PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
D21H 23/04 // 21/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/29603

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Juli 1998 (09.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06857

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1997 (09.12.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 54 390.8 27. Dezember 1996 (27.12.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: AUHORN, Werner [DE/DE]; Albrecht–Dürer–Ring 34e, D–67227 Frankenthal (DE). MÖNCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnußweg 9, D–69469 Weinheim (DE). DYLLICK–BRENZINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D–69469 Weinheim (DE). SCHOLZ, Rainer [DE/DE]; Stephansring 1, D–67125 Dannstadt–Schauernheim (DE). BLUM, Rainer [DE/DE]; Am Speyrer Weg 16, D–67112 Mutterstadt (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D–67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PAPER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing paper by dehydrating, on a paper machine, paper pulp containing processing chemicals. According to said method, the paper machine wire is supplied, via a headbox, with a principal stream of paper pulp and a diluting stream consisting of returned water, containing at least 5 weight percent of the processing chemicals and accounting for between 5 and 35 % of the total headbox supply. The papers produced in this way have an excellent formation cross section and outstanding ash distribution.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines Prozeßchemikalien enthaltenden Papierstoffs auf einer Papiermaschine, wobei man dem Papiermaschinensieb über einen Stoffauflauf einen Hauptstrom des Papierstoffs und einen aus Siebwasser bestehenden Verdünnungsstrom zuführt, der mindestens 5 Gew.–% der Prozeßchemikalien enthält und dessen Anteil an der Gesamtstoffauflaufzuführung 5 bis 35 Vol.–% beträgt. Die so hergestellten Papiere haben ein ausgezeichnetes Formationsquerprofil und weisen eine hervorragende Ascheverteilung auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Papier

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines Prozeßchemikalien enthaltenden Papierstoffs auf einer Papiermaschine, in der man dem Papiermaschinensieb über einen Stoffauflauf einen Hauptstrom des Papierstoffs und einen aus Siebwasser bestehenden Verdünnungsstrom zuführt, dessen Anteil an der Gesamtstoffauflaufzuführung 5 bis 35 Vol.-% beträgt.

Das oben beschriebene Verfahren ist in der Fachliteratur unter Modul-Jet-Konzept bekannt, vgl. Das Papier, Heft 10A, Seiten V 99-V 105 (1995) und Wochenblatt für Papierfabrikation, Band 122, 485-491 (1994). Mit Hilfe dieses speziellen Stoffauflaufs kann man u.a. hochgefüllte, superkalandrierte Papiere (SC-Papiere) mit einer gleichmäßigen Formation auf hohem Niveau herstellen. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Papiere neigen jedoch zum Stauben.

Die Papiermaschinen verfügen üblicherweise nur über einen einzigen Strom für die Zuführung des Papierstoffs zum Stoffauflauf. Der Papierstoff enthält außer den in Wasser suspendierten Fasern Prozeßchemikalien wie Fixiermittel, Entwässerungshilfsmittel, Retentions- und Flockungsmittel sowie gegebenenfalls Leimungsmittel, Trocken- und Naßverfestiger, Farbstoffe und Füllstoffe. Die Dosierung der Prozeßchemikalien zum Papierstoff kann nach verschiedenen in der Literatur beschriebenen Verfahren vorgenommen werden. So ist aus Wochenblatt für Papierfabrikation, Band 13, 493-502 (1979) die Verwendung von kationischen Polyelektrolyten in Kombination mit Bentonit bekannt, wobei man dem Papierstoff zunächst Bentonit und anschließend den kationischen Polyelektrolyten zusetzt, wobei der Papierstoff gegebenenfalls einem Schergefälle unterworfen werden kann.

Aus der EP-B-0 235 893 ist bekannt, einem Papierstoff zunächst ein synthetisches kationisches Polymer mit einer Molmasse von mehr als 500.000 zuzusetzen, daß Flocken gebildet werden, die dann in einem anschließenden Scherschritt zu Mikroflocken zerkleinert werden. Danach wird dann Bentonit zugegeben und der die Prozeßhilfsmittel enthaltende Papierstoff entwässert. Bei dem aus der EP-A-0 335 575 bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier wird der Papierstoff nacheinander mit zwei verschiedenen wasserlöslichen, kationischen Polymeren versetzt. Hierbei dosiert man zunächst ein niedrigmolekulares kationisches Polymer als Fixier-

