

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 807 696 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

19.11.1997 Patentblatt 1997/47

(51) Int. Cl.⁶: **C23F 11/14**

(21) Anmeldenummer: **96810289.7**

(22) Anmeldetag: **06.05.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **FABORGA S.A.**

1211 Genf 6 (CH)

(72) Erfinder: **Graf, Anton**

1207 Genf (CH)

(74) Vertreter: **Mohnhaupt, Dietrich**

**IPTO S.A.,
Route de la Fonderie
1705 FRibourg 5 (CH)**

(54) **Alkalisierendes Mittel zur Konditionierung von Wasser**

(57) Es wird ein Alkalisierungsmittel zur Konditionierung von salzfreiem Speisewasser für Zwangsdurchlaufkessel in Hochleistungskesselanlagen, z.B. Kraftwerken, angegeben. Das Alkalisierungsmittel ist ein Gemisch aus mindestens drei unterschiedlichen Arten von Aminen, nämlich (a) mindestens einem Alkanolamin, (b) gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und (c) mindestens einem langkettigen aliphatischen Polyamin.

EP 0 807 696 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Alkalisierungsmittel für wässrige Medien in Form eines Gemisches von Aminen. Das Alkalisierungsmittel ist insbesondere zur Verwendung in Wasser-Dampf-Kreisläufen von Kraftwerken vorgesehen, die als Dampferzeuger einen Zwangsdurchlaufkessel besitzen.

Es ist bekannt, dass Dampferzeugungsanlagen gegen Korrosion geschützt werden müssen, um einen sicheren und störungsfreien Dauerbetrieb zu gewährleisten. Das Speisewasser für Durchlaufkessel, das Speise- und das Kesselwasser von Umlaufkesseln sowie Einspritzwasser zur Dampftemperaturregelung müssen bestimmte Qualitätsanforderungen erfüllen, damit sowohl die Dampferzeuger sicher und wirtschaftlich betrieben werden können als auch die für Überhitzer und nachgeschaltete Turbinen erforderliche Dampfreinheit erzielt wird. Wenn das Betriebsmittel im Kreislauf geführt wird, dürfen Wasser und Dampfqualität nicht im Hinblick auf einzelne Anlagenteile betrachtet werden, sondern stets nur im Zusammenhang mit dem gesamten Wasser-Dampf-Kreislauf.

Eine sehr verbreitet genutzte Möglichkeit zur Konditionierung ist die Alkalisierung des Wasser-Dampf-Kreislaufs, welche auf der Tatsache beruht, dass die Auflösung von Eisen aus den Apparateilen, die bei hohen Temperaturen beobachtet wird, durch Anheben des pH-Wertes vermindert wird. Eine Übersicht über die Konditionierung von Speisewasser mit Alkalisierungsmitteln findet sich in der VGB-Richtlinie für Kesselspeisewasser, Kesselwasser und Dampf von Dampferzeugern über 68 bar zulässigem Betriebsdruck (VGB-R 450 L), herausgegeben von der VGB technischen Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e.V., Essen 1988.

Zwangsdurchlauf-Kesselanlagen finden sich besonders in Kraftwerken der Elektrizitäts-Versorgungsunternehmen und in grossen Industrieanlagen, weil sie in grossen Einheiten erlauben, auch unter überkritischen Bedingungen, d.h. bei sehr hohen Drücken und hohen Temperaturen, Dampf zu erzeugen. Es ist bekannt, dass sich der thermische Wirkungsgrad von Kraftwerken mit steigender Betriebstemperatur verbessert.

Wegen der konstruktiven Gegebenheiten solcher Dampferzeuger und aus Gründen der Anforderungen, die die nachgeschalteten Turbinen erfüllen müssen, ist es notwendig, zur Kesselspeisung salzfreies Wasser zu verwenden, welches durch Vollentsalzung von natürlichem Süsswasser gewonnen wird. Alle Konditionierungsmittel, die zur Korrosionsinhibierung dem Wasser-Dampf-Kreislauf zugesetzt werden, müssen im Falle von Zwangsdurchlaufkesseln vollständig wasserdampf-flüchtig sein, d.h. die Konditionierung erfolgt mit flüchtigen Alkalisierungsmitteln.

