



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 438 755 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90125089.4**

(51) Int. Cl.⁵: **D21H 17/34**

(22) Anmeldetag: **21.12.90**

(30) Priorität: **25.01.90 DE 4002065**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.91 Patentblatt 91/31

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE DK ES FR GB IT LI SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Freudenberg, Enrique, Dr.**
Bayernstrasse 4
W-6707 Schiffenstadt(DE)

Erfinder: **Linhart, Friedrich, Dr.**
Richard-Kuhn-Strasse 37
W-6900 Heidelberg(DE)

Erfinder: **Tresch, Rainer**
Nibelungenweg 5
W-6701 Maxdorf(DE)

Erfinder: **Hartmann, Heinrich, Dr.**
Weinheimer Strasse 46
W-6703 Limburgerhof(DE)

Erfinder: **Denzinger, Walter**
Wormser Landstrasse 65
W-6720 Speyer(DE)

Erfinder: **Kroener, Michael, Dr.**
Eislebener Weg 8
W-6800 Mannheim 31(DE)

Erfinder: **Sendhoff, Norbert, Dr.**
Auf der Wart 16
W-6718 Grünstadt(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen.

(57) Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen durch Entwässern in Gegenwart von Polymerisaten, die als charakteristische Bestandteile Einheiten der Formeln



mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{C}_1\text{- bis C}_3\text{-Alkyl}$, einpolymerisiert enthalten und K-Werte von mindestens 130 aufweisen, wobei die Polymerisate weniger als 10 mol.-% an Einheiten der Formel II enthalten.

EP 0 438 755 A1

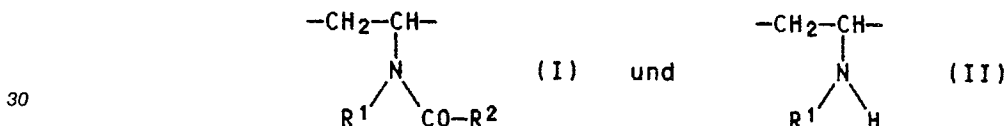
VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PAPIER, PAPPE UND KARTON AUS STÖRSTOFFE ENTHALTENDEN PAPIERSTOFFEN

Aus der US-PS 4 421 602 sind hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid bekannt, die 90 bis 10 mol.-% Vinylamin-Einheiten und 10 bis 90 mol.-% N-Vinylformamid-Einheiten enthalten. Die hydrolysierten Polyvinylformamide werden als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Aufgrund der Vinylamin-Einheiten besitzen die Polymerisate in wäßriger Lösung eine positive Ladung. Sie werden daher von den negativ geladenen Oberflächen der festen Partikeln im Papierstoff adsorbiert und erleichtern so die Bindung der ursprünglich negativ geladenen Teilchen aneinander. Als Folge davon beobachtet man eine erhöhte Entwässerungsgeschwindigkeit und eine verbesserte Retention. Die Wirksamkeit der kationischen Produkte wird bekanntlich durch die Anwesenheit von Störstoffen im Papierstoff deutlich negativ beeinflusst. Unter Störstoffen werden oligomere oder polymere Substanzen mit anionischem Ladungscharakter verstanden, die bei der Herstellung von Papier die Entwässerungsgeschwindigkeit und die Retention verschlechtern. Derartige Störstoffe reichern sich in den Wasserkreisläufen von Papiermaschinen zunehmend an, weil das gebrauchte Wasser in verstärktem Maße wieder zurückgeführt wird.

