

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90102772.2**

51 Int. Cl.⁵: **D21H 17/45**

22 Anmeldetag: **13.02.90**

30 Priorität: **18.02.89 DE 3905049**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Chemische Fabrik Stockhausen
GmbH
Bäckerpfad 25
D-4150 Krefeld(DE)**

72 Erfinder: **Hartan, Hans-Georg, Dr.-Dipl.-Chem.
Vogelsang 71
D-4178 Kevelaer 4(DE)
Erfinder: Landscheidt, Alfons, Dr.-Dipl.-Chem.
Lefarthstrasse 11
D-4150 Krefeld(DE)**

74 Vertreter: **Klöpsch, Gerald, Dr.-Ing.
An Gross St. Martin 6
D-5000 Köln 1(DE)**

54 **Verfahren zur Störstofffixierung bei der Papierherstellung.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Störstofffixierung bei der Papierherstellung bei dem als Mittel zur Störstofffixierung aus kationischen Gruppen bestehende Polymerisate aus 50 bis 100 Gew.-% quaterniertem Dimethylaminopropylacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid und 0 bis 50 Gew.-% Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure verwendet werden, die eine Grenzviskosität von kleiner als 150 ml/g haben. Das Fixiermittel wird dem Stofflauf und/oder dem Kreislaufwasser in Mengen von bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des hergestellten Papiers zugegeben.

EP 0 384 268 A1

Verfahren zur Störstoffixierung bei der Papierherstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Störstoffixierung bei der Papierherstellung.

In den letzten Jahrzehnten ist es der Papierindustrie gelungen, durch Einengen und Schließen von Wasserkreisläufen in der Papierfabrikation den spezifischen Frischwasserverbrauch und die spezifische Abwassermenge drastisch zu verringern. Gründe für die Kreislaufeinengung sind zum einen die Vermeidung von Stoffverlusten mit dem Abwasser, zum anderen die behördlichen Auflagen bezüglich Zusammensetzung und Menge des abgeleiteten Abwassers nach dem Abwasserabgabengesetz.

Aus dieser Einengung der Wassermengen haben sich eine Reihe von neuen Problemen ergeben. Durch den vergrößerten Anteil an Kreislaufwasser erhöht sich die Temperatur des Papierstoffsystems zum Teil erheblich. Daraus kann eine verstärkte Schleimbildung resultieren. Höhere Elektrolytkonzentrationen im Prozeßwasser führen zu einer schnelleren Korrosion. Durch anaerobe Zonen im Wasserkreislauf kann es zur Bildung von Geruchsproblemen kommen.

Das schwerwiegendste Problem im Zusammenhang mit der Kreislaufeinengung ist jedoch die Anreicherung organischer Stoffe im Kreislaufwasser, den sogenannten Störstoffen. Nach Auhorn, "Wochenblatt für Papierfabrikation 112, 37-48 (1984)" sind Störstoffe gelöste oder kolloidal gelöste anionische Oligomere oder Polymere und nichtionogene Hydrokolloide. Sie entstehen bei der Erzeugung und Verarbeitung von Zellstoff, Holzstoff und Altpapier als Lignane oder aus den Hemicellulosen stammende Poly- bzw. Oligosaccharide. Andere Störstoffe haben ihren Ursprung in den bei der Papierherstellung eingesetzten anionischen Hilfsmitteln.

Die Konzentration dieser wasserlöslichen Substanzen steigt mit zunehmender Einengung der Wasserkreisläufe stark an. Besonders hoch ist das Kreislaufwasser der Papiermaschine mit diesen Störstoffen belastet, wenn holzhaltiges Papier hergestellt wird.

Die Störstoffe beeinträchtigen die Produktion von Papier in vielerlei Hinsicht. Sie beeinflussen die Stoffmahlung durch geringere Faserquellung und verzögerte Mahlentwicklung, führen zu verstärkten Ablagerungen im Kreislaufsystem und im Stoffauflauf einer Papiermaschine.

Weiterhin sind eine Verschlechterung der Retention, der Entwässerung, der Blattbildung sowie der Papierfestigkeit zu beachten. Die Wirksamkeit praktisch aller chemischen Hilfsmittel wird durch die Störstoffe berührt. Genannt seien Retentions- und Entwässerungshilfsmittel, Naß- und Trockenfestmittel, Leimungsmittel, Entschäumer, Bleichchemikalien und Farbstoffe. Die Störstoffkonzentration kann zum begrenzenden Faktor für die Kreislaufeinengung werden.

