

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 503 303 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92102469.1**

51 Int. Cl.⁵: **D21C 9/153, D21C 3/00,
D21C 9/10**

22 Anmeldetag: **14.02.92**

30 Priorität: **08.03.91 DE 4107356**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.92 Patentblatt 92/38

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

71 Anmelder: **Acetocell GmbH & Co. KG**
Im Bühlfeld 1, Postfach 61
W-7162 Gschwend(DE)

72 Erfinder: **Berg, Alex, Dr. Dipl.-Chem.-Ing.**
Urbanstrasse 1
W-7170 Schwäbisch-Hall(DE)
Erfinder: **Janssen, Wim, Dipl.-Ing.**
Büchelberger Strasse 32
W-7157 Murrhardt(DE)
Erfinder: **Ballé, Stefan, Dipl.-Ing. agr.**
Neugärten Strasse 46/3
W-7070 Schwäbisch Gmünd(DE)
Erfinder: **Kunz, Rudolf Gustav, Dr.**
Dipl.-Holzwirt

verstorben(/
Erfinder: **Klein, Wolf-Dieter, Dipl.-Ing.**
Königsberger Strasse 15
W-4350 Recklinghausen(DE)

74 Vertreter: **Lindner, Wolfgang, Dr.**
Alexander-von-Humboldt-Strasse Postfach
20 10 45
W-4650 Gelsenkirchen(DE)

54 **Verfahren zum Bleichen von Zellstoffen in aliphatischen Monocarbonsäuren.**

57 Bei diesem zweistufigen Verfahren zum Bleichen von Zellstoffen wird der Zellstoff in einer ersten Stufe in aliphatischen Monocarbonsäuren bei erhöhter Temperatur und unter einem erhöhten Druck unter Zusatz von Salpetersäure gebleicht.

Nach Waschen oder Extrahieren mit Wasser oder der Bleichlösung erfolgt in der zweiten Stufe eine Behandlung des Zellstoffes mit einem ozonhaltigen Gas.

EP 0 503 303 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bleichen von Zellstoffen in aliphatischen Monocarbonsäuren, wobei z.B. Sulfatzellstoffe oder mittels anderer Aufschlußverfahren für cellulosehaltige Rohstoffe erhaltene Zellstoffe als Einsatzmaterial in Betracht kommen.

So kommen als Einsatzmaterial auch Zellstoffe in Betracht, die nach Verfahren erhalten werden, die organische Lösungsmittel anstatt der umweltbedenklichen anorganischen Chemikalien als Aufschlußmittel einsetzen. Insbesondere Essigsäure hat sich in dieser Hinsicht als vorteilhaft erwiesen. Es sind sowohl drucklose Verfahren zur Zellstoffgewinnung aus lignocellulosischen Ausgangsmaterialien mittels Essigsäure in Gegenwart katalytisch wirkender Mengen von Mineralsäuren als auch nichtkatalytische Verfahren zur Herstellung von Cellulose aus lignocellulosischen Materialien mittels Essigsäure bekannt geworden, vgl. US-PS 3 553 076, wonach Temperaturen von 150 bis 205 °C zur Anwendung kommen. Unter optimalen Bedingungen sind mittels dieser Verfahren z. B. mit Nadelholz als Ausgangsmaterial Restligningehalte von 3,4 bis 6,8 Gew.-%, was Kappazahlen von 20 bis 40 entspricht, erreichbar.

Bei einem anderen Verfahren zum Holzaufschluß mit Essigsäure, vgl. DE 34 45 132 AI, enthält die Aufschlußflüssigkeit außer konzentrierter Essigsäure noch geringe Anteile einer als Katalysator eingesetzten Mineralsäure, z. B. Salzsäure.

In dem Verfahren nach der DE 34 45 132 A I wird Essigsäure sowohl in der Kochstufe zum Aufschließen von zerkleinertem Holz oder von Einjahrespflanzen als Ausgangsmaterial als auch in einer sich anschließenden Bleichstufe in Gegenwart von Wasserstoffperoxid eingesetzt.

Aber auch Ozon als Bleichmittel in Essigsäure wurde mit Erfolg angewendet, vgl. EP-A-0 325 891.

Das Verfahren nach der DE 34 45 132 AI ist durch hohe Verbräuche an Bleichchemikalien bei vergleichsweise niedrigen Weißgraden gekennzeichnet. So ist für Nadelhölzer mit Wasserstoffperoxidverbräuchen von etwa 5 Gew.-%, bezogen auf Zellstoff absolut trocken (nachfolgend atro), bei einem Endweißgrad 48,6 % ISO bzw. bei dem Verfahren nach der EP-A-0 325 891 mit einem Verbrauch von etwa 2,6 Gew.-% Ozon und 1,0 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf atro Zellstoff, bei einem Endweißgrad von 62 % ISO zu rechnen.

