

WÖ 2012/004196 AI

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie dazugehörige Vorrichtungen zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension (1) mittels Metall-Ionen. Um dies unabhängig vom pH-Wert der Faserstoffsuspension (1) zu ermöglichen, werden die Metall-Ionen zumindest vorwiegend elektrolytisch erzeugt.

Metall-Ionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension mittels Metall-Ionen.

Die Erfindung betrifft auch Vorrichtungen zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension mittels Metall-Ionen, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens.

Der zunehmende Einsatz von Ausschuss und Altpapier in der Papierherstellung und die verstärkte Reduzierung des Frischwassereinsatzes haben zu einem Zuwachs an schädlichen oder störenden Substanzen in den Wasserkreisläufen geführt. Auch chemische Additive (z.B. Öle, Lösungsmittel, Harzleime, synthetische Leimungsmittel, Klebstoffe, Nassfestmittel, Retentionsmittel, Stärke, Biozidformulierungen, Dispergiermittel, Bleichechemikalien, Reinigungsmittel, Farbstoffe, Komplexbildner und Lösungsvermittler) die dem Prozess gezielt zugeführt werden, tragen durch Anreicherung in den Kreisläufen zu einer Erhöhung der Konzentration an kolloidal gelösten Störstoffen direkt oder aus der Wechselwirkung untereinander bei. Andere Quellen sind Extrakte aus den Faserstoffen, Lignin und Ligninderivate, Hemizellulosen und Kohlehydrate.

Die wachsende Konzentration an Störstoffen führt zu einer reduzierten Effizienz der meist kationischen Funktionschemikalien (z.B. Retentionspolymere). Die bei hohen Prozesstemperaturen vorliegende Sättigung des Prozesswassers mit kolloidal gelösten, meist anionischen Störstoffen führt in den kühleren Zonen zu Ausfällungen und Ablagerungen. Bereits geringe Temperaturgradienten reichen aus, um klebrige Ablagerungen an hydrophoben oder besonders adhäsiven Flächen (Siebmaterial, Filzmaterial, Walzenoberflächen, strömungsarmen Zonen) entstehen zu lassen.

Diese können den Prozess empfindlich durch die Bildung von Löchern im Papier, Abrisse, Reinigungsstillstände beeinträchtigen.

Die hohen Frachten können zudem zu erhöhter mikrobiologischer Aktivität
5 beispielsweise in Büten führen, da sich darunter leicht metabolisierbare Stoffe befinden.

Papiereigenschaften wie Weiße, Opazität, Färbung und Festigkeit sind durch die Anwesenheit von kolloidalen Störstoffen ebenfalls beeinträchtigt.

Außerdem kann eine verstärkte Neigung zur Geruchsbildung im Papier auftreten.

10 Der Entwässerungs- und Trocknungsprozess in der Papierherstellung kann zudem durch den Verbleib von diesen Störstoffen in den feinsten Kapillaren zu einer deutlichen Verschlechterung der Runability führen und sich geschwindigkeitsmindernd auswirken.

Die Störstoffe können des Weiteren durch Absenkung der Oberflächenspannung und
15 hierdurch zu vermehrtem Schaum führen, was wiederum zu Papierdefekten und Abrissen führt.

Die Anreicherung von Störstoffen im gesamten Wasserkreislaufsystem ist abhängig von der Menge an zugeführten Rohmaterialien, der Prozesstemperatur, der
20 Extrahierbarkeit, der Wassenumlaufzeit, der mit dem Abwasser abgeführten Menge, dem Austrag an Störstoffen mit dem produzierten Papier und der Zuführung von Frischwasser.

Insbesondere bei Einengung der Wasserkreisläufe, d.h. einer verringerten Zufuhr an
25 Frischwasser und einer entsprechend verringerten Abfuhr an Abwasser, stellt sich eine erhöhte Konzentration an kolloidal gelösten Störstoffen in den Kreislaufwässern ein.

Um dem entgegenzuwirken ist es bekannt, der Faserstoffsuspension Aluminium-
30 Ionen durch Zugabe von Aluminiumsalzen zuzuführen.

