

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : D21H 27/00, C09J 7/04, D21H 19/82 // 19:38, 19:32	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/31651 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Oktober 1996 (10.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01319 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1996 (26.03.96) (30) Prioritätsdaten: 195 12 663.7 5. April 1995 (05.04.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KÄMMERER GMBH [DE/DE]; Römereschstrasse 33, D-49090 Osnabrück (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REINHARDT, Bernd [DE/DE]; Bohnenkampstrasse 40, D-49082 Osnabrück (DE). (74) Anwalt: COHAUSZ & FLORACK; Kanzlerstrasse 8a, D- 40472 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, HU, JP, NO, PL, RO, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: RAW RELEASE PAPERS WITH PIGMENT STRIPS BASED ON ALUMINIUM HYDROXIDES (54) Bezeichnung: TRENNROHPAPIERE MIT PIGMENTSTRICHEN AUF DER BASIS VON ALUMINIUMHYDROXIDEN (57) Abstract <p>A raw release paper for coating with a silicone release compound, in which a pigment strip containing a binder is formed on the paper, has aluminium hydroxide as the sole pigment or a pigment mixture with aluminium hydroxide as the main component.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein Trennrohnpapier für die Beschichtung mit einem dehäsiven Siliconauftrag, bei dem ein Bindemittel enthaltender Pigmentstrich auf dem Papier ausgebildet ist, weist Aluminiumhydroxid als einziges Pigment oder ein Pigmentgemisch mit Aluminiumhydroxid als Hauptbestandteil auf.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Trennrohpapiere mit Pigmentstrichen auf der Basis von Aluminiumhydroxiden

Herkömmliche pigmentgestrichene Trennrohpapiere weisen eine ein- oder beidseitige Beschichtung von Pigment/Bindemittel-Gemischen auf, wobei als Pigmente Clay (Kaolin), Talkum oder Calciumcarbonat allein oder in Kombination und als Bindemittel vorwiegend Polymerdispersionen, oft in Abmischung mit modifizierten Stärkeprodukten, verwendet werden. Die bessere Glättbarkeit und damit höhere Oberflächendichtigkeit gestatten plättchenförmige Pigmente wie Clay oder auch begrenzt Talkum.

Im allgemeinen werden deshalb diese pigmentgestrichenen Trennrohpapiere als "clay coated papers" bezeichnet, wodurch bereits auf das hauptsächlich verwendete Streichpigment hingewiesen wird (Coating, 1987, Heft 10, S.366-372 und Heft 11, S.396-398).

Gegenüber unpigmentierten Papierbeschichtungen weisen diese Papierqualitäten wirtschaftliche und qualitative Vorteile auf, wie

- bessere Glättbarkeit
- geringere Porosität
- geringere Strichrauheit
- höhere Oberflächendichtigkeit
- höheren Glanz
- höheren "silicone hold out"

und damit einen teilweise geringeren Siliconverbrauch zum Erreichen eines weitgehend geschlossenen Siliconfilms hoher Dehäsiwirkung.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Auftrags-technologie, die auf der direkten oder indirekten Filmtransfer-Technik basieren, gestatten bereits das Aufbringen dünner Pigmentstriche unter 5 g/m^2 (fest) innerhalb der Papiermaschine auf das Rohpapier. Für diese on line-Pigmentierung werden vorwiegend Walzenauftragswerke mit volumetrischer Vordosierung (Gate-Roll- und Blade-Metering-Filmpressen oder Klingenstreichaggregate mit Vordosiereinrichtung: High Special Metering Dosier-technik wie Billblade HSM, LAS, HSM und Twin-HSM) verwendet (s. Das Papier, 1991, Heft 10 A, S.V 120-V 124, Wochenblatt für Papierfabrikation, 1993, Heft 10, S.390-393 und 1994, Heft 17, S.671-676).

Ziel dieser Beschichtungen ist vorwiegend die Verbesserung der Bedruckbarkeit von Papier, insbesondere im Offsetdruck.

Diese neue Auftragstechnologie, auch oft als Dünnstrich-technologie bezeichnet, wird deshalb ebenfalls für die Herstellung pigmentgestrichener Trennrohpapiere mit geringen Strichaufträgen genutzt.

Im Gegensatz zu bisherigen Einsatzgebieten, bei denen im allgemeinen die Bedruckbarkeit durch gezielte Einstellung der Strichporosität und Strichsaugfähigkeit von Papieren im Vordergrund steht, liegt nun aber der Schwerpunkt im Erzielen einer weitgehend geschlossenen Papieroberfläche bei möglichst geringem Strichauftrag. Nur so kann ebenso wie bei den bereits erwähnten klassischen "clay coated"-Trennrohpapieren mit oft höherem Strichauftrag die Penetrationsneigung von Siliconharzen bei der

nachfolgenden Beschichtung zu Trennpapieren in Grenzen gehalten werden.