mittel und danach ein hochmolekulares kationisches Polymer als Flockungsmittel, unterwirft den Papierstoff dann unter Bildung von Mikroflocken einer Scherstufe, setzt Bentonit zu und entwässert ihn dann. Das Formationsprofil der so hergestellten Papiere ist jedoch verbesserungsbedürftig.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Papier zur Verfügung zu stellen, wobei man gegenüber den bekannten Verfahren eine Erhöhung der Retention, insbesondere der Faser- und Feinstoffretention sowie gegebenenfalls der Füllstoffretention erzielt und gleichzeitig Papiere mit einem gleichmäßigen Formationsquerprofil erhält.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines Prozeßchemikalien und gegebenenfalls Füllstoffe enthaltenden Papierstoffs auf einer Papiermaschine, in der man dem Papiermaschinensieb über einen Stoffauflauf einen Hauptstrom des Papierstoffs und einem aus Siebwasser bestehenden Verdünnungsstrom zuführt, dessen Anteil an der Gesamtstoffauflaufzuführung 5 bis 35 Vol.-% beträgt, wenn man mindestens 5 Gew.-% der Prozeßchemikalien in den Verdünnungsstrom dosiert. Die so hergestellten Papiere weisen ein gleichmäßiges Formationsquerprofil auf und enthalten überraschenderweise eine qualitativ sehr gute Bindung der Fein- und Füllstoffe an den Langfaserstoff, so daß diese Papiere praktisch nicht oder in einem nicht störenden Maß stauben. Außerdem werden die meistens im Siebwasser enthaltenen Störstoffe wie Holzinhaltssstoffe, klebende Verunreinigungen aus dem Papierstrich bei recyclierten Fasern oder beim Einsatz von Altpapier nahezu quantitativ an den Papierstoff fixiert und dadurch für den Papierherstellungsprozeß und das spätere Papier-Recycling unschädlich gemacht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat man einen Stoffauflauf mit einem Haupt- und einem Verdünnungsstrom, der über Dosierventile den einzelnen Sektionen des Stoffauflaufs zur Einstellung des Stoffdichtequerprofils zugeführt wird. Der Verdünnungsstrom besteht aus Siebwasser. Das Siebwasser enthält bekanntlich Feinstoffe und Faserbruchstücke von den bei der Papierherstellung eingesetzten Zellstoffen oder Holzstoffasern. Diese Feinstoffanteile sind üblicherweise nur schwierig aus dem Kreislauf herauszuholen. Falls füllstoffhaltige Papiere hergestellt werden, enthält das Siebwasser, bezogen auf Faserstoffe, einen mindestens doppelt so hohen Anteil an Füllstoff wie der Hauptstrom. Der Anteil des aus dem Siebwasser bestehenden Verdünnungsstroms an der Gesamtstoffauflaufzuführung beträgt beispielsweise 5 bis 35 Vol-%, vorzugsweise 7 bis 15 Vol-%. Geeignete Konstruktionen für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in

den oben zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen "Das Papier" sowie in "Wochenblatt für Papierfabrikation" beschrieben.

Als Prozeßchemikalien kommen beispielsweise Fixiermittel, Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel, Flockungsmittel allein, in Mischung untereinander oder in Kombination mit Bentonit und/oder kolloidaler Kieselsäure, Farbstoffe, Masseleimungsmittel, Trockenverfestigungsmittel und/oder Naßverfestigungsmittel in Betracht. Polymere wie beispielsweise Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymere, können beispielsweise gleichzeitig als Fixiermittel, Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel und als Flokkungsmittel sowie als Trocken- und Naßverfestiger wirken. Die Prozeßchemikalien werden daher wie bei der bekannten Papierherstellung dem Papierstoff in üblicher Weise und Menge zugesetzt, so daß diesbezüglich auf den bekannten Stand der Technik für die Papierherstellung verwiesen werden kann. Bezogen auf trockenes Papier dosiert man z.B. 0,005 bis 1,0 Gew.-% an Retentions-, Entwässerungs- oder Flockungsmittel in den Hauptstrom. Der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt beispielsweise 4,5 bis 9, vorzugsweise 6 bis 8. So benutzt man beispielsweise kationische Fixiermittel, um Störstoffe zu eliminieren, die die Wirksamkeit von Retentionsmitteln, Naß- und Trockenverfestiger sowei Masseleimungsmittel stören. Solche Störstoffe sind beispielsweise Ligninsulfonate oder Huminsäuren. Als kationische Fixiermittel kann man beispielsweise Polyethylenimine, Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate und/oder Poly(diallyldimethylammoniumchloride) mit einer Molmasse M_w von jeweils 10000 bis 2000000 einsetzen. Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate werden bekanntlich durch Homo- oder Copolymerisation von N-Vinylformamid und anschließende Hydrolyse der Polymerisate mit Säuren oder Basen hergestellt, vgl. EP-B-0 071 050 und EP-B-0 216 387.