Durch den früher üblichen Zusatz von Aluminiumsulfat konnten diese Probleme weitgehend verhindert werden. Das starke Adsorptionsvermögen der intermediären Al-Komplexe bewirkt eine Entlastung des Kreislaufwassers von anorganischen und organischen Ballaststoffen. Bei der heute üblichen neutralen Fahrweise stellt sich daher das Problem, daß Aluminiumsulfat als Fällungs- und Fixiermittel nicht verwendet werden kann. Dies ergibt sich auch aus dem steigenden Einsatz von Calciumcarbonat als Streich- und Füllpigment aus wirtschaftlichen und qualitativen Überlegungen.

Durch die verstärkte Verwendung von Calciumcarbonat haben aber auch die Produktionsprobleme bei der Verarbeitung der calciumcarbonathaltigen Streichausschüsse und des Altpapiers im sauren pH-Bereich erheblich zugenommen. Es stellte sich also das Problem, die Störstoffe aus dem Kreislaufwasser, unter Minimierung des sonst üblichen Aluminiumsulfats, der Papierfabriken zu entfernen.

Erste Ansätze zur Lösung dieses Problems sind bereits bekannt. So wird nach Arheilger und von Medvey, "Wochenblatt für Papierfabrikation 114, 958-961 (1986)", stark holzhaltiges, gestrichenes Papier unter Einsatz von Calciumcarbonat ohne Zusatz von Alaun hergestellt. Dies gelang durch Zugabe von Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PolyDadmac) in das Kreislaufwasser. Dennoch scheint das PolyDadmac nicht alle positiven Eigenschaften des Alauns zu besitzen. Unter anderem traten enorme Schwierigkeiten mit der Schleimbekämpfung auf, die erst durch Einsatz anderer Mittel behoben wurden.

Weiterhin wurden im Gegensatz zu Alaun von PolyDadmac auch chromophore Substanzen so gut fixiert, daß die Fixiermittelzugabe im betrieblichen Einsatz einen Weißabfall von ca. 1,5 Weißpunkten hervorrief, die eine signifikante Erhöhung der Bleichmittelkosten bewirkte.

Es bleibt also weiterhin das Problem, Ersatzstoffe für das Aluminiumsulfat zur Störstoffeliminierung zu finden, die keine negativen Begleiterscheinungen zeigen.

In der DE-OS 36 20 065 wird ein anderer Weg beschritten: Es werden dort spezielle Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel, und zwar hochmolekulare, wasserlösliche Polymerisate von N-Vinylamiden eingesetzt, die ihre Wirksamkeit erst in Gegenwart von Störstoffen, die als Begleitsubstanzen phenolische Gruppen enthaltende Oligomere und/oder Polymere aus den Inhaltsstoffen des Holzes enthalten, entfalten. Diese speziellen N-Vinylamid-Polymerisate sind somit gegen die bei der Papierherstellung in eingengter

oder geschlossenen Wasserkreisläufen immer vorhandenen Störstoffe unempfindlich.

Nachteilig ist bei dieser Methode, daß eine Störstofffixierung nicht stattfindet, insbesondere aber auch die üblichen bekannten in der Papierindustrie verwendeten Flockungs-, Entwässerungs- und Retentionsmittel auf Basis von kationischen Polymeren nicht eingesetzt werden können.

5 Aufgabe der Erfindung ist es daher, auf einfache und wirksame Weise die Störstoffe zu fixieren, ohne daß hierbei auf Aluminiumsulfat zurückgegriffen werden muß und wobei die an sich bekannten und bewährten Hilfsmittel auf der Basis kationischer Polymerisate als Entwässerungshilfsmittel, Retentionsmittel und Flockungsmittel ohne Beeinträchtigung ihrer Wirkung weiterhin verwendet werden können.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den Einsatz von Polymerisaten (Homo- und/oder Copolymerisaten) auf Basis von quaternierten Dimethylaminopropyl(meth-)acrylamid gelöst, die dem Stoffauflauf und/oder dem Kreislaufwasser zugegeben werden, wobei diese Polymerisate eine Grenzviskosität von weniger als 150 ml/g gemessen in 10 Gew.-% Natriumchloridlösung haben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisate bestehen vorteilhaft aus 50 bis 100 Gew.-% quaterniertem Dimethylaminopropyl(meth-)acrylamid und 0 bis 50 Gew.-% Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, 15 Acrylamidomethylpropansulfonsäure oder aus Gemischen der genannten kationischen und anionischen Monomeren.

Das Dimethylaminopropyl(meth-)acrylamid ist mit den üblichen bekannten quaternierenden Agenzien quaterniert, z.B. Dimethylsulfat, Dimethylcarbonat, Benzylchlorid, Methylchlorid oder Ethylbromid.