Das hierbei verwendete Aluminiumsulfat lässt sich in Kombination mit kostengünstigem Harzleim zur Leimung einsetzen. Außerdem trägt das Aluminiumsulfat zur Verbesserung der Retention und einer Fixierung von Störstoffen bei.

5 Von Nachteil ist dabei, dass die Sulfat-Ionen bei einer biologischen Klärung zu Sulfid reduziert werden, was mit einer Geruchsbelastung und entsprechendem Bakterienwachstum verbunden ist. Eine Wiederverwendung des Abwassers wird so erschwert.

10 Da jedoch überwiegend Calciumcarbonat als Füllstoff bei der Papierherstellung zum Einsatz kommt, sollte die Herstellung der Faserstoffbahn bei neutralem pH-Wert erfolgen. Nur so kann eine Reaktion und damit Reduktion des Calciumcarbonats unter Bildung von, die Blattbildung störenden CO₂-Bläschen vermieden werden.

15 Die neutrale Fahrweise hat aber den Nachteil, dass die Wirksamkeit des Aluminiumsulfats verloren geht, der Leimungseffekt in Kombination mit dem Harzleim nahezu ausbleibt, die Störstofffixierung nicht mehr funktioniert und der positive Effekt auf die Retention verschwindet.

Daher kommen vermehrt kationische Polymere zum Einsatz, die allerdings teuer und
20 weniger effektiv als das Aluminiumsulfat sind.

Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension mittels Metall-Ionen zu
25 entwickeln, welches zumindest bei neutralem pH-Wert der Faserstoffsuspension funktioniert.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe hinsichtlich des Verfahrens dadurch gelöst, dass die der Faserstoffsuspension direkt oder indirekt zugeführten Metall-Ionen
30 zumindest vorwiegend elektrolytisch erzeugt werden.

Durch die Elektrolyse werden die Metall-Ionen frisch in Lösung gebracht und können so rasch zum Zwecke der Leimung, Störstofffixierung und/oder Retentionsverbesserung abreagieren, bevor sie eventuell durch Nebenreaktionen anderweitig gebunden werden. Dies gewährleistet die Wirksamkeit der Metall-Ionen über einen großen pH-Bereich, insbesondere auch bei neutraler Fahrweise, was weiterhin den Einsatz von Calciumcarbonat als Füllstoff erlaubt.

Des Weiteren wird so eine Aufsalzung der Wasserkreisläufe, eine Geruchsbelästigung sowie ein Bakterienwachstum, wie oben beschrieben, vermieden.

Hinzukommt, dass die Metallanoden wesentlich billiger als polymere Prozesschemikalien sind.

Im Interesse einer schnellen und umfassenden Wirkung der Metall-Ionen ist es von Vorteil, wenn die elektrolytische Erzeugung der Metall-Ionen zumindest teilweise, vorzugsweise gänzlich in der Faserstoffsuspension erfolgt.

Hinsichtlich Konstruktion, Applikation und verbesserter Verteilung der Al^{3+} -Ionen kann es jedoch vorteilhaft sein, wenn die elektrolytische Erzeugung der Metall-Ionen zumindest teilweise in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser erfolgt, welches anschließend der Faserstoffsuspension zugegeben wird.

Um dabei die Elektrolyse zu unterstützen, sollten im Lösungsmittel Leitsalze vorhanden sein.

Unabhängig davon, ob die Elektrolyse in der Faserstoffsuspension oder einem Lösungsmittel stattfindet, sollten die Metall-Ionen von Eisen-, Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- oder Titan-Ionen, vorzugsweise jedoch von Aluminium-Ionen gebildet werden.

Das bevorzugt zum Einsatz kommende Al^{3+} -Ion ist besonders effektiv.

Eine Steuerung der Elektrolyse ist relativ einfach möglich und erfolgt vorzugsweise

derart, dass die Elektrolyse bei konstanter Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden oder bei konstanter Stromstärke erfolgt. Auch die Zu- oder Abschaltung einzelner Elektrolyse-Reaktoren kann hier hilfreich sein.