Als Prozeßchemikalien kann man beispielsweise kationische Fixiermittel, kationische Entwässerungshilfsmittel, kationische Retentionsmittel und kationische Flockungsmittel allein oder in Mischung untereinander einsetzen. Als Retentions- und Flockungsmittel besonders geeignet sind beispielsweise kationische Polyacrylamide mit hoher Molmasse, z.B. mit Molmassen M_w von mindestens 4000000.

Polymerisate dieser Art werden in der zum Stand der Technik genannten EP-A-335 575 beschrieben. Sie sind im Handel erhältlich. Die hochmolekularen kationischen Polyacrylamide werden durch Polymerisieren von Acrylamid mit kationischen Monomeren hergestellt. Geeignete kationische Monomere sind beispielsweise die Ester von ethylenisch ungesättigten C_3- bis C_5-Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethyl-

acrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat und Di-n-propylaminoethylacrylat. Weitere geeignete kationische Monomere, die mit Acrylamid copolymerisiert werden können, sind N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolin und basische Acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylamid. Die basischen Monomeren können in Form der freien Basen, als Salze oder in quaternisierter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden. Die kationischen Polyacrylamide enthalten beispielsweise 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% an kationischen Monomeren in einpolymerisierter Form. Die Molmassen M_w der kationischen Polyacrylamide betragen mindestens 4000000 und liegen in den meisten Fällen oberhalb von 5000000, z.B. in dem Bereich von 5000000 bis 15000000.

Außer den kationischen Polyacrylamiden kann man auch anionische Polyacrylamide, die beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten, sowie amphotere Polyacrylamide als Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel und Flockungsmittel einsetzen. Kationische, nichtionische, amphotere oder anionische Polymere, die als Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel und Flockungsmittel eingesetzt werden, entfalten beispielsweise in Kombination mit Bentonit und/oder kolloidaler Kieselsäure eine verbesserte Wirksamkeit. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man zusätzlich ein kationisches Fixiermittel einsetzt. Der in der Beschreibungseinleitung angegebene Stand der Technik verdeutlicht dies.

Als Prozeßhilfsmittel werden außerdem beispielsweise wasserlösliche Polymere eingesetzt, die ausgewählt sind unter Polyethyleniminen, Umsetzungsprodukten von Polyethyleniminen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, anionischen Polyacrylamiden, kationischen Polyacrylamiden, amphoteren Polyacrylamiden, Reaktionsprodukten aus mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern, Vinylformamid-Einheiten und/oder Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymeren und Poly(diallyldimethylammoniumhalogeniden). Die oben genannten Klassen von Verbindungen sind bekannt. Polyethylenimine werden beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßrigem Medium in Gegenwart von Spuren an Säuren oder Säuren abspaltenden Verbindungen hergestellt. Außerdem eignen sich wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende polymere Reaktionsprodukte, die erhältlich sind durch Umsetzung von Michaeladditionsprodukten aus Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen und monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern. Solche Reaktionsprodukte sind beispielsweise aus der

WO-A-94/184743 bekannt. Zu ihrer Herstellung kommen außer halogenhaltigen Vernetzern besonders halogenfreie Vernetzer in Betracht, wie Glycidylether von Polyalkylenglykolen.

Eine weitere Klasse von Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymeren ist aus der WO-A-94/12560 bekannt. Es handelt sich hierbei um wasserlösliche, vernetzte, teilweise amidierte Polyethylenimine, die erhältlich sind durch

- Reaktion von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden unter Amidbildung und

- Umsetzung der amidierten Polyethylenimine mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern.

Die einbasischen Carbonsäuren haben beispielsweise 1 bis 28, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome und können gegebenenfalls eine oder mehrere ethylenische Doppelbindungen enthalten, z.B. Ölsäure oder Linolensäure. Zur Herstellung dieser modifizierten Polyethylenimine können die Molmassen der in Betracht kommenden Polyethylenimine bis zu 2 Mio. betragen und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 50000. Die Polyethylenimine werden partiell mit einbasischen Carbonsäuren amidiert, so daß beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 50 % der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyethyleniminen als Amidgruppe vorliegt. Geeignete, mindestens zwei funktionelle Doppelbindungen enthaltende Vernetzer sind oben genannt. Vorzugsweise werden halogenfreie Vernetzer eingesetzt.