20 Die Polymerisate werden in einer Menge von 0,05 bis zu 1 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des hergestellten Papiers, und zwar zusätzlich zu dem üblichen Hilfsmittel eingesetzt, in dem sie dem Stoffauflauf und/oder dem Kreislaufwasser zugesetzt werden. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße als Fixiermittel eingesetzte Polymerisat in einer Menge von 0,2 bis 0,8, bezogen auf das Trockengewicht des hergestellten Papiers eingesetzt.

Vorteilhaft kann die Gesamtmenge des zur Störstofffixierung zugesetzten Polymerisats auf verschiedene 25 Zugabestellen verteilt werden.

Überraschenderweise wird durch die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerisate erreicht, daß

a) die im Fabrikationswasser enthaltenen Störstoffe an der Papierfaser fixiert werden und
b) der Weißegrad des so produzierten Papiers durch die Störstoffadsorption dennoch nicht beeinträchtigt wird.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten als Fixiermittel dienenden Polymerisate werden bevorzugt in neutraler Fahrweise ohne Zusatz von Aluminiumsulfat eingesetzt. Es ist jedoch auch durchaus möglich, diese Produkte in Kombination mit Aluminiumsulfat nach der pseudoneutralen Fahrweise einzusetzen.

Besonders vorteilhaft wirken sich die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate bei solchen Papierherstellungsverfahren aus, bei denen der Wasserkreislauf zu mehr als 90 % geschlossen ist.

35 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Wenn nachfolgend nicht anders definiert, sind Teile stets Gewichtsteile.

40 A) Herstellung der Polymerisate

Polymerisat 1:

250 Teile Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid werden in 750 Teilen Wasser gelöst. Es wird ein 45 pH von 5,0 eingestellt. Unter Einleiten von Stickstoffgas wird auf 75 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 0,6 Teilen Kaliumperoxodisulfat setzt die Polymerisation ein.

Innerhalb von 5 Minuten ist die Endtemperatur von 90 °C erreicht. Das Produkt hat nach dem Abkühlen eine Viskosität von 1050 mPa.s, die Grenzviskosität beträgt 120 ml/g.

50 Polymerisat 2:

Nacheinander werden 180 Teile Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und 180 Teile Acrylamidomethylpropansulfonsäure in 568 Teilen Wasser gelöst. Mit 72 Teilen 45 %iger Natronlauge wird ein pH von 55 5,0 eingestellt.

Unter Einleiten von Stickstoffgas wird auf 75 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 0,6 Teilen Kaliumperoxodisulfat setzt die Polymerisation ein. Innerhalb von 10 Minuten ist die Endtemperatur von 92 °C erreicht. Das Produkt hat nach dem Abkühlen eine Viskosität von 860 mPa.s, die Grenzviskosität beträgt 75 ml/g.

Polymerisat 3:

200 Teile Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid werden in 709 Teilen Wasser gelöst. Nach Zugabe von 50 Teilen Acrylsäure wird mit 41 Teilen 45 %iger Natronlauge ein pH von 5,0 eingestellt. Unter Einleiten von Stickstoffgas wird auf 75 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 0,4 Teilen Kaliumperoxodisulfat setzt die Polymerisation ein. Innerhalb von 7 Minuten ist die Endtemperatur von 94 °C erreicht. Das Produkt hat nach dem Abkühlen eine Viskosität von 750 mPa.s, die Grenzviskosität beträgt 98 ml/g.

Polymerisat 4:

210 Teile Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid werden in 638 Teilen Wasser gelöst. Nach Zugabe von 90 Teilen Methacrylsäure wird mit 62 Teilen 45%iger Natronlauge ein pH von 5,0 eingestellt. Unter Einleiten von Stickstoffgas wird auf 75 °C aufgeheizt. Nach Zugabe von 0,8 Teilen Kaliumperoxodisulfat setzt die Polymerisation ein. Innerhalb von 15 Minuten ist die Endtemperatur von 91 °C erreicht. Das Produkt hat nach dem Abkühlen eine Viskosität von 890 mPa.s, die Grenzviskosität beträgt 105 ml/g.

Polymerisat 5:

Nacheinander werden 210 Teile Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid und 30 Teile Acrylamidomethylpropansulfonsäure in 646 Teilen Wasser gelöst. Nach Zugabe von 60 Teilen Acrylsäure wird mit 54 Teilen 45 %iger Natronlauge ein pH von 5,0 eingestellt. Nach Zugabe von 0,8 Teilen Kaliumperoxodisulfat setzt die Polymerisation ein. Innerhalb von 12 Minuten ist die Endtemperatur von 94 °C erreicht. Das Produkt hat nach dem Abkühlen eine Viskosität von 740 mPa.s, die Grenzviskosität beträgt 88 ml/g.