Aus diesen Mängeln leitet sich die Aufgabe ab, zwecks Gewinnung von zur Papierherstellung oder auch für die Herstellung von Produkten aus regenerierter oder chemisch modifizierter Cellulose geeigneten Zellstoffen, bei einem Verfahren der eingangs angegebenen Art eine Sequenz von Verfahrensschritten anzugeben, die eine Bleichsequenz ohne Anwendung chlorhaltiger Chemikalien ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst bei einem Verfahren zum Bleichen von Zellstoffen in aliphatischen Monocarbonsäuren der eingangs angegebenen Art, das gekennzeichnet ist durch ein Gewichtsverhältnis des Einsatzmaterials zu einer Bleichlösung aus wässriger Essigsäure zwischen 1 zu 6 bis 1 zu 30 und einem Wassergehalt in der Bleichlösung von 5 bis 50 Gew.-% unter Zusatz von Salpetersäure bei einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% / atro des Einsatzstoffes bei einer Temperatur von 60 bis 140 °C und einem Druck von 1 bis 6 bar und einer Verweilzeit von 0,1 bis 6 h, anschließendes Waschen oder Extrahieren mit Wasser oder der Bleichlösung, anschließend Behandeln des essigsäurefeuchten Zellstoffes im Konsistenzbereich von 3 bis 60 Gew.-% in einer der Zusammensetzung der vorgenannten Aufschlußlösung entsprechenden Flüssigphase mit einem ozonhaltigen Gas bei einem Druck von 1 bis 12 bar und einer Temperatur von 15 bis 50 °C mit einer Ozonmenge von 0,1 bis zu 2,5 Gew.-% / atro Rohstoffmasse.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet also eine Behandlung in zwei hintereinanderfolgenden Bleichstufen, wobei der Ligningehalt des Zellstoffes insgesamt auf weniger als 1 Gew.-% gesenkt werden kann.

Zum Stand der Technik in Bezug auf die erste Bleichstufe wird verwiesen auf US-PS 2 511 096, wonach in einem Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Materialien eine Behandlung des Ausgangsmaterials mit 5 bis 20 Gewichtsteilen einer Mischung aus Salpetersäure und konzentrierter wässriger Essigsäure bei einer Temperatur zwischen 70 und 110 °C offenbart wird. Die hierbei erzielten Gehalte an Alpha-Cellulose liegen zwischen 92 und 95,8 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß in der ersten Bleichstufe vorgesehene Behandlung unter Zusatz von Salpetersäure kann auch so ausgestaltet werden, daß zusätzlich zu oder anstelle von Salpetersäure Stickoxide, zweckmäßig zusammen mit einem geeigneten Trägergas, oder anorganische Nitrate eingesetzt werden. Zur Verstärkung dieser Reaktion kann auch noch gasförmiger Sauerstoff zugeführt werden.

Je nach den Anforderungen an die Qualität des gewünschten Endproduktes Zellstoff können eine oder mehrere weitere Bleichstufen unter Einsatz von Wasserstoffperoxid, Peressigsäurelösungen, Natriumborhydrid oder auch Chlordioxid an die erfindungsgemäß vorgesehenen Bleichstufen angeschlossen werden.

Als erfindungsgemäß vorgesehene C₁-C₄-aliphatische Monocarbonsäure kommt bevorzugt Essigsäure als einfachste (nicht substituierte) Vertreterin einer C₂-aliphatischen Monocarbonsäure zum Einsatz.

Der ggf. aufgeschlossene und extrahierte Zellstoff wird mit einer konzentrierten wässrigen Essigsäure -

Lösung versetzt und unter Zugabe von Salpetersäure bei einer Temperatur zwischen 60 bis 140 °C, vorzugsweise 100 bis 120 °C und bei einem Druck zwischen 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 bar, behandelt. Die Reaktionszeiten betragen 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 2 h.

In der konzentrierten wässrigen Essigsäure - Lösung soll der Essigsäureanteil mindestens 50 Gew.-% betragen. Während der Reaktion soll das Gewichtsverhältnis von Zellstoff zu Lösungsmittel zwischen 1 zu 6 und 1 zu 30, vorzugsweise zwischen 1 zu 8 und 1 zu 12, liegen. Die Menge der zugesetzten Salpetersäure beträgt zweckmäßig 0,5 bis 5 Gew.-% / atro Zellstoff, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-%.