Aus der EP-A 0 249 891 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton bekannt, bei dem man Störstoffe enthaltende Papierstoffe in Gegenwart von nichtionischen Polymeren, wie Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder des N-Vinylpyrrolidons, entwässert. Die genannten Polymerisate wirken dabei als Retentionsmittel und Entwässerungshilfsmittel. Ihre Wirksamkeit wird beträchtlich erhöht, wenn bei der Entwässerung noch zusätzlich nichtionische Kondensationsprodukte, z.B. Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd vom Resol- und Novolak-Typ anwesend sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel für den Papierherstellungsprozeß zur Verfügung zu stellen, die in störstoffhaltigen Papierstoffen eine bessere Wirksamkeit als die oben beschriebenen Polymeren aufweisen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen durch Entwässern in Gegenwart von Polymerisaten, die als charakteristische Bestandteile Einheiten der Formeln



in denen $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ und/oder C_1 - bis C_3 -Alkyl bedeuten, einpolymerisiert enthalten und die K-Werte von mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.%) aufweisen, wenn solche Polymerisate eingesetzt werden, in denen der Gehalt an Einheiten der Formel II weniger als 10 mol.-% beträgt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein störstoffhaltiger Papierstoff entwässert, für dessen Herstellung sämtliche Faserqualitäten entweder allein oder in Mischung untereinander in Betracht kommen. Den Faserstoffen können in üblichen Mengen anorganische Füllstoffe, wie beispielsweise Clay, Kreide, Gips oder Titandioxid sowie Mischungen dieser Füllstoffe zugefügt werden. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis Wasser verwendet, das zumindest teilweise oder vollständig von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei um geklärtes oder ungeklärtes Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält mehr oder weniger große Mengen an sogenannten Störstoffen, die - wie erwähnt - die Wirksamkeit der bisher gebräuchlichen kationischen Retentions- und Entwässerungshilfsmittel stark beeinträchtigen. Derartige Effekte sind beispielsweise in der technischen Literatur beschrieben, vgl. Tappi-Journal, Band 70, Heft 10, 79 (1987). Der Gehalt des Papierstoffs an solchen Störstoffen kann beispielsweise mit dem Summenparameter "Chemischer Sauerstoffbedarf" (CSB-Wert) charakterisiert werden. Mit diesem Summenparameter werden jedoch auch nichtionische oder niedrigmolekulare Substanzen erfaßt, die die Entwässerung oder Retention nicht unmittelbar stören, die aber beispielsweise als Abbauprodukte von Holzinhaltsstoffen immer als Begleitsubstanzen von Störstoffen auftreten. Die CSB-Werte der erfindungsgemäß zu entwässernden störstoffhaltigen Papierstoffe betragen 300 bis 30 000, vorzugsweise 1 000 bis 20 000 mg Sauerstoff/kg der wäßrigen Phase des störstoffhaltigen Papierstoffs.

Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen, die Störstoffe enthalten, sind beispielsweise Holzstoffe, unge-

bleichte Zellstoffe, Altpapierstoffe sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoffen gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeutezellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Bei ungebleichten Zellstoffen kommt vor allem der ungebleichte Kraftzellstoff, aber auch ungebleichter Sulfitzellstoff in Betracht. Bezüglich Altpapier sind sämtliche Qualitäten geeignet, sowohl sortiert als auch unsortiert.
 5 Besonders geeignet sind deinkte Altpapierstoffe. Verwendbare Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf.

In der technischen Literatur sind Störstoffe, die die Retention und Entwässerung bei der Papierherstellung beeinträchtigen, beispielhaft angegeben, z.B. in der bereits oben zitierten Literaturstelle, Tappi-Journal,
 10 Band 70, Heft 10, 79 (1987) und Wochenblatt für Papierfabrikation, Heft 13, 493 (1979). Danach sind folgende Verbindungen als Störstoffe anzusehen: Natriumsilikat, das aus dem Deinking und der Peroxidbleiche von Altpapierstoffen stammt, Polyphosphate und Polyacrylate aus Füllstoffdispersionen, die bei der Papierherstellung eingesetzt werden, Huminsäuren aus Rohwässern, Carboxymethylcellulose aus Altpapier oder gestrichenem Ausschuß, anionische Stärken aus Altpapier oder gestrichenem Ausschuß, Ligninderivate
 15 aus Sulfatzellstoff, Holzschliff, TMP- oder CTMP-Stoffen, Hemizellulosen und deren Abbauprodukte aus Holzschliff, TMP- oder CTMP-Stoffen und Ligninsulfonate aus ungebleichten Sulfitzellstoffen.