Bei der Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit Vernetzern setzt man beispielsweise auf 1 Gewichtsteil einer Aminogruppen enthaltenden Verbindung 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gewichtsteile mindestens eines Vernetzers ein.

Andere Aminogruppen enthaltende Additionsprodukte sind quaternisierte Polyethylenimine. Es kommen hierfür z.B. sowohl Homopolymerisate von Ethylenimin als auch Polymere in Betracht, die beispielsweise Ethylenimin aufgepfropft enthalten. Die so erhältlichen Polyethylenimine haben eine breite Molmassenverteilung und Molmassen von beispielsweise 129 bis $2 \cdot 10^6$, vorzugsweise 430 bis $1 \cdot 10^6$.

Die Polyethylenimine und die quaternisierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein. Die Quaternisierung der Polyethylenimine kann beispielsweise mit Alkyl-

halogeniden wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Hexylchlorid, Benzylchlorid oder Laurylchlorid sowie mit beispielsweise Dimethylsulfat vorgenommen werden. Weitere geeignete Aminogruppen enthaltende Polymere sind phosphonomethylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich sind. Die phosphonomethylierten und die alkoxylierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein. Die alkoxylierten Polyethylenimine enthalten pro NH-Gruppe 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 20 Alkylenoxid-Einheiten. Die Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu 2 Millionen betragen. Vorzugsweise verwendet man für die Alkoxylierung Polyethylenimine mit Molmassen von 1000 bis 50000. Weitere geeignete wasserlösliche Retentionsmittel bzw. Fixiermittel sind Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Diketenen, z.B. von Polyethyleniminen einer Molmasse von 1000 bis 50000 mit Distearyldiketen. Auch solche Produkte können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein.

Reaktionsprodukte aus mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern sind aus der DE-B-2 434 816 bekannt. Als Vernetzer kommen beispielsweise α,ω-Bis(chlorhydrin)ether von Polyalkylenoxiden mit 1 bis 100 Alkylenoxid-Einheiten in Betracht. Die dabei entstehenden Harze haben - gemessen bei 20°C in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung - eine Viskosität von mehr als 300 mPas. Weitere Prozeßchemikalien für die Papierherstellung sind Reaktionsprodukte von Polyalkylenpolyaminen, Dimethylamin, Diethylamin oder Ethylendiamin mit Epichlorhydrin oder Dichlorethan oder anderen mindestens bifunktionellen Vernetzern. Reaktionsprodukte dieser Art sind beispielsweise aus der EP-A-0 411 400 und der DE-A-2 162 567 bekannt.

Bevorzugt setzt man als Entwässerungshilfsmittel, Retentions- und Flockungsmittel wasserlösliche kationische Polyacrylamide mit einer mittleren Molmasse M_w von mindestens 500000 und/oder die wasserlöslichen Reaktionsprodukte ein, die durch Umsetzung von Polyamidoaminen, die mit Ethylenimin gepfropft sind, mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich sind. Ein weiteres bevorzugtes Retentionssystem besteht aus Kombinationen aus kationischen synthetischen Polymeren und/oder kationischer Stärke mit feinteiligen organischen oder anorganischen Feststoffen. Solche Systeme sind in dem eingangs beschriebenen Stand der Technik angegeben sowie in den Literaturstellen EP-B-0 041 056, EP-B-0 080 986 und EP-B-0 218 674. Für dieses Rententionsmittel-System kommen als feinteilige anorganische Feststoffe beispiels-

weise Bentonit, kolloidale Kieselsäure, microkristallines Talkum, präzipitiertes Kalziumcarbonat, präzipitierter Gips und/oder calcinierter Clay in Betracht. Die Menge an feinteiligen Feststoffen beträgt beispielsweise 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf trockenes Papier. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der oben genannten Retentionsmittelsysteme aus kationischen synthetischen Retentionsmitteln und/oder kationischer Stärke in Kombination mit Bentonit, der gegebenenfalls alkalisch oder sauer aktiviert sein kann oder kolloidaler Kieselsäure. Bentonit und Kieselsäure sowie die anderen in Betracht kommenden feinteiligen anorganischen Stoffe werden vorzugsweise in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenes Papier, eingesetzt. Die anorganischen feinteiligen Feststoffe haben beispielsweise eine innere Oberfläche von 5 bis 1000 m^2/g (bestimmt nach BET mit Stickstoff). Außer den genannten anorganischen Teilchen können feinteilige organische Teilchen in Betracht kommen, beispielsweise vernetzte Polyacrylsäure oder modifiziertes Ligninsulfonat. Auch die feinteiligen organischen Feststoffe bewirken eine Erhöhung der Retention. Ein solches System ist beispielsweise aus der WO-A-96/26220 für die Kombination von kationisch modifizierten Cellulosepartikeln mit Polyacrylamiden bekannt. Auch die anderen oben genannten Retentions- und Flockungsmittel können mit diesen Cellulosepartikeln zu einem wirksamen Retentionsmittelsystem kombiniert werden. Die Teilchengröße der anorganischen und organischen Feststoffe liegt bei der Anwendung, d.h. beim Einbringen in das wäßrige Medium in dem Bereich von beispielsweise 10 nm bis 10 µm.