- 5 Hinsichtlich einer erfindungsgemäßen Vorrichtung ist wesentlich, dass die Faserstoffsuspension in einen Elektrolyse-Raum geführt wird, in dem sich mit einer Gleichspannungsquelle verbundene und mit der Faserstoffsuspension in Kontakt kommende Elektroden befinden, wobei die Anode eine Metalloberfläche aufweist. Hierzu kann der Elektrolyse-Raum zur Vereinfachung von einer Bütte, insbesondere
10 einer Maschinenbütte oder einer Mischbütte gebildet werden.

- Falls die Metall-Ionen nicht in der Faserstoffsuspension sondern in einem Lösungsmittel, insbesondere Wasser erzeugt werden sollen, so sollte das Lösungsmittel in einen Elektrolyse-Raum geführt werden, in dem sich mit einer
15 Gleichspannungsquelle verbundene und mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommende Elektroden befinden, wobei die Anode eine Metalloberfläche aufweist und das Lösungsmittel nach dem Elektrolyse-Raum in einen Mischraum geleitet wird, zu dem auch die Faserstoffsuspension geführt wird.

- 20 Auch hier kann der der Elektrolyse-Raum in einfacher Ausführung von einem Siebwasserbehälter einer Maschine zur Herstellung einer Papier-, Karton-, Tissue- oder einer anderen Faserstoffbahn gebildet werden.

- Für die Realisierung des Mischraums kann es vorteilhaft sein, wenn dieser von einer
25 Bütte oder vom Stoffauflauf einer Maschine zur Herstellung einer Papier-, Karton-, Tissue- oder einer anderen Faserstoffbahn gebildet wird.

- Unabhängig davon in welchem Medium die Metall-Ionen erzeugt werden, kann es von Vorteil sein, wenn der Elektrolyse-Raum vom Stoffauflauf einer Maschine zur
30 Herstellung einer Papier-, Karton-, Tissue- oder einer anderen Faserstoffbahn gebildet wird.

Üblicherweise sollte die Katode zur Vermeidung störender Reaktionen eine Oberfläche aus inertem Material wie beispielsweise Diamant oder Edelstahl besitzen. Dagegen sollte die Anode eine Oberfläche aus Eisen-, Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- oder Titan, vorzugsweise jedoch aus Aluminium besitzen.

5

Es kann allerdings auch von Vorteil sein, dass die Katode aus dem gleichen Material wie die Anode besteht. Dies erlaubt eine Umkehr der Stromrichtung im Interesse einer gleichmäßigen Abnutzung der Elektroden sowie zur Vermeidung der Passivierung der Anodenoberfläche.

10

Nachfolgend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. In der beigefügten Zeichnung zeigt:

Figur 1: einen schematischen Querschnitt durch einen Teil einer Papiermaschine mit vorangehender Stoffaufbereitung 4;

15 Figur 2: einen schematischen Querschnitt durch einen Elektrolyse-Raum 3 und
Figur 3: eine Elektrolyse am Stoffauflauf 8.

Die Elektrolyse findet in einem Elektrolyse-Raum 3 gemäß Figur 2 statt, in den die Faserstoffsuspension 1 oder Frisch- oder Siebwasser 2 geleitet wird. Im Elektrolyse-
20 Raum 3 befinden sich zwei Elektroden 12, 13, die jeweils mit einem Pol einer Gleichspannungsquelle verbunden sind.

Dabei wird die Katode 12 beispielsweise von einer inerten Diamantelektrode gebildet, während die mit dem Plus-Pol der Gleichspannungsquelle verbundene Anode 13 aus Aluminium besteht.

25 Beim Stromfluss gehen von der Anode 13 Al^{3+} -Ionen in die Faserstoffsuspension 1 oder das Wasser 2 über. An der Katode 12 kommt es u.a. zur Bildung von Wasserstoff.

Die Menge an Al^{3+} -Ionen, welche hierdurch erzeugt wird, kann über die Spannung
30 und/oder die Stromstärke gesteuert werden. Mit Vorteil wird dabei die Stromstärke oder die Spannung bzw. die Spannungsdifferenz konstant gehalten.

- 7 -

Des weiteren ist es, wie in Figur 1 zu sehen, durchaus möglich mehrere Elektrolyse-Räume 3, beispielsweise in Form von Büten 5,6 oder einem Stoffauflauf 8 vorzusehen, die bei Bedarf aktiviert oder deaktiviert werden können.