Nach Abschluß der Bleichbehandlung wird der erhaltene Rohzellstoff zweckmäßig mit einer konzentrierten wässrigen Essigsäurelösung behandelt, um die löslichen Abbauprodukte zu extrahieren.

Der extrahierte, aus der ersten Bleichstufe erhaltene essigsäurefeuchte Zellstoff wird anschließend einer weiteren Bleichbehandlung mittels ozonhaltigen Gasen bei einem Ozongehalt in dem Trägergas von etwa 5 bis 10 Gew.-% unterzogen. Diese Reaktion kann in Konsistenzbereichen von nur 3 Gew.-% Feststoffgehalt bis herauf zu über 60 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 50 Gew.-% Feststoffgehalt in wasserfreier Essigsäure oder konzentrierter wässriger Essigsäurelösung durchgeführt werden. Je nach gewünschtem Konsistenzbereich wird der Zellstoff abgepreßt bzw. weitere Essigsäurelösung zugesetzt. In der Regel führt man die Reaktion bei einem Druck zwischen 1 bis 2 bar durch, jedoch können speziell im mittleren Konsistenzbereich von 8 bis 16 Gew.-% Feststoffgehalt Drücke von 1 bis 12 bar angewendet werden.

Die Ozonbehandlung wird zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 0 bis 70 °C, vorzugsweise 20 bis 40 °C durchgeführt und erweist sich in der Essigsäurephase als besonders vorteilhaft, weil die Bildung von Hydroxylradikalen zurückgedrängt wird, wodurch ein Angriff auf das Cellulosemolekül und eine damit verbundene Verschlechterung mechanischer Kennwerte des Zellstoffes nur in verringertem Ausmaß stattfindet. Reaktionskinetisch fällt weiter ins Gewicht, daß einerseits Ozon in Essigsäure besser löslich ist als in Wasser und andererseits die bei dem Bleichprozeß mit Ozon anfallenden Abbauprodukte in Essigsäure ebenfalls relativ gut löslich sind und somit relativ gut durch Waschen oder Extrahieren mittels Essigsäure entfernenbar sind.

Als Ozonträger kommen z.B. Luft, Stickstoff, Sauerstoff oder andere Trägergase in Betracht. Die Herstellung der ozonhaltigen Gase erfolgt in handelsüblichen Geräten. Die Reaktionszeiten liegen bei 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1 h.

Je nach Konsistenzgrad erfolgt der Ozontransport an die Zellstofffaser aus der Gasphase über Diffusion durch den an der Faser anhängenden Flüssigkeitsfilm oder bei Suspension des Zellstoffes in einer kontinuierlichen Flüssigphase aus dem in der Flüssigphase durch geeignete Verteileinrichtungen in Lösung gebrachten Ozonanteil. Die Art der Nachbehandlung richtet sich nach dem gewünschten Einsatzzweck des erhaltenen Zellstoffes und kann in einem weiteren Extrahieren, Bleichen oder auch Waschen im sauren, neutralen oder alkalischen Bereich bestehen. Als Lösungsmittel können sowohl Wasser als auch organische Flüssigkeiten eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet ohne halogenhaltige Zusätze oder Bleichmittel und führt auch bei Zellstoffen aus den als schwierig zu delignifizierenden Nadelholzeinsatzstoffen zu einem Restligningehalt unter 1,0 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren ist noch weiter ins Einzelne gehend anhand des nachfolgenden Beispiels erläutert und die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Darüberhinaus sind die Vorschriften zur Bestimmung der Kennzahlen des Feststoffgehaltes, der Kappazahl, des Weißgrades und der Festigkeiten angegeben.

Beispiel

Erste Bleichstufe

Es kommt ein Fichtenholz Zellstoff zum Einsatz, der unter folgenden Bedingungen aufgeschlossen wurde: Temperatur 170 °C, Druck 9 bar, Reaktionszeit 4 h, Essigsäurekonzentration 87 Gew.-%, Flottenverhältnis 1/5.