Die Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus den Störstoffe enthaltenden Papierstoffen durch Entwässern auf einem Papiermaschinensieb erfolgt in Gegenwart von Polymerisaten, die als charakteristische Bestandteile Einheiten der Formeln

20



25

enthalten. Die Substituenten R^1 und R^2 können gleiche oder verschiedene Bedeutung haben. Sie stehen in den Formeln I und II jeweils für H und/oder C_1 - bis C_3 -Alkyl, vorzugsweise bedeuten R^1 und R^2 jeweils ein Wasserstoffatom.

30 Die Polymerisate, die die Einheiten der Formeln I und II enthalten, haben K-Werte von mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.%iger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.%). Die Polymerisate sind erhältlich durch Homopolymerisation oder Copolymerisation von N-Vinylamiden der Formel

35



40 Die Substituenten R^1 und R^2 haben die in den Formeln I und II angegebene Bedeutung. Verbindungen der Formel III sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Ethyl-N-vinylformamid, N-Ethyl-N-vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylformamid, N-Methyl-N-vinylacetamid und N-Vinylpropionamid.

Die Homo- und Copolymerisation der N-Vinylamide der Formel III führt zu Homo- oder Copolymerisaten, die Einheiten der Formel I einpolymerisiert enthalten. Um daraus die erfindungsgemäß zu verwenden-
 45 den Polymerisate zu erhalten, die Einheiten der Formel I und II aufweisen, unterwirft man die Homo- und Copolymerisate der Vinylamide der Formel III einer Hydrolyse in Gegenwart von Säuren oder Basen bei Temperaturen bis zu 170°C , beispielsweise in dem Bereich von 20 bis 170°C , vorzugsweise 50 bis 120°C . Der Hydrolysegrad der polymerisierten Einheiten der Formel I ist im wesentlichen von der Konzentration der dabei eingesetzten Mengen an Säure oder Base und der Temperatur abhängig. Für die
 50 Hydrolyse der Copolymerisate eignen sich Mineralsäuren, wie Halogenwasserstoffe, Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, sowie organische Säuren, z.B. Essigsäure, Propionsäure, Benzolsulfonsäure und Alkylsulfonsäuren, wie Dodecylsulfonsäure.

Zur Hydrolyse kann man jedoch auch Basen verwenden, z.B. Metallhydroxide von Metallen der 1. und 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, z.B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid und Magnesiumhydroxid. Ebenso können als Basen auch Ammoniak und Derivate des Ammoniaks eingesetzt werden, beispielsweise Triethylamin, Monomethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Morpholin. Die Hydrolyse der Homo- und Copolymerisate der N-Vinylamide der Formel III wird
 55 soweit geführt, daß weniger als 10, vorzugsweise 1 bis 9 mol-% der in den Polymerisaten enthaltenen

Einheiten der Formel I in Einheiten der Formel II überführt sind. Vorzugsweise verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu weniger als 10 mol-% hydrolysiertes Poly-N-vinylformamid mit einem K-Wert von 160 bis 250. Daneben kommen auch Copolymerisate in Betracht, die bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, mindestens eines anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpoly-

5 merisiert enthalten. Als Comonomere für die N-Vinylamide der Formel III eignen sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, sowie Ester, Nitrile und Amide von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₈-Carbonsäuren, insbesondere Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure oder Methacrylsäure. Verfahren zur Herstellung der hydrolysierten Homo- und Copolymerisate von Verbindungen der Formel III sind bekannt. Die hydrolysierten Polymerisate können als wäßrige Lösung, als