Mittels Dünnstrichtechnologie hergestellte pigmentgestrichene Trennrohrpapiere mit Strichaufträgen von etwa 5 g/m^2 (fest) werden seit 1994 hergestellt. Als Pigmente finden hauptsächlich spezielle Claymischungen mit definierter Teilchengrößenverteilung und möglichst ausgeprägter plättchenförmiger Struktur Anwendung. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, das ebenfalls plättchenförmige Talkum oder Calciumcarbonat als Streichpigment dafür einzusetzen. Letzt genanntes Pigment genügt jedoch aufgrund seiner kugelförmigen Struktur nicht ausreichend den gestellten Anforderungen bezüglich Oberflächendichtigkeit und Transparenz und wird deshalb meistens nur in Kombination mit Clay oder Talkum verwendet.

Bei der Beschichtung von Trennrohrpapieren mittels Siliconharzen zur Herstellung von Trennpapieren werden höchste Anforderungen an die Gleichmäßigkeit des Siliconauftrags gestellt, da es sonst zu unverträglich hohen Abweichungen im Trennverhalten der siliconisierten Papiere und damit beispielsweise zu Störungen beim Etikettierprozeß kommt. Üblicherweise wird die Gleichmäßigkeit des Siliconauftrags durch Röntgenfluoreszenzmessung des Siliciums als Hauptbestandteil eines Siliconharzes ermittelt, wobei die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in den Papierquerschnitt auf etwa $5 \text{ }\mu\text{m}$ begrenzt ist.

Clay (natürliches Aluminiumsilicat) oder Talkum (natürliches Magnesiumsilicat) stören jedoch aufgrund ihres Siliciumanteils die exakte Bestimmung des Siliconauftragsgewichts beträchtlich bzw. machen sie bei den klassischen "clay coated"-Trennrohrpapieren mit höheren Pigmentstrichaufträgen über 5 g/m^2 (fest) unmöglich.

Im letzteren Fall bleibt meistens nur die volumetrische Messung des Siliconverbrauchs über einen längeren Produktionszeitraum, die aber keine Aussage über die Gleichmäßigkeit des Siliconauftrags in Längs- und Querrichtung des Papiers zulässt.

Bei pigmentgestrichenen Trennrohpapieren mit einem Strichauftrag unter 5 g/m^2 können Strichgewichtsschwankungen von bis $\pm 0,3 \text{ g/m}^2$ bis $\pm 0,5 \text{ g/m}^2$ auftreten, die sich in den Bereich üblicher Siliconaufträge von $0,5$ bis $0,8 \text{ g/m}^2$ bei Verwendung lösungsmittelhaltiger Siliconharze oder $0,8$ bis $1,2 \text{ g/m}^2$ bei Verwendung lösungsmittelfreier Siliconharze bereits sehr störend auf eine exakte Siliconauftragsbestimmung mittels Röntgenfluoreszenzmessung bemerkbar machen.

Das ist einer der Gründe, warum solche mit Clay oder Talkum als Basispigmente nach der Dünnstrichtechnologie hergestellten Trennrohpapiere mit Strichaufträgen unter 8 g/m^2 , meistens unter 5 g/m^2 nicht oder nur sehr zögerlich Anwendung in der Praxis finden.

Ein weiterer Grund ist der störende Einfluß von permanentem Alkali im Pigmentstrich auf die Siliconverankerung und Siliconvernetzung, vor allem bei längerer Lagerung von Verbundmaterial (Verbund von siliconisiertem Basispapier und Klebstoff beschichtetem Oberlagenpapier, z.B. Etiketten), der allgemein unter Fachleuten als "post rub off" bezeichnet wird.

Zur Vollständigen Dispergierung und Stabilisierung von Streichpigmenten in Wasser und damit zum Einstellen der gewünschten niedrigen Viskosität der Streichmasse wird aber vorwiegend Natronlauge in Kombination mit speziellen Dispergiermitteln verwendet.

Die JP 49-132 305 A beschreibt ein Druckpapier mit hohem Glanzgrad und guten Gleiteigenschaften, welches gemäß einer Ausführungsform auf dem Basispapier eine Unterschicht aus 20 Teilen Kaolin, 80 Teilen Aluminiumhydroxid und 30 Teilen Milchcasein und in der darauf befindlichen Oberschicht 70 Teile Kaolin, 30 Teile Polystyrol und 20 Teile Styrol/Butadien-Latex enthält. Dieser Zweischichtaufbau ist zum Erhalt des geforderten Glanzgrads und der erwünschten Glätteeigenschaften zwingend.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, pigmentgestrichene Trennrohpapiere mit möglichst niedrigen Strichaufträgen bereitzustellen, die keine Störungen der Siliconverankerung und Siliconvernetzung ("post rub off"), keine Beeinträchtigung der Siliciumbestimmung mittels Röntgenfluoreszenzmessung aufweisen und die ebenfalls den hohen Anforderung bezüglich Geschlossenheit der Strichoberfläche und damit niedrigem "silicone hold out" genügen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Trennrohpapier für die Beschichtung mit einem dehäsiven Siliconauftrag, wobei auf dem Papier ein Pigmentstrich aus Aluminiumhydroxid allein oder als Hauptbestandteil bei Pigmentgemischen ausgebildet ist.