Die erste Bleichstufe wird mit vier unterschiedlichen Konzentrationen von 1 bis 4 Gew.-% / atro Zellstoff verbrauchter Salpetersäure durchgeführt. Für jede Konzentration werden 344,8 g atro essigsäurefeuchter Zellstoff (120 g atro Zellstoff mit einem Trockengehalt von 34,8 Gew.-%) mit 267,2 g Wasser, 1788,0 g Eisessig und ein zuvor errechnetes Volumen an 100 %iger Salpetersäure (Dichte 1,52 g/ml), entsprechend den o.a. Konzentrationen gut verrührt. Die Suspension wird in ein 4 Liter-Rührgefäß gegeben, an welches ein Rückflußkühler angeschlossen ist. Der Inhalt des Rührgefäßes wird durch einen Doppelmantel mittels auf eine Temperatur von 120 °C gebrachter Wärmeübertragungsflüssigkeit während 30 min aufgeheizt, bis die gewünschte Reaktionstemperatur von 108 °C erreicht ist. Die Temperatur wird während 120 min

konstant gehalten. Nach 15 min Abkühlzeit wird der Zellstoff aus dem Rührgefäß entnommen und über einen Büchner-Trichter entfeuchtet. Der Zellstoff wird gewaschen, indem er dreimal in 1,5 l 87 Gew.-%iger Essigsäure bei 70 °C mittels eines Rührwerks aufgeschlagen und über den Büchner-Trichter entfeuchtet wird. Der Zellstoff wird in einer Zentrifuge von weiterem Lösungsmittel befreit.

5 10 g atro Zellstoff werden mit Wasser gewaschen, um die Kappazahl zu bestimmen.

Zweite Bleichstufe

10 Eine Menge essigsäurefeuchter, aus der ersten Bleichstufe erhaltener Zellstoff, entsprechend 80 g atro (Trockengehalt 35 - 38 Gew.-%) wird in einen 4 Liter-Glaskolben gegeben und an einen für die Ozonbleiche angepaßten Rotationsverdampfer angeschlossen. Der rotierende Glaskolben wird in einem auf 20 °C temperierten Wasserbad gehalten.

Das Ozon wird in einem handelsüblichen Generator aus reinem Sauerstoff erzeugt. Die Konzentration beträgt 105 g Ozon/m³ Gas bei Normalbedingungen von 0 °C und 1013 mbar.

15 Dem langsam rotierenden Kolben wird ein gleichmäßiger Strom von 60 l/h des Ozon/Sauerstoffgemisches zugeleitet. Die Menge an zuzugebendem Ozon wird anhand der Kappazahl des Zellstoffs zuvor festgelegt und durch unterschiedliche Begasungszeiten bestimmt. Die Gase, die aus dem Rundkolben austreten, werden in eine saure Kaliumjodidlösung eingeleitet und das unverbrauchte Ozon wird durch Titration mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator bestimmt. Der Verbrauch an Ozon
20 während der Reaktion wird errechnet. Der Zellstoff wird nach Abschluß der Reaktion ausgiebig mit Wasser gewaschen und in einem Laborsortierer (Schlitzweite 0,15 mm) von Splintern befreit.

Endbleichstufe

25 Eine Menge feuchter, aus der zweiten Bleichstufe erhaltener Zellstoff, entsprechend 60 g atro wird mit Wasser, 40 ml 1 M Natriumcarbonat und 0,653 ml 40 %iger Peressigsäurelösung (PS-40, Peroxidchemie GmbH) gut verrührt. Die Menge an Wasser wird so errechnet, daß das Gewichtsverhältnis Zellstoff zu Lösungsmittel 1:9 beträgt. Der feuchte Zellstoff wird in einen Polyethylenbeutel gegeben und während 1 h in ein auf 70 °C vorgewärmtes Wasserbad getaucht. Der Zellstoff wird anschließend ausgiebig mit Wasser
30 gewaschen und in einer Zentrifuge entwässert.

Der Zellstoff wird auf seine optischen und mechanischen Eigenschaften hin untersucht.

35

40

45

50

55

EP 0 503 303 A1

Ergebnisse				
Salpeter-säure*	Ozon*	Kappazahl (vor O ₃)	Weißgrad (% ISO)	Mahlgrad (° SR)
Ungebleichter Zellstoff		21,3	14,9	15 29 40
0	2,67	21,3	80,1	18 27 42
1	2,35	12,4	79,0	18 27 42
2	1,07	5,6	79,3	20 30 37
3	0,74	3,0	76,9	20 30 44
4	0,68	< 1	79,1	18 32 43

* Verbrauch an Bleichmittel (Gew.-% / atro Zellstoff)