Falls die Al^{3+} - Ionen in einem Lösungsmittel, wie Wasser 2 erzeugt werden, so kann
5 die Leitfähigkeit zur Intensivierung der Elektrolyse durch die Zugabe von Leitsalzen erhöht werden. Um den Verbrauch der Metall-Ionen durch Nebenreaktionen (beispielsweise unter Bildung des unlöslichen $Al(OH)_3$) zu minimieren, sollte das Wasser 2 mit den Metall-Ionen möglichst schnell der Faserstoffsuspension 1 beigemischt werden.

10 Diese Vermischung findet in einem Mischraum 9 statt, der von einer Büte 5,6, einem Siebwasserbehälter 14, einer Mischvorrichtung vor dem Stoffauflauf 8 oder einem Stoffauflauf 8 gebildet werden kann.

15 Die Al^{3+} - Ionen werden auf diese Weise nahe am Wirkungsort erzeugt, was die Effizienz wesentlich erhöht. Die Al^{3+} - Ionen reagieren mit den vorhandenen, vornehmlich anionischen Komponenten, wie Leim, Störstoffen, Fasern, Feinstoffen und Füllstoffen. Da dies auch bei neutralem pH-Wert möglich ist, kann auch weiterhin Calciumcarbonat als Füllstoff verwendet werden.

20 Außerdem kann so auf den Einsatz teurer, polymerer Fixiermittel zur Fixierung der Störstoffe verzichtet werden. Auch der Einsatz kostengünstiger Leime bleibt möglich.

Die in Figur 1 dargestellte Anlage zur Herstellung einer Papierbahn beginnt mit der
25 Stoffaufbereitung 4, in der die Frisch- oder Altpapierfasern aufgelöst und behandelt werden. Von dort gelangt die Faserstoffsuspension 1 zu einer Mischbütte 5, in der die Vermischung mit Wasser 2, aber auch mit Füllstoffen und Additiven 15, wie Fixier- oder Leimungsmitteln erfolgt.

30 Auf die Mischbütte 5 folgt eine Maschinenbütte 6, von der die Faserstoffsuspension 1 in den Konstantteil 7 gelangt.

Im Konstantteil 7 von Papiermaschinen wird der im Wesentlichen von aufbereiteten Fasern und Füllstoffen gebildete, hochkonsistente Gutstoff mit dem in der Papiermaschine aufgefangenen Siebwasser 2 verdünnt und anschließend dem Stoffauflauf 8 der Papiermaschine zugeführt.

5

An den Stoffauflauf 8 schließen sich dann der Former 10 zur Blattbildung und die

Pressenpartie 11 zur Entwässerung an, bei denen das anfallende Siebwasser 2 aufgefangen und in einen Siebwasserbehälter 14 geführt wird.

10 Danach wird die Papierbahn getrocknet, eventuell gestrichen und geglättet, bevor sie aufgewickelt werden kann.

Je nach Bedarf an Al^{3+} - Ionen können hierbei Elektrolyse-Räume 3 mit Faserstoffsuspension 1 in der Stoffaufbereitung 4 oder im Konstantteil 7 vorhanden
15 sein. Es ist auch möglich, dass die Misch- 5, die Maschinenbütte 6 oder der Stoffauflauf 8 den Elektrolyse-Raum 3 bilden. Genauso können selbständige Elektrolyse-Räume 3 zwischen diesen Einheiten angeordnet werden.

Falls alternativ oder ergänzend auch das, der Faserstoffsuspension 1 zur
20 Verdünnung zugeführte Wasser 2 Al^{3+} - Ionen aufweisen soll, so kann das Wasser 2 vor der Zuführung in die Stoffaufbereitung 4 und/oder in die Mischbütte 5 und/oder die Maschinenbütte 6 und/oder den Konstantteil 7 und/oder den Stoffauflauf 8 durch einen separaten Elektrolyse-Raum 3 geführt werden.

25 Die Vermischung des mit Al^{3+} - Ionen versetzten Wassers 2 mit der Faserstoffsuspension 1 erfolgt dann in einem Mischraum 9, welcher der Einfachheit wegen von der Mischbütte 5, der Maschinenbütte 6 oder dem Stoffauflauf 8 gebildet wird. Es sind jedoch auch andere Behälter oder Mischvorrichtungen möglich.