Aluminiumhydroxide sind plättchenförmige Pigmente, die im Vergleich zu üblicherweise eingesetzten Streichpigmenten die Verarbeitbarkeit von Streichmassen bei höheren Konzentrationen und höheren Bindemittelanteilen beeinträchtigen können. Es war deshalb überraschend, daß im Vergleich zu Clay oder Talkum als alleinige Streichpigmente gleiche oder sogar leicht bessere Oberflächendichtigkeiten der erfindungsgemäß pigmentgestrichenen Trennrohpapiere bei gleichzeitig besserer Haftung der

nachfolgenden Siliconbeschichtungen erzielt wurden. Erhebliche Verbesserungen im "silicone hold out" und damit im Siliconbedarf zum Erreichen vorgegebener Trenneigenschaften des siliconisierten Papiers wurden dann aber nach der Siliconbeschichtung erreicht. Außerdem zeigten mit 100 % Aluminiumhydroxid gestrichene Trennrohpapiere keinerlei Verankerungs- oder Vernetzungsstörungen ("post rub off") des Siliconfilms über eine Lagerzeit von mehreren Wochen.

Der Pigmentstrich enthält ein Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind alle in der Papierstreicherei üblichen wasserlöslichen Polymere wie Stärkederivate, Caboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohole und wässrige Polymerdispersionen (Latices) auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien und Styrol allein oder in Gemischen. Bindemittel oder Bindemittelgemisch sind im Pigmentstrich in einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1:0,25 bis 1:2,3, vorzugsweise 1:0,3 bis 1:2,0 und in am meisten bevorzugter Weise von 1:0,35 bis 1:0,45 (fest gerechnet, d.h. auf das Feststoffgewicht bezogen) vorhanden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist der Pigmentstrich auf dem Trennrohpapier in einer Stärke von 1 bis 20 g/m², vorzugsweise 3 bis 10 g/m², ausgebildet. Der Pigmentstrich kann auf einem oberflächengeleimten Papier oder aber auch auf einem Papier ohne Oberflächenleimung ausgebildet sein. Er kann in einem oder zwei Arbeitsgängen ein- oder beidseitig auf das Papier aufgebracht sein.

Das erfindungsgemäße Trennpapier enthält auf dem oben beschriebenen Pigmentstrich einen Siliconauftrag, der vorzugsweise in einer Menge von 0,9 bis 1,0 g/m²

aufgebracht ist. Durch den Siliconauftrag werden die dehäsiven Eigenschaften verliehen.

Geeignete organische Siliconpolymere mit dehäsiven Eigenschaften sind dem Fachmann bekannt, sie umfassen beispielsweise kettenförmige Dimethylpolysiloxane mit endständigen Hydroxylgruppen, die unter der Einwirkung erhöhter Temperatur und in Gegenwart von Organozinnsalzen als Katalysator mit Kieselsäureestern kondensiert werden, oder auf dem Wege der Additionsvernetzung durch Reaktion von kettenförmigen Polymeren mit Vinylendgruppen mit Wasserstoffsiloxanen unter Temperatureinwirkung in Gegenwart von Platinkatalysatoren erhalten werden. Für die Beschichtung des Trennrohpapiers können die bereits genannten Auftragsverfahren eingesetzt werden.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Auswahl von Pigment-Bindemittel-Kombinationen, Streichmassenherstellung

Als bekannte geeignete Clay-Streichpigmente hinsichtlich einer weitgehend geschlossenen Strichoberfläche aufgrund ihrer ausgeprägten hexagonalen Plättchenstruktur hatten sich in der Praxis Clay-Mischungen definierter Teilchengröße bewährt.

Als typische Vertreter der ebenfalls plättchenförmigen Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$)-Pigmente wurden die im Handel erhältlichen Typen I und II, die sich in ihrer Korngrößenverteilung und ihrer spezifischen Oberfläche deutlich unterscheiden, für die vergleichenden Untersuchungen ausgewählt. Ein Vergleich der

Eigenschaften dieser Streichpigmente ist in der Tabelle 1 vorgenommen worden.

Für die Herstellung der Streichmassen wurde ein Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1:0,44 (fest) gewählt, bei dem nahezu alle Hohlräume in der Claymatrix mit Bindemittel ausgefüllt sind. Diese sogenannte kritische Pigmentvolumenkonzentration (KVPK) wurde mittels der Ölzahl in g Leinöl/100 g Pigment bestimmt, einer in der Lackindustrie üblichen Prüfmethode zur Ermittlung des etwaigen Bindemittelbedarfs. Die KVPK definiert demnach die maximal mögliche Packungsdichte eines Pigments. Die verwendeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Pigmente weisen dagegen eine niedrigere Ölzahl als die Clay-Mischung gemäß Tabelle 1 auf. D.h., daß bei dem gewählten Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1:0,44 (fest) ein unterkritisch mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ pigmentierter Film vorliegt, bei dem alle Hohlräume in der Pigmentmatrix gefüllt sind. Diese Unterschiede in der Ölzahl und damit in der KVPK zwischen beiden Streichpigmenttypen lassen Bindemittelleinsparungen bei Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Pigment erwarten.