Ergebnisse				
Salpeter-säure*	Ozon*	Reißlänge (m)	Berst fläche (m ²)	Durchreißfestigkeit (cN)
Ungebleichter Zellstoff		8310 12570 12990	44,9 76,1 77,1	107,1 77,1 72,6
0	2,67	8310 12530 12610	49,6 72,5 74,4	88,0 63,9 61,0
1	2,35	8670 12530 12610	49,6 72,5 74,4	78,4 63,9 61,0
2	1,07	9040 12910 12940	55,5 72,5 72,0	79,7 65,2 60,5
3	0,74	9110 12000 12150	55,5 70,5 71,3	83,3 66,8 64,0
4	0,68	8450 11480 11190	45,0 65,5 66,3	80,4 62,7 62,5

* Verbrauch an Bleichmittel (Gew.-% / atro Zellstoff)

Die angegebenen Werte verstehen sich nach Durchführung der ersten Bleichstufe mittels Salpetersäure, der anschließenden zweiten Bleichstufe mittels Ozon sowie der angegebenen Endbleichstufe.

Wie ein Vergleich der erhaltenen Kennwerte für den gebleichten Zellstoff zeigt, führt die erfindungsge-

mäße Anwendung steigender Mengen (1 bis 4 Gew.-% / atro Zellstoff) Salpetersäure zu einer signifikanten Verringerung der bei vergleichbaren Qualitäten einzusetzenden Ozonmengen. Die Kennwerte beim Einsatz von 0 Gew.-% Salpetersäure und 2,67 Gew.-% Ozon dienen als Vergleichsbeispiel.

Zur Bestimmung der angegebenen Parameter sowie Stoffwerte wurden u. a. die nachfolgend angegebenen Vorschriften

Feststoffgehalt nach Zellcheming IV/42/62

Kappazahl nach Zellcheming IV/37/80

Weißgrad nach Zellcheming V/19/63

Festigkeiten nach Zellcheming V/4/61, V/5/60, V/8/76, V/7/61, V/11/57, V/3/62, V/12/57

benutzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bleichen von Zellstoffen in aliphatischen Monocarbonsäuren bei einem Gewichtsverhältnis des Einsatzmaterials zu einer Bleichlösung aus einer wässrigen aliphatischen Monocarbonsäure zwischen 1 zu 6 bis 1 zu 30, einem Wassergehalt in der Bleichlösung von 5 bis 50 Gew.-% unter Zusatz von Salpetersäure bei einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 5,0 Gew.-% / atro des Rohstoffes bei einer Temperatur von 60 bis 140 °C unter einem Druck von 1 bis 6 bar und einer Verweilzeit von 0,1 bis 6 h, anschließendes Waschen oder Extrahieren mit Wasser oder der Bleichlösung sowie Behandeln des Zellstoffes im Konsistenzbereich von 3 bis 60 Gew.-% in einer der Zusammensetzung der vorgenannten Bleichlösung entsprechenden Flüssigphase mit einem ozonhaltigen Gas bei einem Druck von 1 bis 12 bar und einer Temperatur von 15 bis 50 °C mit einer Ozonmenge von 0,1 bis zu 2,5 Gew.-% atro Rohstoffmasse.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zu oder anstelle von Salpetersäure Stickoxide oder anorganische Nitrate eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verstärkung der Reaktion mit Salpetersäure, Stickoxiden oder anorganischen Nitraten zusätzlich gasförmiger Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere weitere Bleichstufen unter Einsatz von Wasserstoffperoxid, Peressigsäurelösungen, Natriumborhydrid oder auch Chlordioxid in beliebiger Reihenfolge und Kombination angeschlossen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Essigsäure oder eine wässrige Lösung von Essigsäure als C₁-C₄-aliphatische Monocarbonsäure oder eine Mischung derselben als Bleichlösung eingesetzt wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 2469

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	PAPIER, DAS. Bd. 43, Nr. 10A, Oktober 1989, DARMSTADT DE Seiten 102 - 108; NIMZ, H.H. ET AL.: 'Zellstoffgewinnung und -Bleiche nach dem Acetosolv-Verfahren.' * das ganze Dokument *	1, 4	D21C9/153 D21C3/00 D21C9/10
A	GB-A-474 305 (DREYFUS, H.) * Seite 1, Zeile 16 - Zeile 44 *	1, 4	
D, A	EP-A-0 325 891 (KUNZ HOLDING GMBH) * Seite 2, Zeile 29 - Zeile 38 *	1, 4, 5	
D, A	US-A-2 511 096 (CELANESE CORP.) * Spalte 3, Zeile 33 - Zeile 60; Ansprüche *	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			D21C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 JUNI 1992	Prüfer BERNARDO NORIEGA F.
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			