengenangaben der Ethercarbonsäure auf das Gemisch dieser Säuren. Dabei können die Ethercarbonsäuren als solche oder in Form ihrer Alkalimetallsalze, beispielsweise der Natriumsalze, eingesetzt werden.

Als mit Wasser nicht mischbares Schneidöl werden im Teilschritt b) Öle auf Esterbasis verwendet. Beispiele hierfür sind native Triglyceride d. h. Triglyceride pflanzlichen oder tierischen Ursprungs oder Modifizierungsprodukte hiervon, Wachsester und Fettsäureester von Monoalkanolen mit 4 bis 18 C-Atomen im Alkoholteil, beispielsweise Talgfettsäure-Ethylhexylester oder umgeestertes Rapsöl, sowie Fettsäureester von Polyolen, wobei als Polyolkomponente insbesondere Trimethylolpropan verwendet werden kann. Im Teilschritt b) kann man auch Gemische aus solchen Ölen einsetzen. Die Öle können zusätzliche Hilfsstoffe enthalten, wobei insbesondere EP-Additive, beispielsweise in Form geschwefelter Verbindungen, Oxidationsschutzmittel und Korrosionsinhibitoren zu nennen sind. Vorzugsweise wählt man das nicht mit Wasser mischbare Schneidöl aus oxidationsstabilisierten Fettsäureglyceriden in Form von Triestern mit drei Fettsäuren mit 14 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure und oxidationsstabilisierten Diestern mit zwei Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen pro Fettsäure. Unter „Triglyceriden“ werden hierbei Glycerin-Fettsäureester verstanden, wobei unter „Fettsäuren“ gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen verstanden werden.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren derart ausgeführt, daß man weniger Gewichtsteile mit Wasser nicht mischbares Schneidöl als Gewichtsteile wassermischbares Konzentrat einsetzt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß sich die Anteile an Schneidöl zu den Anteilen an wassermischbarem Konzentrat wie 10 bis 80 zu 100, vorzugsweise wie 20 bis 70 zu 100 verhalten.

In einem weiteren Aspekt umfaßt die Erfindung eine anwendungsfertige wassergemischte Kühlschmierstoffemulsion vom Typ Öl-in-Wasser, wie sie durch das vorstehend beschriebene Verfahren direkt beim Anwender hergestellt werden kann. Die Emulsion könnte auch zentral hergestellt und zu den einzelnen Anwendern transportiert werden. Dies ist unwirtschaftlich und ökologisch nachteilig, da hierfür große Mengen Wasser transportiert werden müßten.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Emulsion ist es nicht erforderlich, die Teilschritte a) und b) unmittelbar hintereinander auszuführen. Vielmehr kann ein Anwender einer konventionellen Kühlschmierstoffemulsion die vorliegende Erfindung auch dadurch ausüben, daß er in diese bereits in Betrieb genommene Emulsion nachträglich gemäß Teilschritt b) ein Schneidöl wie weiter oben beschrieben eindispersiert. Dabei wählt man die Scherbedingungen wie beispielsweise Art und/oder Drehzahl des Rührers oder die Stelle des Bearbeitungsprozesses, an der das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl der Emulsion zugesetzt wird, vorzugsweise so, daß man eine Öl-in-Wasser-Emulsion erhält, bei der mehr als 95 % der Ölteilchen aus dem wassermischbaren Konzentrat kleiner als $0,7\ \mu\text{m}$ sind und in die das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl derart eindispersiert ist, daß es zu mindestens 50 % in Form von Tröpfchen mit einer Größe im Bereich von $0,8$ bis $15\ \mu\text{m}$ vorliegt.

In Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wirkt die Emulsion wie ein "Zweiphasenschmierstoff" mit einer fein emulgierten O/W-Emulsion und gröber dispersiertem Schneidöl. Die Tröpfchengrößen des Schneidöls selbst sind von den Scherbedingungen abhängig und können daher schwanken. Die Bereiche der Tröpfchengrößen überlappen sich jedoch, so daß man bei

Teilchengrößenbestimmungen mit Lichtstreuverfahren, beispielsweise mit einem Sympatec Helios Vectra-Gerät, in der Regel nur ein Verteilungsmaximum erhält. Dieses liegt vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 1 und etwa 4 μm . Die Teilchengröße kann auch lichtmikroskopisch oder videomikroskopisch bestimmt werden.

Die anwendungsfertige wassergemischte Kühlschmierstoffemulsion ist also vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt, bei der mehr als 95 % der Ölteilchen kleiner als 0,7 μm sind und in die das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl derart eindispersiert ist, daß es zu mindestens 50 % in Form von Teilchen mit einer Größe im Bereich von 0,5 bis 15 μm vorliegt.

Die anwendungsfertige wassergemischte Schmierstoffemulsion kann beispielsweise als Kühlschmierstoff bei der spanabhebenden Bearbeitung von Metallen eingesetzt werden. Falls die Kühlschmierstoffemulsion die weiter oben beschriebenen Leichtmetall-Inhibitoren enthält, kann sie insbesondere als Kühlschmierstoff bei der spanabhebenden Bearbeitung von Leichtmetallen eingesetzt werden. Enthält sie die ebenfalls weiter oben beschriebenen Buntmetall-Inhibitoren, kann sie als Kühlschmierstoff bei der spanabhebenden Bearbeitung von Buntmetallen verwendet werden.