Für die Herstellung der Streichmassen wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Bindemittel verwendet, wobei sich die kationische Stärke (Stärke A) als anteilige Bindemittelkomponente bei Clay-Mischungen in Praxisversuchen bereits als besonders geeignet herausgestellt hat. Die Verwendung einer anionischen Stärke (Stärke B) in einer Clay-Streichmasse bewirkt zwar eine deutliche Viskositätsreduzierung, jedoch ist die Lagerstabilität (Viskositätsdifferenz zwischen Sofortmessung und Messung nach 24 h) schlechter.

Aluminiumhydroxid-Pigmente zeigen dagegen überraschenderweise ein völlig anderes Verhalten in solchen Streichmassen. Durch den Austausch der

kationischen Stärke (Stärke A) durch die anionische Stärke (Stärke B) erhöht sich die Streichmassenviskosität bei gleichzeitig verbessertem Wasserrückhaltevermögen (WRV) deutlich. Niedrigere WRV-Werte in g/m^2 bzw. höhere WRV-Werte in s bedeuten ein verbessertes Rückhaltevermögen der Streichmasse bei Oberflächenauftrag auf Papier und damit eine geringere Penetration von Wasser und Bindemittel in das Rohpapier. Damit erhöht sich dann die Geschlossenheit der Strichoberfläche, bei gleichem Bindemittleinsatz.

Für die folgenden Streichversuche wurde deshalb die anionische Stärke (Stärke B) bei Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als alleiniges Streichpigment, dagegen die kationische Stärke (Stärke A) bei Verwendung von Clay eingesetzt. Damit war die Voraussetzung zum Einsatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als alleiniges Streichpigment gegeben.

Der Feststoffgehalt dieser Streichmassen betrug 45 %, bei dem noch eine gute Verstreichpapier auf dem Rohpapier gegeben war.

Beispiel 2

Auf ein nicht oberflächengeleimtes Rohpapier mit einer flächenbezogenen Masse von 62 g/m^2 wurden mittels eines Laborraketengeräts Streichmassen der Zusammensetzung gemäß Tabelle 3 aufgetragen. Der Strichauftrag (fest) betrug 3 und 5 g/m^2 .

Im Vergleich zu Clay-Streichmassen führt die Verwendung von AlOH_3 Typ II gemäß Tabelle 1 als Vertreter der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Typen zu einer etwas offeneren Strichoberfläche (höhere SCAN-Porosität, höhere Ölabsorption) aber zu einer etwas geringeren Mikrorauheit.

Die niedrigeren Glanzwerte bei Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als alleinigem Streichpigment weisen auf eine nicht so ausgeprägte Plättchenstruktur und damit nicht so gute planparallele Ausrichtung der Pigmente zur Papierebene unter dem Einfluß der Satinage hin.

Grundsätzlich wurde jedoch mit diesem Versuch der Beweis erbracht, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$ als alleiniges Streichpigment in pigmentierten Streichmassen für Trennrohpapiere mit gutem Erfolg einsetzbar ist.

Beispiel 3

Ein nicht oberflächengeleimtes Trennrohpapier eines Flächengewichts von 62 g/m^2 gemäß Beispiel 2 wurde mit Clay und $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthaltenden Streichmassen gemäß Tabelle 4 beschichtet. Durch die zusätzliche Verwendung eines Gemischs der $\text{Al}(\text{OH})_3$ Typen I und II gemäß Tabelle 1 wurde eine Erhöhung des Wasserrückhaltevermögens der Streichmasse erreicht.

Bei einer Maschinengeschwindigkeit von 600 m/Min. wurden mittels einer Filmpresse einseitig 3 bzw. 5 g/m^2 (fest) der Streichmassen aufgebracht und anschließend die so pigmentgestrichenen Papiere satiniert.

Wie die Ergebnisse in Tabelle 5 belegen, werden durch die Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Streichpigment im Vergleich zu Clay gleiche (Glätte, Mikrorauheit) bzw. sogar bessere (Ölabsorption, Farbdurchschlag, Penetration) Papiereigenschaften erzielt. Lediglich der Strichglanz fällt durch den Clayeinsatz etwas höher aus, was wiederum mit der weniger ausgeprägten Plättchenstruktur der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Pigmente erklärt werden kann. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Streichpigmente auch

allein in Streichmassen eingesetzt und mit Clay-Streichpigmenten vergleichbare Papiereigenschaften erzielen können.

Beispiel 4

Auf einer Papiermaschine mit eingebauter Filmpresse wurden Trennrohpapiere von 60 bis 62 g/m² bei einer Maschinengeschwindigkeit von etwa 550 m/Min. einseitig oberflächengeleimt bzw. pigmentgestrichen. Die Rückseite wurde einheitlich mit einer Stärkelösung beschichtet (etwa 1 g/m² fest). Die Streichmassenrezepturen sind der Tabelle 4 zu entnehmen. Die Oberflächen veredelten Trennrohpapiere wurden gemäß üblicher Praxisbedingungen anschließend auf etwa 12 % vorgefeuchtet und danach einer Satinage in einem 16-Walzen-Superkalander unterworfen.