Bei den anwendungstechnischen Prüfungen wurde als Vergleichspolymerisat ein Polydimethyldiallylammoniumchlorid mit einer Grenzviskosität von 95 ml/g eingesetzt.

B) Anwendungstechnische Prüfungen:

Zum Nachweis der Störstofffixierung sind folgende Methoden üblich:

1. Die Wirkung von kationischen Entwässerungs- und Retentionsmitteln wird durch die anionischen Störstoffe herabgesetzt. Nach Zugabe der Fixierstoffe wird die Entwässerungs- bzw. Retentionswirkung verbessert und quantitativ erfaßt.

2. Der beim Papier erreichte Weisegrad wird nach DIN 53145 gemessen. Durch die Fixierung bestimmter Störsubstanzen und Chromophore an den Papierfasern wird eine Reduzierung der Weisse des Papiers verursacht.

Der Weisegrad ist naturgemäß ohne Fixiermittel am größten und wird durch die erfindungsgemäßen Fixiermittel wesentlich weniger verringert als durch die Vergleichssubstanzen.

1. Papierstoffentwässerung, Schopper-Riegler-Methode

Die verwendete Apparatur ist beschrieben in "Zellstoff Papier, 5. Auflage, VEB Fachbuchverlag Leipzig, S. 387-388" und wurde so modifiziert, daß beide Auslaufstutzen zusammen in ein gemeinsames Auffanggefäß entleeren. Dadurch wird erreicht, daß nicht mehr der Mahlgrad, sondern ausschließlich die Stoffentwässerung ermittelt wird.

Verwendet wurde ein Altpapierstoff mit einer Feststoffkonzentration von 4 %. 3 g atro Stoff werden mit Leitungswasser 20 ° dH auf 300 ml Volumen verdünnt. Das Fixiermittel wird auf 300 ml Volumen verdünnt und der Stoffsuspension zugegeben. Die Suspension wird dreimal umgeschüttet. Anschließend wird das Entwässerungshilfsmittel auf 400 ml verdünnt und der Suspension zugegeben. Dieses System wird dann einmal umgeschüttet und in der Schopper-Riegler-Apparatur entwässert.

Es wird die Zeit für 700 ml Filtrat bestimmt.

Beim Blindwert wird die Entwässerung ohne Fixiermittel und Entwässerungshilfsmittel durchgeführt, beim Nullwert ohne Fixiermittel, aber mit Entwässerungshilfsmittel.

Als Entwässerungshilfsmittel wird ein 25 % kationisches Polyacrylamid eingesetzt.

Entwässerungsversuche Schopper-Riegler					
(Zeit in Sekunden für 700 ml Filtrat)					
		Entwässerungshilfsmittel (%)			
		0,00	0,01	0,02	0,03
Blindwert :		255			
Nullwert :			121	83	67
Fixiermittel 1:	0,3 %		89	71	59
" 1:	0,6 %		78	65	54
Fixiermittel 2:	0,3 %		96	76	63
" 2:	0,6 %		86	69	57
Fixiermittel 3:	0,3 %		93	74	62
" 3:	0,6 %		82	64	57
Fixiermittel 4:	0,3 %		92	71	61
" 4:	0,6 %		82	65	55
Fixiermittel 5:	0,3 %		94	74	63
" 5:	0,6 %		83	66	56
Vergleich :	0,3 %		115	81	65
" :	0,6 %		105	76	61

2. Bestimmung der Retention (Britt-Jar-Test)

Die für die Bestimmung der Retention verwendete Apparatur ist beschrieben in "New methods for monitoring retention", Tappi Februar 1976, Vol. 59, No. 2, KW. Britt und J. E. Unbehend. 2,5 g atro Stoff (90 % Holzschliff und 48° S.R., 10 % Kreide als 71 %ige Slurry mit 60 % kleiner 2µm Teilchengröße) werden mit Leitungswasser 20° dH auf 400 ml Volumen verdünnt. Nach Zugabe des Fixiermittels wird die Suspension 10 x umgeschüttet. Anschließend wird das Retentionshilfsmittel als 0,01 %ige Lösung zugegeben und die Suspension dreimal umgeschüttet. Nach Verdünnung mit Wasser auf 500 ml wird die Suspension in den Britt-Jar-Tester gegeben und bei einer Drehzahl von 800 UpM 15 Sekunden gerührt. Danach wird unter weiterem Rühren das Auslaufventil 30 Sekunden geöffnet und das Filtrat aufgefangen. Nach dem Filtrieren des Filtrats über eine Nutsche mit Schwarzbandfilter wird der nicht retendierte Feinstoff durch Trocknen bestimmt. Die Retention wird angegeben als Prozentanteil des nicht retendierten Feinstoffes am gesamten Feinstoff.