30 Der Siebwasserbehälter 14 kann selbst als Elektrolyse-Raum 3 fungieren. Jedoch ist

es auch möglich, das zusätzliche Wasser 2 dem Siebwasserbehälter 14 über einen Elektrolyse-Raum 3 zugeführt.

Im Ergebnis beträgt so die Wirkdauer der Al^{3+} - Ionen von der Erzeugung bis zum Stoffauflauf 8 zwischen wenigen Sekunden und einigen Minuten. Bei der Erzeugung der Al^{3+} - Ionen im Stoffauflauf 8 liegt die Wirkdauer im Bereich von Millisekunden.

Bei dem in Figur 3 gezeigten Stoffauflauf 8 handelt es sich um einen Verdünnungswasser-Stoffauflauf, wie er beispielsweise in der EP985762, der EP 1 645 684 oder der DE 10 2004 049 261 beschrieben ist.

Im Stoffauflauf 8 wird zumindest der Hochkonsistenzstrom und meist auch ein Niedrigkonsistenzstrom über einen Querverteiler 16 über die Breite der Papiermaschine geführt. Die sektional gesteuerte Vermischung von Hoch- und Niedrigkonsistenzstrom ermöglicht dabei eine effiziente Beeinflussung des Flächengewichtsquerprofils der Papierbahn.

Dabei kann der von der Faserstoffsuspension 1 gebildete Hochkonsistenzstrom und/oder der im Wesentlichen von Wasser 2 gebildete Niedrigkonsistenzstrom über einen Elektrolyse-Raum 3 geführt werden. Der Mischraum 9 wird hierbei vom Stoffauflauf 8 selbst gebildet, in dem beide Ströme ohnehin vermischt werden.

Ergänzend oder alternativ kann der Elektrolyse-Raum 3 zur Bildung von Al^{3+} - Ionen in der Faserstoffsuspension 1 auch in den Düsen des Stoffauflaufs 8 erfolgen und zwar unabhängig von der Art des Stoffauflaufs 8.

Der Mischraum 9 kann auch von einem Turbulenzgenerator und/oder von der turbulenten Strömungszone direkt nach dem Turbulenzgenerator des Stoffauflaufs 8 gebildet werden.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension (1) mittels Metall-Ionen,
10 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metall-Ionen zumindest vorwiegend elektrolytisch erzeugt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrolytische Erzeugung der Metall-Ionen zumindest teilweise in der Faserstoffsuspension (1) erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
20 **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrolytische Erzeugung der Metall-Ionen ausschließlich in der Faserstoffsuspension (1) erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
25 **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrolytische Erzeugung der Metall-Ionen zumindest teilweise in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser (2) erfolgt, welches anschließend der Faserstoffsuspension (1) zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
30 **dadurch gekennzeichnet, dass** im Lösungsmittel Leitsalze gelöst sind.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Metall-Ionen von Eisen-, Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- oder Titan-Ionen, vorzugsweise jedoch von Aluminium-Ionen gebildet werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse bei konstanter Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden (12,13) erfolgt.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolyse bei konstanter Stromstärke erfolgt.
- 10 9. Vorrichtung zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von
Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension
(1) mittels Metall-Ionen, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach
einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Faserstoffsuspension (1) in einen
Elektrolyse-Raum (3) geführt wird, in dem sich mit einer Gleichspannungsquelle
15 verbundene und mit der Faserstoffsuspension (1) in Kontakt kommende
Elektroden (12,13) befinden, wobei die Anode (13) eine Metalloberfläche
aufweist.
- 20 10. Vorrichtung nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyse-Raum (3) von einer Bütte (5,6)
gebildet wird.
- 25 11. Vorrichtung zur Unterstützung der Leimung und/oder zum Fixieren von
Störstoffen und/oder zur Erhöhung der Retention bei einer Faserstoffsuspension
(1) mittels Metall-Ionen, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach
einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Lösungsmittel in einen Elektrolyse-Raum
(3) geführt wird, in dem sich mit einer Gleichspannungsquelle verbundene und
mit dem Lösungsmittel in Kontakt kommende Elektroden (12,13) befinden, wobei
30 die Anode (13) eine Metalloberfläche aufweist und das Lösungsmittel nach dem
Elektrolyse-Raum (3) in einen Mischraum (9) geleitet wird, zu dem auch die
Faserstoffsuspension (1) geführt wird.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyse-Raum (3) von einem
Siebwasserbehälter (14) einer Maschine zur Herstellung einer Papier-, Karton-,
5 Tissue- oder einer anderen Faserstoffbahn gebildet wird.