Vielfach ist Ammoniak als flüchtiges Alkalisierungsmittel verwendet worden. Es hat sich jedoch als nachteilig herausgestellt, dass es wegen seiner hohen

Flüchtigkeit und seiner ungünstigen Verteilung zwischen Wasser und Dampf nicht möglich ist, eine gleichmässige Alkalisierung aller Teile des Kreislaufs zu erreichen. Man hat deshalb nach weniger flüchtigen Basen gesucht und auch schon Mischungen von unterschiedlich flüchtigen Aminen eingesetzt, um unter den besonderen Bedingungen des Phasenübergangs beim Verdampfen, bei der Kondensation und im Zweiphasengebiet des Nassdampfes die jeweiligen Formen der Korrosion zu inhibieren.

So offenbart beispielsweise die europäische Patentanmeldung Nr. 0'134'365 ein Mittel zur Korrosionsinhibierung in Dampferzeugern bzw. zur Konditionierung von Kesselspeisewasser für Kraftwerke mit einem Umlaufkessel und Betriebsbedingungen von 35 bar/320°C im Kessel. Das Mittel besteht aus einem "filmbildenden" Amin und mindestens einem alkalisierenden Amin.

Eine Verwendung der sogenannten "filmbildenden" Amine, welche besondere Eigenschaften der Korrosionsinhibierung im "kalten" Teil des Kreislaufs auch in Anwesenheit von Sauerstoff zeigen, ist unter den überaus strengen Anforderungen für Zwangsdurchlaufkessel im Hochdruck- und Hochtemperaturbereich bisher nicht vorgeschlagen und auch nicht bekannt geworden. So erreicht man mit den in obiger Patentanmeldung vorgeschlagenen Mitteln längst nicht die maximale Leitfähigkeit von $0,2 \mu\text{Scm}^{-1}$ im Kondensat, die von den VGB-Richtlinien gefordert wird (s.u.).

Was die heissen Teile des Kreislaufes, also insbesondere den Kessel mit seinen Siederohren und den Überhitzer betrifft, so ist es jahrelange Betriebserfahrung, dass durch die spontane Magnetitbildung entsprechend der Schikorr-Reaktion bei Temperaturen über 200 °C die betreffenden Stahloberflächen während des Betriebes vor Korrosion in Reinstwasser geschützt sind.

Die wichtigsten Anforderungen an ein gutes Konditionierungsmittel für einen Wasser-Dampf-Kreislauf in Zwangsdurchlaufkesseln mit nachgeschalteter Turbine und Rückführung des Kondensats sind die folgenden:

- 1) Alkalisierung des gesamten Kreislaufs, besonders bei Phasenübergängen und im Zweiphasengebiet, um die Korrosionsanfälligkeit von Stahloberflächen auf ein Minimum zu bringen;
- 2) Bildung einer korrosionsinhibierenden Membran bei Temperaturen unter 200 °C;
- 3) Ausreichende Temperaturbeständigkeit bis 560 °C, um in der Turbine und im Kondensat nach Passieren des Überhitzers wirksam zu sein;
- 4) Maximale Leitfähigkeit des aus der Turbine abströmenden Kondensats gemäss VGB-Richtlinie von $0,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$;
- 5) Ökotoxikologische Unbedenklichkeit bei bestimmungsgemäsem Einsatz; und
- 6) Annehmbarer Preis bzw. optimales Kosten-Nutzen-Verhältnis.

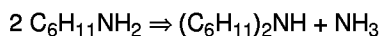
Aufgabe der Erfindung war es, ein Alkalisierungsmittel anzugeben, das die oben angegebenen Anforderungen erfüllt und insbesondere zum Einsatz als Wasserkonditionierungsmittel in Hochleistungs-Dampfkesselanlagen zum Korrosionsschutz geeignet ist. Einerseits soll die Korrosionsschutzwirkung im Dampfkessel erreicht werden, und andererseits sollen alle nachgeschalteten Bestandteile, insbesondere die Turbine, vor Korrosion geschützt werden.

Es wurde nun gefunden, dass ein Gemisch aus bestimmten Aminen die oben Aufgabe der Erfindung erfüllt und darüber hinaus weitere vorteilhafte Eigenschaften besitzt. Erfindungsgemäss ist das Mittel aus mindestens drei unterschiedlichen Arten von Aminen zusammengesetzt, nämlich (a) einem Monoalkanolamin, (b) gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und (c) mindestens einem filmbildenden langkettigen aliphatischen Polyamin, auch als Fettpolyamin bezeichnet.