Weiterhin ist die anwendungsfertige wassergemischte Schmierstoffemulsion verwendbar als Schmierstoff bei der spanlosen und/oder formgebenden Bearbeitung von Metallen, beispielsweise bei Walz- oder Preßvorgängen.

Aufgrund der Anwesenheit dieses Emulgatorsystems bestehend aus den Komponenten c) und d) ist die Schmierstoffemulsion auch in sehr weichem Wasser verwendbar, beispielsweise in Wasser mit einer Härte unterhalb von 8 $^{\circ}\text{dH}$, ja sogar bei 0 $^{\circ}\text{dH}$, ohne daß bei der Anwendung Schaumprobleme auftreten. Auch für Wasser mit einer Härte oberhalb von 8 $^{\circ}\text{dH}$ ist die erfindungsgemäß hergestellte Schmierstoffemulsion einsetzbar. Für den Härtebereich oberhalb von etwa 8 $^{\circ}\text{dH}$ ist es jedoch bevorzugt, daß die Kühlschmierstoffemulsion zusätzlich

die weiter oben beschriebenen Ethercarbonsäuren enthält. Da diese Ethercarbonsäuren bei Verwendung in weichem Wasser keine Nachteile mit sich bringen, ist eine Schmierstoffemulsion, die diese Ethercarbonsäuren zusätzlich enthält, im gesamten praktisch vorkommenden Härtebereich des Wassers einsetzbar.

Der generelle Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen liegt darin, daß bessere Reibverschleißwerte als bei konventionellen Emulsionen ohne Zusatz eines nichtwassermischbaren Schneidöls erhalten werden. Dabei kann die Schmierwirkung durch die Menge des zugesetzten Schneidöls gesteuert werden. Bei erhöhtem Schmierungsbedarf erhöht man den Anteil an nicht mit Wasser mischbarem Schneidöl in der Dispersion.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer wassergemischten Schmierstoffemulsion für die Metallbearbeitung, wobei man
 - a) 2 bis 15 Gewichtsteile eines wassermischbaren Konzentrats einer Schmierstoffemulsion mit 98 bis 85 Gewichtsteilen Wasser vermischt, um eine 100 Gewichtsteile umfassende Mischung zu erhalten, und anschließend
 - b) 1 bis 14 Gewichtsteile eines mit Wasser nicht mischbaren Schneidöls in diese Mischung eindispersiert,dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion ein Emulgatorsystem, bestehend aus den Komponenten
 - c) Ethoxylaten/Propoxylaten von Fettalkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkohol mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten und 4 bis 8 Propylenoxideinheiten und
 - d) Fettalkoholen und/oder Fettalkoholpropoxylaten mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkohol und 0 bis 3 Propylenoxideinheiten und/oder Destillationsrückstand dieser Fettalkoholeim Gewichtsverhältnis $c : d = 1 : 0,3$ bis $0,3 : 1$ enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats 15 bis 50 Gew.-% einer Ölkomponente und 7 bis 50 Gew.-% des Emulgatorsystems bestehend aus den Komponenten c) und d) enthält, wobei der Rest zu 100 Gew.-% gebildet wird aus Wasser, Korrosionsinhibitoren und/oder weiteren Hilfs- oder Wirkstoffen.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölkomponente des Konzentrats der wassermischbaren Schmierstoffemulsion im Teilschritt a) ausgewählt ist aus aliphatischen oder naphthenischen Mineralölen, Esterölen, Polyolefinen, Acetalen oder Dialkylethern.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der

Schmierstoffemulsion als Korrosionsinhibitoren eine oder mehrere geradkettige oder verzweigte aliphatische Carbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen und/oder aromatische Carbonsäuren mit 7 bis 20 C-Atomen oder jeweils deren Anionen enthält, vorzugsweise in einer Menge von 8 bis 35 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, die 100 % ausmacht.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion als zusätzliche Korrosionsinhibitoren Leichtmetallinhibitoren, vorzugsweise Alkylphosphonsäuren mit 4 bis 18 C-Atomen oder deren Anionen enthält, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, die 100 % ausmacht.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion als Korrosionsinhibitoren zusätzlich Buntmetallinhibitoren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, insbesondere aus Benzotriazolen und Tolyltriazolen enthält, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, die 100 % ausmacht.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wassermischbare Konzentrat der Schmierstoffemulsion als zusätzlichen Wirkstoff eine oder mehrere Ethercarbonsäuren enthält, vorzugsweise ausgewählt aus carboxymethylierten Alkoxylierungsprodukten von Alkoholen mit 6 bis 22 C-Atomen im Alkylrest, die im Mittel 1,5 bis 12 Alkylenoxideinheiten aufweisen.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als nicht mit Wasser mischbares Schneidöl im Teilschritt b) ein Öl auf Esterbasis einsetzt, vorzugsweise ausgewählt aus nativen Triglyceriden oder deren Modifizierungsprodukten, Wachsester,