Besonders bevorzugt ist eine Verfahrensweise, bei der man zusätzlich ein kationisches Fixiermittel in den dafür üblichen Mengen einsetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sämtliche Papierqualitäten, Pappe und Karton hergestellt werden, beispielsweise Papiere für den Zeitungsdruck, sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Man kann beispielsweise Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW) sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff einsetzen. Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommen auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht. Diese Stoffe werden vor allem in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet. Aufgrund der nicht vollständig daraus entfernten Verunreinigungen enthalten diese Fasermaterialien noch Stoffe, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach

dem erfindungsgemäßen Verfahren können jedoch auch Störstoffe enthaltende Pulpen ohne weiteres verarbeitet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstofffreie als auch füllstoffhaltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt in Papier kann bis zu maximal 40 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-%. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, native und präzipitierte Kreide, Titandioxid, Talkum, Kalziumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe.

Die Stoffdichte der Pulpe beträgt beispielsweise 0,1 bis 15 Gew.-%. Man gibt z.B. zunächst mindestens ein kationisches Polymer als Fixiermittel zur Faserstoffaufschlämmung und setzt danach mindestens ein kationisches Polymer, das als Retentionsmittel wirkt, zu. Dieser Zusatz bewirkt eine starke Flockung des Papierstoffs. In mindestens einer anschließenden Scherstufe, die z. B. in einem oder mehreren Reinigungs-, Misch- und Pumpstufen bzw. einem Pulper, Sichter oder auch in einem Refiner oder Sieb bestehen können, durch die der vorgeflockte Papierstoff durchgeleitet wird, werden die in dem geflockten System vorliegenden sogenannten "harten Riesenflocken" zerstört. Vorzugsweise im Anschluß an die Scherstufe setzt man Bentonit, kolloidale Kieselsäure oder calcinierten Clay zu, wodurch sogenannte weiche Mikroflocken gebildet werden. Die Mengen an Bentonit, kolloidaler Kieselsäure bzw. calciniertem Clay betragen 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff. Bentonit ist ein Aluminiumschichtsilikat auf Basis Montmorillonit, der in der Natur vorkommt. Er wird meistens nach einem Ersatz der Kalziumionen durch Natriumionen eingesetzt. Beispielsweise behandelt man Bentonit in wäßriger Aufschlämmung mit Natronlauge. Er wird dadurch voll in Wasser quellbar und bildet hochviskose thixotrope Gelstrukturen. Der Plättchendurchmesser des Bentonits beträgt beispielsweise 1 bis 2 µm, die Plättchendicke ca. 10 Å. Je nach Typ und Aktivierung hat der Bentonit eine spezifische Oberfläche von 60 bis 800 m^2/g. Aufgrund der großen inneren Oberfläche und der nach außenhin negativen Überschußladungen an der Oberfläche kann man solche anorganischen Polyanionen für adsorptive Sammeleffekte von kationisch umgeladenen und einer Scherbehandlung unterworfenen Papierstoffen verwenden. Man erreicht dadurch eine optimale Flockung im Papierstoff.

Aufgrund der oben angegebenen Aufteilung des Stoffauflaufs in einen Haupt- und einen Verdünnungsstrom dosiert man mindestens 5 Gew.-% der Prozeßchemikalien in den Verdünnungsstrom. Bei Retentionsmittelsystemen aus kationischen Polymeren und fein-

teiligen Feststoffen kann man z.B. vorzugsweise die kationischen Polymeren vollständig dem Hauptstrom und die feinteiligen Feststoffe ausschließlich dem aus Siebwasser bestehenden Verdünnungsstrom zusetzen. Man kann jedoch auch z.B. 60 bis 95 Gew.-% dieses Retentionsmittelsystems dem Hauptstrom in üblicher Weise zufügen und den Rest der Mischung über das Siebwasser dosieren. Besonders bewährt hat sich eine Arbeitsweise, bei der man Entschäumer in den Verdünnungsstrom einbringt.