10 Wasser-in-Öl-Polymeremulsion, als Pulver oder als Perlpolymerisat vorliegen. Perlpolymerisate werden beispielsweise nach dem bekannten Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation hergestellt. Die oben beschriebenen, weniger als 10 mol-% Vinylamineinheiten der Formel II enthaltenden Homo- und Copolymerisate werden erfindungsgemäß einem Störstoffe enthaltenden Papierstoff als Entwässerungs-, Retentions- und Flockungsmittel in Mengen von 0,002 bis 0,1, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymerisate werden -

15 ebenso wie bei Anwendung anderer hochmolekularer wasserlöslicher Polymerisate üblich - in sehr verdünnter wäßriger Lösung zum Papierstoff gegeben. Die Konzentration in der wäßrigen Lösung liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,1 Gew.-%. Gegenüber den bekannten Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus störfstoffhaltigen Papierstoffen liegen die wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens in der geringen Empfindlichkeit der zu weniger als 10 mol-% Einheiten der

20 Formel II enthaltenden Polymerisate gegen die Anwesenheit von Störstoffen sowie in der Tatsache, daß kein zusätzliches Fixiermittel für das hochmolekulare Polymere, wie in der EP-A 0 249 891 beschrieben, verwendet werden muß.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile. Die Angaben in Prozent beziehen sich auf

25 das Gewicht der Stoffe. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) bestimmt; dabei bedeutet $K = k \cdot 10^3$. Die K-Werte der Polymerisate wurden bei einer Polymerisationskonzentration von 0,1 Gew.-% in 5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25° C bestimmt.

30 Meßmethoden

Bestimmung der Entwässerungszeit

1 l der zu prüfenden Papierstoffsuspension wird jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwäs-

35 sert. Die Zeit, die für verschiedene Auslaufvolumina ermittelt wird, wird als Kriterium für die Entwässerungsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Stoffsuspension gewertet. Die Entwässerungszeiten wurden nach einem Durchlauf von 500 bzw. 600 ml Wasser ermittelt.

Optische Durchlässigkeit des Siebwassers

40

Sie wird mit Hilfe eines Photometers bestimmt und ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wird in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention.

Die Ladungsdichte der hydrolysierten Polymerisate auf Basis von Poly-N-vinylformamid wurde mit Hilfe

45 einer enzymatischen Ameisenbestimmungsmethode ermittelt (Firmenschrift "Methoden der enzymatischen Lebensmittelanalytik" von Boehringer Mannheim GmbH, 1984).

Folgende Polymerisate wurden als Entwässerungs- und Retentionsmittel getestet:

Polymer 1: Hydrolysiertes Poly-N-vinylformamid, das 94,5 mol-% Vinylformamid-Einheiten (Formel I mit R¹, R² = H) und 5,5 mol-% Vinylamin-Einheiten (vgl. Formel II mit R¹ = H) enthielt und einen K-Wert von

50 218 hatte.

Polymer 2: Partiiell hydrolysiertes Poly-N-vinylformamid, das 96,5 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten (vgl. Formel I mit R¹, R² = H) und 3,5 mol-% Vinylamin-Einheiten (Formel II mit R¹ = H) enthielt und einen K-Wert von 218 hatte.

Polymer 3: Partiiell hydrolysiertes Poly-N-vinylformamid, das 93,3 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten

55 (Formel I mit R¹, R² = H) und 6,7 mol-% Vinylamin-Einheiten (vgl. Formel II mit R¹ = H) enthielt und einen K-Wert von 218 hatte.

Zum Vergleich wurden folgende Polymerisate getestet:

Polymer 4: Homopolymerisat aus N-Vinylformamid mit einem K-Wert von 218.

Polymer 5: Hydrolysiertes Poly-N-vinylformamid, das 89,9 mol-% N-Vinylformamid-Einheiten und 10,1 mol-% Vinylamin-Einheiten enthielt und einen K-Wert von 218 hatte.