Im Vergleich zu dem hochsatinierten oberflächengeleimten Trennrohpapier vom Glassine-Typ weisen pigmentgestrichene Papiere bessere Oberflächeneigenschaften auf. Das gilt insbesondere hinsichtlich Glätte, Glanz, Mikrorauheit und Ölabsorption. Auch die Mikroporosität verringert sich durch die Pigmentierung wie die in Tabelle 6 dargestellten Ergebnisse zeigen.

Überraschend zeigt das Al(OH)₃ im Vergleich zu Clay Qualitätsvorteile, wenn optimale Satinagebedingungen vorherrschen. Das gilt insbesondere für den Strichglanz.

Beispiel 5

Die Praxispapiere gemäß Tabelle 6 wurden unter Verwendung eines 5-Walzen-Auftragswerks (bei lösungsmittelfreiem (LF) Siliconsystem) bzw. eines Akkugravur-Walzenauftrags-

werks (bei Siliconemulsion) bei Maschinengeschwindigkeiten von 150 m/Min. beschichtet. Das Clay-gestrichene Papier wurde lediglich in einem Fall (LF I-Siliconsystem) als Referenzmuster eingesetzt. Es lagen bereits genügend statistisch gesicherte Ergebnisse vor, daß mit Clay-gestrichene Trennrohpapiere eine maximal 10 bis 15 %ige Einsparung an Silicon im Vergleich zu klassischen Glassine-Papieren bei vergleichbarer Dehäsivwirkung möglich ist. Der Siliconauftrag wurde dabei zwischen 0,5 und 1,0 g/m² (fest) variiert. Mittels eines Methylenblau-Farbtests wurde die Geschlossenheit der aufgetragenen Siliconfilme bestimmt. Je geringer die Farbmaßzahl ausfällt, um so geschlossener ist der gebildete Siliconfilm und um so höher müßte demnach die Dehäsivwirkung gegen Klebstoffe sein. Die Ergebnisse sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

Bei etwa vergleichbarem Siliconauftrag von 0,8 bis 0,9 g/m² liegen die an pigmentgestrichenen Papieren - mit Ausnahme der emulsionssiliconisierten Papiere - ermittelten Farbmaßzahlen bedeutend niedriger. Ebenso fallen Glanz und Mikrorauheit bei den pigmentgestrichenen Trennrohpapieren signifikant besser aus.

Ein Vergleich der Clay- und Al(OH)₃-gestrichenen Trennrohpapiere bei 0,6 g/m² Siliconauftrag (LF-Siliconsystem I) weist eindeutige Vorteile für Al(OH)₃-Beschichtungen bezüglich Farbmaßzahl aus.

Auf die Problematik der absoluten Siliconauftragsbestimmung mittels der üblicherweise verwendeten Röntgenfluoreszenzmessung bei Clay-gestrichenen Trennrohpapieren sei hier zusätzlich verwiesen.

Während Pigmentstriche von 3 bis 5 g/m² bei Clay-Einsatz ein "Untergrundrauschen" der unsiliconisierten Bahn von

etwa 0,9 bis 1,3 g/m² an Silicium mit Abweichungen bis zu $\pm 0,10$ bis 0,15 g/m² über das Längs- und Querprofil der Papierbahn aufweisen, kann bei Verwendung von Al(OH)₃-Streichpigmenten das "Untergrundrauschen" völlig unterdrückt werden. Dazu ist es nur erforderlich, ein heute immer mehr verwendetes Röhrengerät anstatt eines Isotopengerätes einzusetzen und die Meßbreite (Window) auf 1,65-1,85 keV anstatt der sonst üblichen 1,506-1,978 keV einzuengen.

Damit wird dem Siliconbeschichter die Möglichkeit einer exakten, absoluten Bestimmung des Siliconauftrages und der Auftragsschwankungen und damit einer besseren Voraussage bzw. Kontrolle der Dehäsiveigenschaften der so pigmentgestrichenen und siliconisierten Papiere gegeben.

Bei Clay-gestrichenen Trennrohpapieren muß dagegen die Bestimmung des auf das Papier aufgetragenen Silicons über eine Differenzmessung (Abzug des "Untergrundrauschens") erfolgen, wie auch in unseren Fällen (Tabelle 7 und 8) geschehen.

Eindeutige Vorteile, auch gegenüber dem Clay-gestrichenen Referenzpapier, weisen die erfindungsgemäß mit Al(OH)₃-gestrichenen Trennrohpapiere hinsichtlich der Dehäsiveigenschaften nach Siliconisierung auf, wie Tabelle 8 zu entnehmen ist.