Die Rolle der ersten Komponente, nämlich des Monoalkanolamins, wird darin gesehen, dass es in erster Linie zur permanenten Alkalisierung der wässrigen Phase einschliesslich des Kondensats dient.

Als Aminoalkohol wird insbesondere ein solcher verwendet, der einen Siedepunkt zwischen 150 und 190 °C aufweist, beispielsweise Monoethanolamin (1-Aminoethanol) oder Isopropanolamin (2-Amino-2-methyl-1-propanol). Gegenwärtig bevorzugt ist die Verwendung von Monoethanolamin. Aber auch andere Aminoalkohole sind verwendbar, sofern sie die oben beschriebenen Wirkungseigenschaften haben.

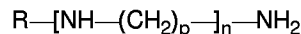
Die zweite Komponente des erfindungsgemässen Alkalisierungsmittels ist gegebenenfalls substituiertes Cyclohexylamin. Es ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Amin, welches eine aminhaltige, d.h. basische schützende Schicht bildet sowie die Magnetitschutzschicht stabilisiert. Es wurde gefunden, dass die erwähnte Schicht überwiegend aus Dicyclohexylamin besteht, das bei den Bedingungen der Anwendung im Dampfkessel aus zwei Molekülen Cyclohexylamin nach folgendem Schema entstanden ist:



Normalerweise schlägt die vorliegende Erfindung vor, unsubstituiertes Cyclohexylamin einzusetzen; es kommen aber auch inert substituierte Cyclohexylamine in Betracht, wie z. B. Dicyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, Ethylcyclohexylamin, Dimethylcyclohexylamin und andere. Derartige Verbindungen sind durch Hydrierung der entsprechenden aromatischen Amine oder Nitroverbindungen leicht zugänglich.

Weiterhin wirkt das gegebenenfalls substituierte Cyclohexylamin als Hydrotrop bei der Herstellung des erfindungsgemässen Mittels und hat ausserdem die Eigenschaft, die Wasserdampflichkeit der nachstehend beschriebenen dritten Komponente zu erhöhen und diese in grösseren Mengen als bisher auf die Turbine zu bringen.

Die dritte Komponente des erfindungsgemässen Alkalisierungsmittels ist ein langkettiges aliphatisches Polyamin. Geeignete Polyamine sind in grosser Zahl bekannt und im Handel erhältlich. Die im Rahmen der Erfindung verwendbaren Fettpolyamine entsprechen der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen,
p eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 3, und
n eine ganze Zahl von 1 bis 6, vorzugsweise 1.

Die Wirkung dieser langkettigen Fettpolyamine beruht auf der Ausbildung einer hydrophoben, festhaftenden schützenden Membran auf der Unterlage, welche normalerweise eine sehr dünne Magnetitschicht ist. Diese Wirkungsweise ist bereits aus der Literatur bekannt. Zusätzlich wurde jedoch eine weitere Eigenschaft gefunden: das Fettpolyamin komplexiert aus dem Metall austretende Eisen(II)-Ionen, und dieser Komplex begünstigt bei seiner Oxidation die Bildung von Magnetit. Gegebenenfalls anwesender Sauerstoff wird auf diese Weise gebunden.

Das erfindungsgemässe Alkalisierungsmittel wirkt demgemäss nicht nur zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes im Speisewasser und im Dampfkessel, sondern bildet Korrosionsschutzschichten in allen Teilen der Anlage aus.

Beispiele solcher Polyamine sind Dodecylaminomethylenamin, Dodecylaminodimethylenamin, Dodecylaminotrimethylenamin, die entsprechenden Tetradecyl-, Hexadecyl- und Octadecylamine, Octadecenylaminotrimethylenamin, Octadecenylaminodi-(trimethylamino)-trimethylenamin, Palmitylaminotrimethylenamin, Hexadecenylaminotrimethylenamin, Dodecenylaminotrimethylenamin, usw. Gegenwärtig wird das N-Oleyl-1,3-propandiamin (d.h. Octadecen(9)ylaminotrimethylenamin) bevorzugt.