Farbstoffe, Masseleimungsmittel (insbesondere Alkyldiketen-Dispersionen, Harzleim, Alkenylsuccinimid-Dispersionen oder leimend wirkende Polymerdispersionen) sowie Verfestigungsmittel (z.B. mit Epichlorhydrin vernetzte Polyamidoamine) können gegebenenfalls ausschließlich über den Verdünnungsstrom in den Stoffauflauf dosiert werden. Vorzugsweise werden 5 bis 40 Gew.-% der Prozeßchemikalien in den Verdünnungsstrom eingebracht.

Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Angaben in Prozent Gew.-Prozent, die Teile sind Gewichtsteile. Die Molmassen wurden durch Lichtstreuung bestimmt.

Beispiele

Polymer 1

Nach der in der DE-B-2 434 816, Beispiel 3, angegebenen Vorschrift wird durch Kondensieren von Adipinsäure mit Diethylentriamin ein Polyamidoamin hergestellt und anschließend in wäßriger Lösung mit soviel Ethylenimin gepfropft, daß das Polyamidoamin pro basischer Stickstoffgruppierung 6,7 Ethylenimin-Einheiten aufgepfropft enthält. Eine 10 %ige wäßrige Lösung des Polymeren hat eine Viskosität von 22 mPas.

Das mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamin wird anschließend durch Umsetzung mit einem Bis-Glycidylether eines Polyethylenglykols der mittleren Molmasse von 2000 gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-B-2 434 816 vernetzt. Man erhält ein Ethylenimin-Einheiten enthaltendes Polymer mit einer Viskosität von 120 mPas (bestimmt in 10 %iger wäßriger Lösung bei 20°C und pH 10). Die Konzentration der wäßrigen Lösung beträgt 12,5 %, der pH-Wert liegt bei pH = 10.

Polymer 2

Kationisches Copolymerisat aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat, das mit Methylchlorid quaternisiert ist mit einem Gehalt von Acrylamid von 84 Mol-% und einer Molmasse von ca. 10 Mio. Die Ladungsdichte des Copolymerisats beträgt 1,7 mEq/g bei pH 4,5.

Polymer 3

Vernetztes Polyethylenimin mit einer mittleren Molmasse Mw von 1,4 Millionen und einer Ladungsdichte von 20,4 mEq/g (gemessen bei pH 4,5).

Polymer 4

Vernetztes Polyethylenimin mit einer mittleren Molmasse von 1 Million und einer Ladungsdichte von 14,7 mEq/g (gemessen bei pH 4,5).

Beispiel 1

Zur Herstellung von SC-Papier (superkalandriertem Papier) ging man von einer Stoffzusammensetzung aus, die 35 Teile Holzschliff, 17 Teile deinktes Altpapier, 19 Teile Langfaser-Sulfatzellstoff, 25 Teile Ausschuß und 25 Teile Clay enthielt. Dieser Papierstoff wurde auf einer SC-Papiermaschine, die mit einem Module-Jet-Stoffauflauf der Fa. Voith-Sulzer ausgerüstet war, verarbeitet. In den Hauptstrom des Papierstoffs dosierte man vor den Vertikalsortierer 0,29 % Polymer 1 und nach dem Vertikalsortierer 0,024 % Polymer 2. Über den Module-Jet-Stoffauflauf wurde dem Papiermaschinensieb ein Verdünnungsstrom aus Siebwasser zugeführt, zu dem man 0,03 % Polymer 1, bezogen auf trockenes Papier, dosierte. Das Volumenverhältnis von Hauptstrom zu Verdünnungsstrom betrug 9 : 1. Die Ascheretention betrug 29,5 %, die Faser- und Feinstoffretention 62,4 %. Das Papier enthält die Fein- und Füllstoffe in qualitativ sehr gut gebundener Form und hat ein sehr gutes Formationsquerprofil und eine hervorragende Aschevertei-lung.

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man den oben beschriebenen Papierstoff der SC-Papiermaschine in einem einzigen Strom ohne Module-Jet-System mit den angegebenen Prozeßhilfsmitteln zuführte und entwässerte. Die Ascheretention betrug 27,8 %, die Faser- und Feinstoffretention 60,3 %.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man in den Verdünnungsstrom anstelle von Polymer 1 jetzt 0,38 % Polymer 4 dosierte. Die Ascheretention betrug 33,6 %, die Faser- und Feinstoffretention 63,6 %. Das Papier weist ein ausgezeichnetes gleichmäßiges Formationsquerprofil auf.