13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass der Mischraum (9) von einer Bütte (5,6)
gebildet wird.

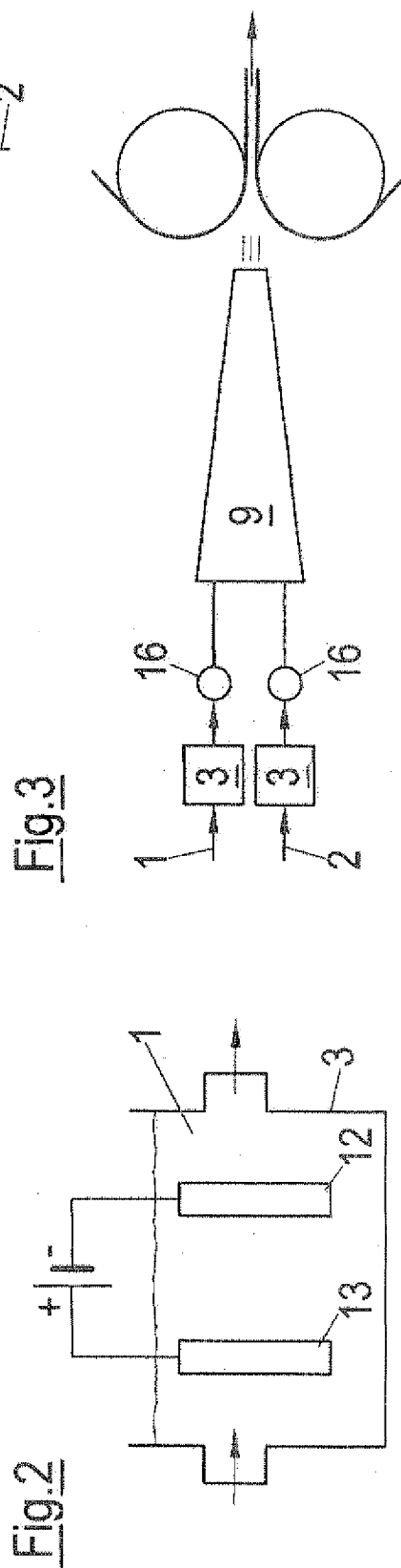
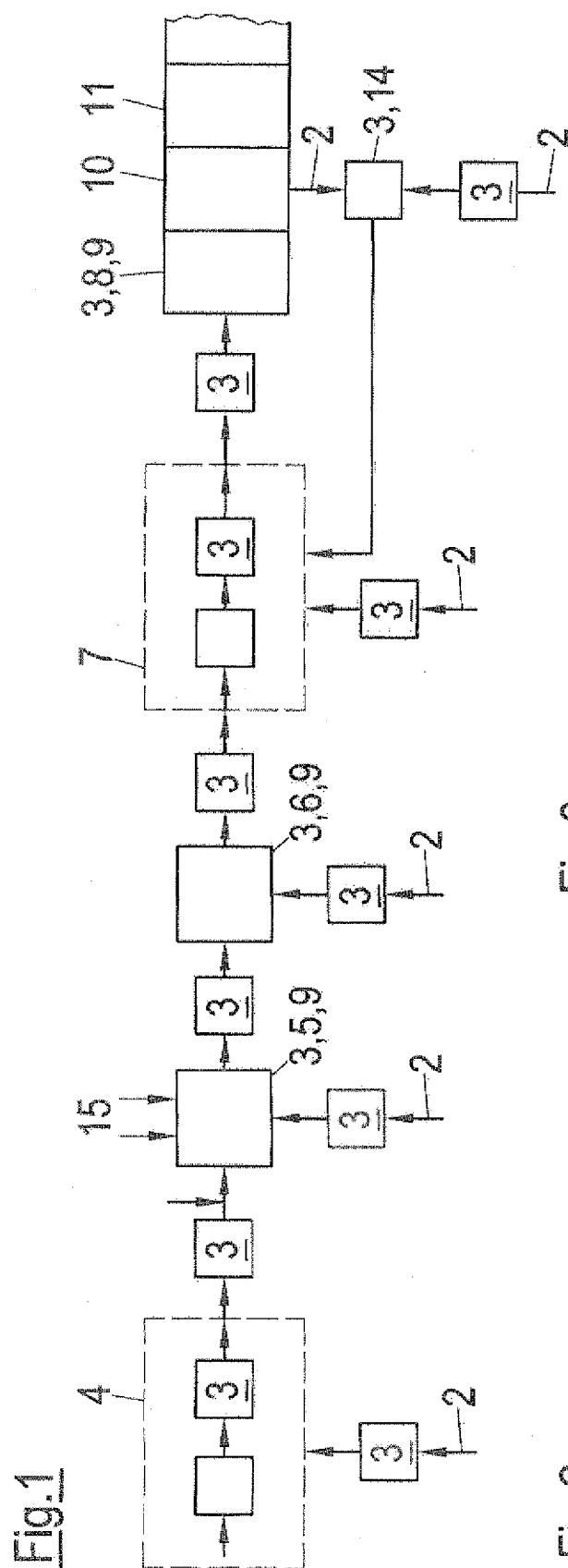
14. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass der Mischraum (9) vom Stoffauflauf (8) einer
Maschine zur Herstellung einer Papier-, Karton-, Tissue- oder einer anderen
Faserstoffbahn gebildet wird.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel im Wesentlichen von
Wasser (2) gebildet wird.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyse-Raum (3) vom Stoffauflauf (8)
einer Maschine zur Herstellung einer Papier-, Karton-, Tissue- oder einer
anderen Faserstoffbahn gebildet wird.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die Katode (12) eine Oberfläche aus inertem
Material besitzt.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass die Anode (13) eine Oberfläche aus Eisen-,
Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink- oder Titan, vorzugsweise jedoch
aus Aluminium besitzt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/061086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. D21F1/66 D21F1/82
ADD.