Die Ergebnisse von low speed-Trennkraftmessungen mit Testklebebändern sind nach allgemeiner Erfahrung der Siliconbeschichter aussagekräftiger als high speed-Messungen. Das gilt besonders dann, wenn Differenzierungen zwischen verschiedenen Siliconoberflächen vorgenommen werden sollen.

Bereits bei etwa vergleichbarem Siliconauftrag von 0,8 bis 0,9 g/m² zeigen die erfindungsgemäß mit Al(OH)₃ gestrichenen Papiere deutlich niedrigere Trennwerte, unabhängig vom verwendeten Siliconsystem.

Selbst bei niedrigstem LF-Siliconauftrag von 0,55 g/m² stellen sich Trennkräfte ein, die noch niedriger liegen als die bei Standard-Glassine-Papieren üblichen Siliconauftragsmengen von 0,9 bis 1,0 g/m². Daraus errechnen sich Reduzierungen im Siliconauftrag bei vergleichbarem Trennkraftniveau von mindestens 30 %. Irgendwelche Haftungs- oder Vernetzungsstörungen des Siliconfilms auf mit Al(OH)₃ pigmentgestrichenen Trennrohpapieren wurden nicht festgestellt.

Das Clay-gestrichene Referenzpapier erreicht nicht diese überraschend guten Resultate von Al(OH)₃-Strichen.

Die Einsparungen an Silicon bei Verwendung der erfindungsgemäßen Al(OH)₃ gestrichenen Trennrohpapiere heben bei weitem die höheren Pigmentkosten im Vergleich zu Clay auf.

Dabei sind noch nicht einmal die großen Möglichkeiten zur Bindemittelreduzierung bis zum Erreichen der KPVK in der Al(OH)₃-Pigmentmatrix berücksichtigt worden.

Tabelle 1: GEGENÜBERSTELLUNG AUSGEWÄHLTER STREICHPIGMENTE

Pigment- eigenschaften	Clay-Mischung	Al (OH) ₃		Al (OH) ₃ - Mischung
		I	II	
Feststoffgehalt, %	68,3	65,9	67,5	65,1
pH-Wert	7,4	10,0	9,1	6,9
Brookfield- Viskosität, mPa·s (100 U/min, 20 °C)	390	600	850	93
Korngrößenverteilung (Sedigraph), %				
< 2 µm	81	99	89	93
< 0,2 µm	25	19	4	13
mittlerer Teilchen- durchmesser, µm	0,49	0,47	0,88	0,66
spezifische Oberfläche (DET) m ² /g	15,6	14,4	6,3	8,4
Ölzahl g/100 g	43	36	34	35
Plättchenform	pseudo-hexagonal			

Tabelle 2:

VERGLEICH VON LABORSTREICHMASSEN
MIT UNTERSCHIEDLICHEN PIGMENTEN UND STÄRKEBINDERN
-- Laborversuche --

Bindemittel: 25,5 Teile (fest) Styrol-Butadien-Latex
16,0 Teile (fest) modifizierte Stärken
(A - kationisch, B - anionisch)
2,5 Teile (fest) Carboxymethylcellulose

Eigenschaften der Streichmasse	Clay-Mischung		Al (OH) ₃ II	
	Stärke A	Stärke B	Stärke A	Stärke B
Feststoffgehalt, %	40,3	39,8	40,5	40,2
pH-Wert	7,8	8,3	8,5	8,3
Wasserrückhalte- vermögen				
- unter Druck, g/m ²	93,5	78,5	69,0	43,5
- statisch, s	84	-	3	30
Brookfield-Viskosität, mPa.s (100 U/min, 40 °C)				
sofort	2240	1260	490	840
nach 24 h Lagerung	2480	1900	470	1450
Maße-Viskosität, mPa.s (D = 10 ⁴ . s ⁻¹ , 30 °C)				
sofort	33,77	22,79	17,45	25,10
nach 24 h Lagerung	36,58	56,18	21,39	28,14

Tabelle 3:

VERGLEICH
EINSEITIG PIGMENTGESTRICHENER
TRENNROHPAPIERE
- Laborversuche -

Streichmasse:

Feststoffgehalt 45 %
pH-Wert 8,5
Pigment/Bindemittel-Verhältnis
1:0,44 (fest)

Papiereigenschaften (Rohpapier 62 g/m ²)	Clay-Mischung		Al (OH) ₃ II	
Strichauftrag, g/m ²	ca. 3	ca. 5	ca. 3	ca. 5
Transparenz, %				
unsatiniert	30,4	30,3	28,1	28,4
satiniert	35,8	35,8	34,3	34,9
Mikrorauheit (PPS), µm				
unsatiniert	8,42	8,34	8,31	7,93
satiniert	1,96	1,85	1,87	1,83
Glanz (75 °), %				
satiniert	37,4	44,3	33,3	37,2
SCAN-Porosität, cm ³ /m ² .s				
unsatiniert	1210	113	3210	1000
satiniert	246	27	642	203
Ölabsorption, g/m ²				
unsatiniert	3,26	11,5	10,40	2,73
satiniert	0,79	0,15	2,49	0,75
Penetration, s				
unsatiniert	137	140	141	138
satiniert	119	120	115	118