Beispiel 1

5

Aus 100 % gemischtem Altpapier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 4 g/l hergestellt. Der pH-Wert in der Stoffsuspension betrug 8,1. Zur Simulation eines deinking-Altpapierstoffes wurden dem Papierstoff 4 % Wasserglas, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt. Proben dieses Papierstoffs wurden jeweils in Gegenwart der in Tabelle 1 angegebenen Polymerisate entwässert. Die Polymerisate wurden in einer Menge von jeweils 0,04 %, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt. Die Entwässerungszeiten für 600 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät und die optische Durchlässigkeit des dabei erhaltenen Filtrats sind in Tabelle 1 angegeben. Im Vergleichsbeispiel 3 wurde der oben beschriebene Papierstoff ohne jeden weiteren Zusatz entwässert.

15 **Tabelle 1**

	Zusatz zum Papierstoff	Entwässerungs- zeit [sec]	optische Durch- lässigkeit [%]
20 Beispiel 1	Polymer 3	49,6	56
Vergleichsbeispiel 1	Polymer 4	61,3	52
Vergleichsbeispiel 2	Polymer 5	58,7	51
Vergleichsbeispiel 3	-	104	10

25

Beispiel 2

Aus 80 Teilen TMP-Stoff, 20 Teilen gebleichtem Sulfatzellstoff und 30 Teilen Kaolin als Füllstoff wurde eine Pulpe mit der Stoffdichte 4 g/l hergestellt. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von Alaun auf 6,0 eingestellt. Zur Simulation eines störfstoffhaltigen Papierstoffs wurden pro Liter 50 ml eines wäßrigen TMP-Extrakts aus einer großtechnischen TMP-Produktion zugefügt. Zu Proben dieses Papierstoffs wurden die in Tabelle 2 angegebenen Polymerisate in einer Menge von 0,02 % Polymer, bezogen auf trockenen Papierstoff, zugesetzt sowie die Entwässerungszeit für 500 ml Filtrat im Schopper-Riegler-Testgerät sowie die optische Durchlässigkeit bestimmt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

40 **Tabelle 2**

	Zusatz zum Papierstoff	Entwässerungs- zeit [sec]	optische Durch- lässigkeit [%]
Beispiel 2	Polymer 1	58,3	34
45 Vergleichsbeispiel 4	Polymer 4	67,9	28
Vergleichsbeispiel 5	Polymer 5	60,6	28
Vergleichsbeispiel 6	-	71,2	9

50

Beispiel 3

Man stellte eine Pulpe aus 100 % ungebleichtem Sulfatzellstoff mit einer Stoffdichte von 5 g/l her. Der pH-Wert betrug 7,9. Eine Probe dieses Papierstoffs sowie Proben dieses Stoffs, die die in Tabelle 3 angegebenen Zusätze in einer Menge von 0,02 % Polymer, bezogen auf trockene Fasern enthielten, wurden in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Entwässerungszeit wurde für 500 ml Filtrat im Testgerät bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

	Zusatz zum	Entwässerungs-	optische Durch-
	Papierstoff	zeit [sec]	lässigkeit [%]
5			
	Polymer 2	55,7	88
	Polymer 4	64,9	86
	Polymer 5	69,9	81
10	-	132,6	58

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen durch Entwässern in Gegenwart von Polymerisaten, die als charakteristische Bestandteile Einheiten der Formeln



in denen $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ und/oder C_1 - bis C_3 -Alkyl bedeuten, einpolymerisiert enthalten und die K-Werte von mindestens 130 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.%) aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß solche Polymerisate eingesetzt werden, in denen der Gehalt an Einheiten der Formel II weniger als 10 mol.-% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polymerisate einsetzt, die die Einheiten der Formel II in Mengen von 1 bis 9 mol.-% enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R^1 und R^2 in den Formeln I und II jeweils ein Wasserstoffatom bedeuten.



Nummer der Anmeldung

EP 90 12 5089

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,X	EP-A-0 071 050 (BASF) * Ansprüche 1-8 *	1	D 21 H 17/34
D,X	EP-A-0 249 891 (BASF) * Ansprüche 1-12 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		06 Mai 91	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 T: 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 anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	