D21H17/66

D21H17/70

D21H21/10

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by classification Symbols)
D21F 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)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	wo 2011/018555 AI (SUOMINEN HANNU [US] ; AABACKA MIKAEL [FI]) 17 February 2011 (2011-02-17) page 1, line 27 - page 3, line 23 figures -----	1-6, 9-11, 13-15 , 17, 18
X	GB 00132 A A.D. 1910 (ARLETER FRITZ [DE]) 3 April 1911 (1911-04-03) page 2, line 39 - page 3, line 22 -----	1-6
X	EP 0 666 242 AI (EKA NOBEL AB [SE]) 9 August 1995 (1995-08-09) abstract page 6, line 45 - page 7, line 30 ----- - / - -	9-11, 13, 15, 17, 18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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

2 September 2011

Date of mailing of the international search report

15/09/2011

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Pregetter, Mari o

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ EP201 1/061086

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	wo 94/ 12725 AI (HELI X INC [US] ; CAPPS CHARLES L [US] ; FORREST JACK W [US]) 9 June 1994 (1994 -06 -09) abstract claim 1	1- 6
X	----- wo 2008/07607 1 AI (AKZO NOBEL NV [NL] ; EKA CHEMICALS AB [SE] ; SIMONSSON PATRIK [SE] ; TOKA) 26 June 2008 (2008 -06-26) abstract -----	1- 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/061086