Beispiel 3

Eine Stoffzusammensetzung aus 40 Teilen Holzschliff, 40 Teilen gebleichtem Kiefernsulfatzellstoff und 20 Teilen gestrichenem Ausschuß wurde auf einer Papiermaschine für holzhaltige Streichrohpapiere zu Papier verarbeitet. Die Papiermaschine war mit einer Dilution Head Box der Fa. Valmet ausgerüstet. Mit Hilfe dieser Vorrichtung konnte dem Stoffauflauf ein aus Siebwasser bestehender Verdünnungsstrom zugeführt werden. Das Verhältnis von Hauptstrom zu Verdünnungsstrom betrug 9 : 1. Man dosierte 0,05 % Polymer 2, bezogen auf trockenes Papier, in den Hauptstrom vor den Vertikalsortierer. In den Verdünnungsstrom gab man jeweils vor den Vertikalsortierer 0,03 % Polymer 3, bezogen auf trockenes Papier, und 0,1 % Bentonit, ebenfalls bezogen auf trokkenes Papier. Die Ascheretention betrug 30,5 %, die Faser- und Feinstoffretention 69,5 %. Das Papier hatte ein gleichmäßiges Formationsquerprofil.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 3 wurde anschließend ohne Dilution Head Box wiederholt. Dabei betrug die Ascheretention 26,8 % und die Faser- und Feinstoffretention 64,6 %.

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde mit den Ausnahmen wiederholt, daß man, jeweils bezogen auf trockenes Papier, in den Verdünnungsstrom der Dilution Head Box 0,02 % Polymer 2 vor den Vertikalsortierer und 0,1 % Bentonit nach dem Vertikalsortierer dosierte und in den Hauptstrom 0,04 % Polymer 2 vor dem Durchgang durch den Vertikalsortierer gab. Die Ascheretention betrug 30,1 %, die Faser- und Feinstoffretention 69,7 %. Das Papier wies eine hervorragende Ascheverteilung auf und hatte ein gleichmäßiges Formationsquerprofil.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 4 wurde ohne Dilution Head Box Dosierung wiederholt. Dabei betrug die Ascheretention 25,7 % und die Faser- und Feinstofretention 63,7 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier durch Entwässern eines Prozeßchemikalien enthaltenden Papierstoffs auf einer Papiermaschine, in der man dem Papiermaschinensieb über einen Stoffauflauf einen Hauptstrom des Papierstoffs und einen aus Siebwasser bestehenden Verdünnungsstrom zuführt, dessen Anteil an der Gesamtstoffauflaufzuführung 5 bis 35 Vol.-% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 5 Gew.-% der Prozeßchemikalien in den Verdünnungsstrom dosiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Prozeßchemikalien Fixiermittel, Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel, Flockungsmittel allein, in Mischung untereinander oder in Kombination mit Bentonit und/oder kolloidaler Kieselsäure, Farbstoffe, Masseleimungsmittel, Trockenverfestigungsmittel und/oder Naßverfestigungsmittel einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Prozeßchemikalien kationische Fixiermittel, kationische Entwässerungshilfsmittel, kationische Retentionsmittel und kationische Flockungsmittel allein oder in Mischung untereinander einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man kationische oder anionische Polymere, die als Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel und Flockungsmittel wirken, in Kombination mit Bentonit und/oder kolloidaler Kieselsäure einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich ein kationisches Fixiermittel einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Prozeßhilfsmittel wasserlösliche Polymere einsetzt, die ausgewählt sind unter Polyethyleniminen, Umsetzungsprodukten von Polyethyleniminen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, anionischen Polyacrylamiden, kationischen Polyacrylamiden, amphoteren Polyacrylamiden, Reaktionsprodukten aus mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit mindestens zwei funktionelle Gruppen aufweisenden Vernetzern, Vinylformamideinheiten und/oder Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren und Poly(diallyldimethylammmoniumhalogeniden).