Tabelle 4: VERGLEICH VON STREICHMASSEN
MIT UNTERSCHIEDLICHEN PIGMENTEN UND STÄRKEBINDERN
Technikumsversuche -

Bindemittel: 25,5 Teile (fest) Styrol-Butadien-Latex
16,0 Teile (fest) modifizierte Stärken
(A - kationisch, B - anionisch)
2,5 Teile (fest) Carboxymethylcellulose

Eigenschaften der Streichmasse	Clay-Mischung Stärke A	Al (OH) ₃ II Stärke B	Al (OH) ₃ -Mischung (I/II = 50/50 %) Stärke B
Feststoffgehalt, % pH-Wert	43,0 8,1	41,9 8,1	43,5 7,7
Brookfield-Viskosität, mPa·s (100 U/min, Spindel 30 °C)	1770	1630	1450
Haake-Viskosität, mPa·s (RV 3, 30 °C)	21,0	20,4	25,8
Wasserrückhaltevermögen, s (Druckpenetration)	nicht meßbar	680	1075

Tabelle 5:

VERGLEICH

EINSEITIG PIGMENTGESTRICHER TRENNROHPAPIERE
UNTER VARIERTEN SATINAGEBEDINGUNGEN
- Technikumsversuche -

Pigment/Dindemittel-Verhältnis 1:0,43

Papiereigenschaften (Rohpapier 62 g/m ²)	Clay-Mischung		Al (OH), I		Al (OH), ₃ -Mischung (I/II = 50/50 %)
	3	5	3	5	
Strichauftrag, g/m ²					
Glätte nach Bekk, s					
TS	280	470	270	410	400
LS	1210	1740	1330	1310	1470
Mikrorauheit (PPS), µm					
US	8,8	8,3	8,5	8,5	8,5
TS		2,6	3,1	2,7	2,7
LS	2,1	1,9	2,0	2,0	1,9
Glanz (75 °), %					
TS	7	12	6	9	7
LS	13	18	13	14	14
Ölabsorption, g/m ²					
US	4,9	1,2	3,2	1,4	1,4
TS	1,6	0,4	1,5	0,6	0,7
LS	0,8	0,3	0,7	0,4	0,4
Farbdurchschlag (LII)					
Note 1 - ohne	6	2	5	3	2
Note 6 - stark					
Penetration, s					
TS	8	20	18	35	34
LS	11	19	19	47	42

Satinage: US - unsatinierter TS - Technikumsatinnage LS - Laborsatinage
(10-Walzen-Superkal., 6 % Vorfeuchte, 220 kN/m, 90 °C, 400 m/min)
(2-Walzen-Kalander), 7 % Vorfeuchte, 100 °C

Tabelle 6:

VERGLEICH
EINSEITIG OBERFLÄCHENVEREDELTER TRENNROHPAPIERE
(SATINIERT)

- Praxisversuche -

Satinage: 16-Walzen-Superkalander, Vorfeuchtung ca. 12 %
340 kN/m, 140 °C, 410 m/min

Papiereigenschaften	oberflächengeleimt (Standard) Glassine-Typ	pigmentgestrichen Pigment/Bindemittel-Verhältnis 1:0,44 (fest)	
		Clay-Mischung	Al(OH) ₃ -Mischung (I/II = 50/50 %)
flächenbezogene Masse, g/m ²	62	62	60
Strichauftrag, g/m ² (Oberseite)	ca. 1	ca. 6	ca. 6
Rohdichte, g/cm ³	1,11	1,13	1,15
Transparenz, %	45	45	45
Glätte nach Bekk, s			
OS	1300	2500	2500
SS	500	600	400.
Glanz (75 °), %	45,8	52,0	55,3
Mikrorauheit (PPS), µm	1,9	1,7	1,6
SCAN-Porosität, cm ³ /m ² .s	60	20	30
Ölabsorption, g/m ² (OS)	1,0	0,4	0,4

OS - Oberseite

SS - Siebseite

Tabelle 7: VERGLEICH SILICONISierter TRENNPAPIERE

Papier (62 g/m ²)	Silicon- system	Silicon- auftrag g/m ²	Glanz (75°) %	Mikro- rauheit (PPS) µm	Farbmaßzahl ΔY (Methylenblau, 60 s)
A (Standard)	Emulsion	0,96	24,0	2,14	10,5
B	(11,6 %ig)	0,89 0,73	37,1 35,1	1,55 1,66	13,8 15,4
A (Standard)	LF I	0,80	38,7	1,71	12,0
B		0,91 0,69 0,55	51,1 47,3 43,8	1,35 1,38 1,74	2,1 2,6 4,1
C		0,60	40,5	1,40	11,9
A (Standard)		0,82	39,3	1,90	22,2
	LF II	0,94 0,63 0,55	51,2 44,9 42,0	1,52 1,68 1,76	1,7 4,0 4,5