5

10

15

20

25

Britt-Jar-Test				
(Retention in %)				
		Entwässerungshilfsmittel (%)		
		0,00	0,02	0,03
Blindwert :		48,9		
Nullwert :			57,1	61,6
Fixiermittel 1:	0,3 %		66,5	71,3
" 1:	0,6 %		69,8	75,4
Fixiermittel 2:	0,3 %		64,6	70,8
" 2:	0,6 %		68,4	75,1
Fixiermittel 3:	0,3 %		64,3	70,1
" 3:	0,6 %		68,9	74,3
Fixiermittel 4:	0,3 %		65,2	69,9
" 4:	0,6 %		69,2	74,8
Fixiermittel 5:	0,3 %		64,8	69,3
" 5:	0,6 %		68,2	73,9
Vergleich :	0,3 %		58,3	62,7
" :	0,6 %		63,9	67,3

3. Bestimmung des Weissgrads

30

a) Blattbildung

Der Altpapierstoff mit einer Feststoffkonzentration von 4 % wird in einer Menge von 2,5 g atro auf 500 ml Volumen mit Leitungswasser verdünnt. Das Fixiermittel wird in einer Menge von 0,4 %, bezogen auf atro Stoff als 0,5 %ige Lösung zugegeben und 30 Sekunden mit dem Magnetrührer bei 500 UPM gerührt. Danach wird das Entwässerungshilfsmittel, ein 25 % kationisches Polyacrylamid, in einer Menge von 0,03 % als 0,01 %ige Lösung zugegeben und weitere 30 Sekunden gerührt. In den Blattbildner werden 4 Liter Leitungswasser vorgelegt und durch Einblasen von Luft zum Sprudeln gebracht. Nun wird die Stoffsuspension zugegeben und nach erfolgter Durchmischung abgesaugt.

Der Deckkarton wird über das gebildete Blatt gelegt und das Blatt vom Sieb abgezogen. Anschließend wird 10 Minuten im Vakuumtrockner, anschließend 5 Minuten im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet. Der Nullwert wird ohne Fixiermittel erhalten.

45

b) Weissmessung

In Anlehnung an DIN 53145 wird von den hergestellten Blättern der Weissgrad bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Elrepho-Gerät der Fa. Zeiss durchgeführt, verwendet wurde das Filter Nr. 7, mit Kalibrierung gegen MgO.

55

Weissgradmessung	
	Weisse (in %)
Nullwert	65,9
Fixiermittel 1	62,8
Fixiermittel 2	63,2
Fixiermittel 3	62,7
Fixiermittel 4	61,3
Fixiermittel 5	61,9
Vergleich	57,3

Ansprüche

1. Verfahren zur Störstoffixierung bei der Papierherstellung durch Zusatz von Fixiermitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Fixiermittel Polymerisate eingesetzt werden, die aus
 - a) 50 bis 100 Gew.-% quaterniertem Dimethylaminopropylacrylamid oder Dimethylaminopropylmethacrylamid und
 - b) 0 bis 50 Gew.-% Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure oder aus Gemischen dieser Monomeren bestehen,
 wobei diese Polymerisate eine Grenzviskosität von kleiner als 150 ml/g aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate in einer Menge von 0,05 bis 1, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des hergestellten Papiers eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternierte Dimethylaminopropyl(meth-)acrylamid mit Dimethylsulfat, Methylchlorid, Ethylbromid, Dimethylcarbonat oder Benzylchlorid quaterniert worden ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge des zugesetzten Polymerisats auf verschiedene Zugabestellen verteilt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate in Verbindung mit üblichen kationischen Papierhilfsmitteln eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate ohne Zusatz von Aluminiumsulfat eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate in Kombination mit Aluminiumsulfat eingesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisate bei solchen Verfahren der Papierherstellung eingesetzt werden, bei denen der Wasserkreislauf zu mehr als 90 % geschlossen ist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 360 715 (ROHM & HAAS) * Patentansprüche; Beispiele; Seite 5, Zeilen 16-37 * ---	1	D 21 H 17/45
Y	EP-A-0 228 637 (STOCKHAUSEN) * Patentansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 H 17/45 D 21 H 21/02
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15-05-1990	
		Prüfer FOUQUIER J.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	