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Fixiermittel Polyethylenimine, Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate und/oder Poly(diallyldimethylammmoniumchloriden) mit einer Molmasse Mw von jeweils 10.000 bis 2 Millionen einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Entwässerungshilfsmittel, Retentions- und Flockungsmittel wasserlösliche kationische Polyacrylamide mit einer mittleren Molmasse Mw von mindestens 500.000 und/oder die wasserlöslichen Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Umsetzung von Polyamidoaminen, die mit Ethylenimin gepfropft sind, mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich sind.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Prozeßchemikalien Kombinationen aus kationischen Polymeren und/oder kationischer Stärke mit feinteiligen organischen oder anorganischen Feststoffen einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als feinteilige anorganische Feststoffe Bentonit, kolloidale Kieselsäure, mikrokristallines Talkum, präzipitiertes Calciumcarbonat, präzipitierten Gips und/oder calcinierten Clay einsetzt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an feinteiligen Feststoffen 0,01 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf trockenes Papier, beträgt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Papierstoff mindestens einen Füllstoff enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 97/06857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D21H23/04 //D21H21/00

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 6 D21H

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	H.WURSTER UND K. WEITKÄMPER: "Stoffdichteabhängige Querprofilregelung - Betriebserfahrungen" DAS PAPIER, 1995, pages V99-v105, XP002058726 cited in the application see abstract; figure 14 ---	1,12
A	U.BEGEMANN: "Module Jet-erste Betriebserfahrungen mit dem neuen Stoffauflaufkonzept" WOCHENBLATT FÜR PAPIERFABRIKATION , vol. 122, pages 485-491, XP002058727 cited in the application see the whole document ---	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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

2

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 March 1998	03. 04. 98

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Naeslund, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 97/06857

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 235 893 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 9 September 1987 cited in the application see the whole document	2-4,6,8, 10-12
A	DE 22 62 906 A (SANDOZ AG) 11 October 1973 see page 5, paragraph 3 - page 6, paragraph 4	2,10-12
A	US 4 795 531 A (SOFIA SAMUEL C ET AL) 3 January 1989 see the whole document	2-4,6-11

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 97/06857

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0235893 A	09-09-87	AU 578857 B	03-11-88
		AU 6811887 A	06-08-87
		CA 1259153 A	12-09-89
		FI 83349 C	22-08-96
		JP 1898108 C	23-01-95
		JP 6015755 B	02-03-94
		JP 62191598 A	21-08-87
		KR 9507186 B	03-07-95
		US 4753710 A	28-06-88
		US 4913775 A	03-04-90
DE 2262906 A	11-10-73	NONE	
US 4795531 A	03-01-89	AU 2243688 A	23-03-89
		CA 1321046 A	10-08-93
		DE 3886491 D	03-02-94
		DE 3886491 T	07-07-94
		EP 0308752 A	29-03-89
		ES 2010968 T	16-02-94
		FI 96337 B	29-02-96
		JP 1162897 A	27-06-89
		NO 175160 B	30-05-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat ...les Aktenzeichen
PCT/EP 97/06857

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D21H23/04 //D21H21/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D21H

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	H.WURSTER UND K. WEITKÄMPER: "Stoffdichteabhängige Querprofilregelung - Betriebserfahrungen" DAS PAPIER, 1995, Seiten V99-v105, XP002058726 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildung 14 ---	1,12
A	U.BEGEMANN: "Module Jet-erste Betriebserfahrungen mit dem neuen Stoffauflaufkonzept" WOCHENBLATT FÜR PAPIERFABRIKATION , Bd. 122, Seiten 485-491, XP002058727 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12.März 1998	03. 04. 98
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 Naeslund, P

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat ...les Aktenzeichen
PCT/EP 97/06857

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 235 893 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 9.September 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	2-4,6,8, 10-12
A	DE 22 62 906 A (SANDOZ AG) 11.Oktober 1973 siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 4 ---	2,10-12
A	US 4 795 531 A (SOFIA SAMUEL C ET AL) 3.Januar 1989 siehe das ganze Dokument -----	2-4,6-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. .es Aktenzeichen
PCT/EP 97/06857

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0235893 A	09-09-87	AU 578857 B	03-11-88
		AU 6811887 A	06-08-87
		CA 1259153 A	12-09-89
		FI 83349 C	22-08-96
		JP 1898108 C	23-01-95
		JP 6015755 B	02-03-94
		JP 62191598 A	21-08-87
		KR 9507186 B	03-07-95
		US 4753710 A	28-06-88
		US 4913775 A	03-04-90
DE 2262906 A	11-10-73	KEINE	
US 4795531 A	03-01-89	AU 2243688 A	23-03-89
		CA 1321046 A	10-08-93
		DE 3886491 D	03-02-94
		DE 3886491 T	07-07-94
		EP 0308752 A	29-03-89
		ES 2010968 T	16-02-94
		FI 96337 B	29-02-96
		JP 1162897 A	27-06-89
		NO 175160 B	30-05-94