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2011018555	AI	17-02-2011	FI	121798 BI	15-04-2011
GB 191000132	A	03-04-1911	DE	231560 C	
EP 0666242	AI	09-08-1995	AT	136011 T	15-04-1996
			AU	685203 B2	15-01-1998
			AU	1145895 A	10-08-1995
			BR	9500398 A	31-10-1995
			CA	2141368 AI	04-08-1995
			CN	1112455 A	29-11-1995
			CZ	9500209 A3	18-10-1995
			DE	69500001 DI	02-05-1996
			DE	69500001 T2	19-09-1996
			DK	666242 T3	08-07-1996
			ES	2085188 T3	16-05-1996
			FI	950440 A	04-08-1995
			GR	3019889 T3	31-08-1996
			HU	217463 B	28-01-2000
			JP	3426771 B2	14-07-2003
			JP	7213870 A	15-08-1995
			NO	950369 A	04-08-1995
			NZ	270417 A	26-03-1996
			PL	307010 AI	07-08-1995
			RU	2142476 CI	10-12-1999
			SE	502632 C2	27-11-1995
			SE	9400353 A	04-08-1995
			SK	12095 A3	06-03-1996
			US	5643430 A	01-07-1997
WO 9412725	AI	09-06-1994	AU	5896494 A	22-06-1994
			CA	2148448 AI	09-06-1994
			DE	4396289 TI	21-12-1995
			GB	2287258 A	13-09-1995
			JP	8503751 T	23-04-1996
WO 2008076071	AI	26-06-2008	CA	2673563 AI	26-06-2008
			EP	2122051 AI	25-11-2009
			JP	2010513742 A	30-04-2010
			US	2010032117 AI	11-02-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/061086

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. D21F1/66 D21F1/82 D21H17/66 D21H17/70 D21H21/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D21F 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)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	wo 2011/018555 AI (SUOMINEN HANNU [US] ; AABACKA MIKAEL [FI]) 17. Februar 2011 (2011-02-17) Seite 1, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 23 Abbildungen -----	1-6, 9-11, 13-15 , 17, 18
X	GB 00132 A A.D. 1910 (ARLETER FRITZ [DE]) 3. April 1911 (1911-04-03) Seite 2, Zeile 39 - Seite 3, Zeile 22 -----	1-6
X	EP 0 666 242 AI (EKA NOBEL AB [SE]) 9. August 1995 (1995-08-09) Zusammenfassung Seite 6, Zeile 45 - Seite 7, Zeile 30 ----- - / - -	9-11, 13, 15, 17, 18



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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Pregetter, Mario

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	wo 94/ 12725 AI (HELI X I NC [US] ; CAPP S CHARLES L [US] ; FORREST JACK W [US]) 9. Juni 1994 (1994-06 -09) Zusammenfas sung Anspruch 1 -----	1- 6
X	wo 2008/07607 1 AI (AKZO NOBEL NV [NL] ; EKA CHEM I CALS AB [SE] ; SIMONSSON PATRI K [SE] ; TOKA) 26. Jun i 2008 (2008 -06 -26) Zusammenfas sung -----	1- 6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/061086

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
wo 2011018555	AI	17-02-2011	FI	121798 BI	15-04-2011

GB 191000132	A	03-04-1911	DE	231560 C	

EP 0666242	AI	09-08-1995	AT	136011 T	15-04-1996
			AU	685203 B2	15-01-1998
			AU	1145895 A	10-08-1995
			BR	9500398 A	31-10-1995
			CA	2141368 AI	04-08-1995
			CN	1112455 A	29-11-1995
			CZ	9500209 A3	18-10-1995
			DE	69500001 DI	02-05-1996
			DE	69500001 T2	19-09-1996
			DK	666242 T3	08-07-1996
			ES	2085188 T3	16-05-1996
			FI	950440 A	04-08-1995
			GR	3019889 T3	31-08-1996
			HU	217463 B	28-01-2000
			JP	3426771 B2	14-07-2003
			JP	7213870 A	15-08-1995
			NO	950369 A	04-08-1995
			NZ	270417 A	26-03-1996
			PL	307010 AI	07-08-1995
			RU	2142476 CI	10-12-1999
			SE	502632 C2	27-11-1995
			SE	9400353 A	04-08-1995
			SK	12095 A3	06-03-1996
			US	5643430 A	01-07-1997

Wo 9412725	AI	09-06-1994	AU	5896494 A	22-06-1994
			CA	2148448 AI	09-06-1994
			DE	4396289 TI	21-12-1995
			GB	2287258 A	13-09-1995
			JP	8503751 T	23-04-1996

wo 2008076071	AI	26-06-2008	CA	2673563 AI	26-06-2008
			EP	2122051 AI	25-11-2009
			JP	2010513742 A	30-04-2010
			US	2010032117 AI	11-02-2010