Fettsäureester von Monoalkoholen mit 4 bis 18 C-Atomen im Alkoholteil oder Fettsäureester von Polyolen oder Gemischen hiervon, wobei das Öl zusätzliche Hilfsstoffe, insbesondere EP-Additive, Oxidationsschutzmittel und Korrosionsinhibitoren, enthalten kann.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man weniger Gewichtsteile mit Wasser nicht mischbares Schneidöl als Gewichtsteile wassermischbares Konzentrat einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Anteile an Schneidöl zu den Anteilen an wassermischbarem Konzentrat wie 10 bis 80 zu 100, vorzugsweise wie 20 bis 70 zu 100 verhalten.
11. Wassergemischte Schmierstoffemulsion, die nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 erhältlich ist.
12. Wassergemischte Schmierstoffemulsion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Öl-in-Wasser-Emulsion darstellt, bei der mehr als 95 % der Ölteilchen aus dem wassermischbaren Konzentrat kleiner als 0,7 µm sind und in die das mit Wasser nicht mischbare Schneidöl derart eindispersiert ist, daß es zu mindestens 50 % in Form von Tröpfchen mit einer Größe im Bereich von 0,8 bis 15 µm vorliegt.
13. Verwendung der wassergemischten Schmierstoffemulsion nach einem oder beiden der Ansprüche 12 und 13 als Kühlschmierstoff bei der spanabhebenden Bearbeitung von Metallen.
14. Verwendung einer nach Anspruch 5 erhältlichen wassergemischten Schmierstoffemulsion als Kühlschmierstoff bei der spanabhebenden Bearbeitung von Leichtmetallen.
15. Verwendung einer nach Anspruch 6 erhältlichen wassergemischten Schmierstoffemulsion als Kühlschmierstoff bei der spanabhebenden

Bearbeitung von Buntmetallen.

16. Verwendung der wassergemischten Schmierstoffemulsion nach einem oder beiden der Ansprüche 12 und 13 als Schmierstoff bei der spanlosen und/oder formgebenden Bearbeitung von Metallen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M173/00 //(C10M173/00, 129:70, 129:74, 145:34, 145:36, 159:06, 159:08), C10N20:06, C10N40:22, C10N40:24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 32527 A (HENKEL KGAA ;GEKE JUERGEN (DE); STEDRY BERND (DE); SPECKMANN HORST) 30 July 1998 (1998-07-30) cited in the application page 5, paragraph 2 -page 6, paragraph 2; claims 1-8 ---	1-16
A	DE 195 14 413 A (SANDOZ AG) 26 October 1995 (1995-10-26) the whole document ---	7
P,X	WO 00 08236 A (HENKEL KGAA ;(DE);) 17 February 2000 (2000-02-17)	11-16
A	page 3, paragraph 1 -page 4, paragraph 1 page 5, paragraph 3 -page 6, paragraph 1 page 6, paragraph 3 -page 7, paragraph 1 page 13; table 2 -----	1-6,8-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2001

Date of mailing of the international search report

04/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rotsaert, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12026

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9832527 A	30-07-1998	DE 19703083 A EP 0963244 A HU 0001024 A PL 334924 A TR 9901717 T	30-07-1998 15-12-1999 28-09-2000 27-03-2000 22-11-1999
DE 19514413 A	26-10-1995	ES 2119629 A FR 2719040 A GB 2288600 A IT RM950251 A JP 8003153 A	01-10-1998 27-10-1995 25-10-1995 20-10-1995 09-01-1996
WO 0008236 A	17-02-2000	DE 19835328 A	10-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Signales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12026

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C10M173/00 //(C10M173/00, 129:70, 129:74, 145:34, 145:36, 159:06, 159:08), C10N20:06, C10N40:22, C10N40:24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C10M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 32527 A (HENKEL KGAA ; GEKE JUERGEN (DE); STEDRY BERND (DE); SPECKMANN HORST) 30. Juli 1998 (1998-07-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Absatz 2 -Seite 6, Absatz 2; Ansprüche 1-8 ---	1-16
A	DE 195 14 413 A (SANDOZ AG) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) das ganze Dokument ---	7
P, X	WO 00 08236 A (HENKEL KGAA ; (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17)	11-16
A	Seite 3, Absatz 1 -Seite 4, Absatz 1 Seite 5, Absatz 3 -Seite 6, Absatz 1 Seite 6, Absatz 3 -Seite 7, Absatz 1 Seite 13; Tabelle 2 -----	1-6, 8-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rotsaert, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12026

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9832527 A	30-07-1998	DE 19703083 A	30-07-1998
		EP 0963244 A	15-12-1999
		HU 0001024 A	28-09-2000
		PL 334924 A	27-03-2000
		TR 9901717 T	22-11-1999
DE 19514413 A	26-10-1995	ES 2119629 A	01-10-1998
		FR 2719040 A	27-10-1995
		GB 2288600 A	25-10-1995
		IT RM950251 A	20-10-1995
		JP 8003153 A	09-01-1996
WO 0008236 A	17-02-2000	DE 19835328 A	10-02-2000