A - Glassine-Typ B - pigmentgestrichen mit Al(OH)₃-Mischung (I/II = 50/50 %)

C - pigmentgestrichen mit Clay-Mischung

B,C - Pigment/Bindemittel-Verhältnis 1:0,44 (fest),
Strichauftrag ca. 6 g/m²

Tabelle 8: VERGLEICH SILICONISierter TRENNROHPAPIERE

Papier (62 g/m ²)	Silicon- system	Silicon- auftrag g/m ²	Trennkraft (low speed)		
			TESA 4154 CN/4 cm	TESA A 7475 CN/2 cm	TESA K 7476 CN/2 cm
A (Standard)	Emulsion I (11,6 %ig)	0,96	10	16	35
B		0,89 0,73	7 7	17 15	24 26
A (Standard)		0,80	5	22	18
B	LF I	0,91 0,69 0,55	4 5 5	10 11 15	11 13 16
C		0,60	9	18	56
A (Standard)		0,82	6	15	27
B	LF II	0,94 0,63 0,55	4 5 6	8 12 13	16 19 22

A - Glassine-Typ

B - pigmentgestrichen mit Al (OH)₃-Mischung (I/II = 50/50 %)

C - pigmentgestrichen mit Clay-Mischung

B,C - Pigment (Bindemittel-Verhältnis 1:0,44 (fest), Strichauftrag ca. 6 g/m²)

Patentansprüche

1. Trennrohrpapier für die Beschichtung mit einem dehäsiven Siliconauftrag, bei dem ein Bindemittel enthaltender Pigmentstrich auf dem Papier ausgebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Pigmentstrich Aluminiumhydroxid als einziges Pigment oder ein Pigmentgemisch mit Aluminiumhydroxid als Hauptbestandteil enthält.
2. Trennrohrpapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumhydroxide unterschiedlicher Korngrößenverteilung im Pigmentstrich enthalten sind.
3. Trennrohrpapier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel alle in der Papierstreicherei üblichen wasserlöslichen Polymere wie Stärkederivate, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohole und wäßrige Polymerdispersionen auf der Basis von Acrylsäure, Acrylsäureestern, Acrylnitril, Vinylacetat, Butadien und Styrol allein oder in Gemischen eingesetzt werden.
4. Trennrohrpapier nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel oder Bindemittelgemisch in einem Pigment/Bindemittel-Verhältnis von 1:0,30 bis 1:2,0 (fest gerechnet) vorliegt.
5. Trennrohrpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Pigmentstrich in einer Stärke von 3 bis 10 g/m² auf dem Papier ausgebildet ist.

6. Trennrohrpapier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Pigmentstrich auf einem oberflächengeleimten Papier ausgebildet ist.

7. Trennrohrpapier nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Pigmentstrich beidseitig aufgebracht ist.

8. Trennpapier mit einem dehäsiven Siliconauftrag, dadurch gekennzeichnet, daß der Siliconauftrag auf einem Trennrohrpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 7 ausgebildet ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/01319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D21H27/00 C09J7/04 D21H19/82 //D21H19:38,D21H19:32

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 C09J

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.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9442 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 94-338498 XP002005144 & JP,A,06 264 038 (OJI PAPER CO) , 20 September 1994 see abstract	1,3,4,8
A	--- EP,A,0 307 578 (BEIERSDORF AG) 22 March 1989 see the whole document	1-8
A	--- EP,A,0 315 297 (ACUMETER LAB) 10 May 1989 see the whole document -----	1-8

☐

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

10 June 1996

Date of mailing of the international search report

25.06.96

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

Songy, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/01319

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0307578	22-03-89	DE-A- 3727078 JP-A- 1090279	23-02-89 06-04-89
EP-A-0315297	10-05-89	US-A- 4867828 AU-B- 2215688 CA-A- 1336419 JP-A- 1156593 US-A- 5023138	19-09-89 04-05-89 25-07-95 20-06-89 11-06-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: des Aktenzeichen

PCT/EP 96/01319

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 D21H27/00 C09J7/04 D21H19/82 //D21H19:38,D21H19:32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D21H C09J

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.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9442 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 94-338498 XP002005144 & JP,A,06 264 038 (OJI PAPER CO) , 20.September 1994 siehe Zusammenfassung ---	1,3,4,8
A	EP,A,0 307 578 (BEIERSDORF AG) 22.März 1989 siehe das ganze Dokument ---	1-8
A	EP,A,0 315 297 (ACUMETER LAB) 10.Mai 1989 siehe das ganze Dokument -----	1-8

☐ 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

10.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25.06.96

Name und Postanschrift der Internationale 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

Songy, 0

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0307578	22-03-89	DE-A- 3727078 JP-A- 1090279	23-02-89 06-04-89
-----	-----	-----	-----
EP-A-0315297	10-05-89	US-A- 4867828 AU-B- 2215688 CA-A- 1336419 JP-A- 1156593 US-A- 5023138	19-09-89 04-05-89 25-07-95 20-06-89 11-06-91
-----	-----	-----	-----