Die Mengenverhältnisse der oben beschriebenen drei Komponenten des erfindungsgemässen Alkalisierungsmittels können je nach den Anwendungsbedingungen und den jeweils gewählten individuellen Substanzen in weiten Grenzen schwanken. Falls beispielsweise als Komponente (a) Monoethanolamin, als Komponente (b) Cyclohexylamin und als Komponente (c) Oleylaminopropylamin gewählt werden, so verhalten sich die Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b) und (c), auf reine, also 100 %ige Verbindungen bezogen, wie (40-70):(30-50):(4-10), wobei die Summe der drei Bestandteile sich zu 100 ergänzt.

Das erfindungsgemässe Alkalisierungsmittel kann im übrigen weitere Bestandteile enthalten, im allgemeinen in sehr geringen Mengen, um die Wirkung nicht zu beeinträchtigen. Beispielsweise kann man das Mittel zur Kennzeichnung anfärben.

Das erfindungsgemässe Alkalisierungsmittel wird vorzugsweise als wässrige, relativ konzentrierte Lösung formuliert, die dem zu konditionierenden System leicht zudosiert werden kann. Eine wässrige Mischung, welche etwa 4 bis 25 Gew.-% des Alkalisierungsmittels enthält, stellt eine klare, stabile Lösung dar, obwohl sie bis zu etwa 4 Gew.-% an Fettalkylpolyamin enthält, welches an sich nur geringfügig wasserlöslich ist. Wie oben schon erwähnt wurde, hat es sich nämlich überraschend erwiesen, dass das Cyclohexylamin einen wirksamen Lösungsvermittler, also eine hydrotrope Substanz, für das Fettpolyamin darstellt. Zur Herstellung der wässrigen Lösung des Mittels geht man vorteilhafterweise so vor, dass man zunächst eine relativ konzentrierte wässrige Lösung an Monoethanolamin herstellt, welches unbeschränkt mit Wasser mischbar ist, und dann ein zuvor bereitetes Gemisch aus dem Fettaminoalkylenamin und dem Cyclohexylamin einrührt. Man erhält auf diese Weise eine relativ konzentrierte wässrige Lösung, die dann unbeschränkt mit Wasser, bevorzugt reinem, entmineralisiertem und kohlenstoffsaurem Wasser, verdünnbar ist, vorzugsweise zu einer etwa 15 %igen Lösung. Diese letztere weist einen pH-Wert von etwa 12 bis 12,5 auf.

Bei der Anwendung des erfindungsgemässen Alkalisierungsmittels in Hochleistungs-Dampferzeugern und Kraftwerken, d.h. mit einem Betriebsdruck weit über 68 bar, beispielsweise über 150 bar, und bei Betriebstemperaturen über 500 °C, hat sich überraschend herausgestellt, dass der in der oben genannten VGB-Richtlinie geforderte Grenzwert der Leitfähigkeit im Dampf und Kondensat, nämlich $0,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, der nach einem stark sauren Ionenaustauscher bestimmt wird, im Dauerbetrieb erreicht und unterschritten werden konnte. Damit steht zum ersten Mal ein Alkalisierungsmittel zur Verfügung, dass die eingangs aufgezählten Anforderungen sowie die Erfordernisse und nach der VGB-Richtlinie erfüllt. Dabei wurde weiterhin festgestellt, dass die Verwendung von besonders reinen oder gereinigten Ausgangsprodukten sehr günstig ist und zu noch niedrigeren Leitfähigkeitswerten führt. Der Grund dafür wird darin gesehen, dass sich Verunreinigungen im Konditionierungsmittel beim Betrieb in Hochleistungs-Kraftwerken unter Bildung saurer Substanzen zersetzen bzw. zu diesen oxidiert werden, welche die Leitfähigkeit des Wassers erhöhen und auch einen Teil des Alkalisierungsmittels unwirksam machen. Daher wird bei der Herstellung des Amingemisches empfohlen, möglichst reine Ausgangsstoffe zu verwenden und unter Schutzgas zu arbeiten, welches die Luftkohlenstoffsaure fernhält.

Als Dosiermenge für den Einsatz als Wasserkonditionierungsmittel in Hochleistungsdampfkesseln setzt man das erfindungsgemässe Alkalisierungsmittel in der Regel in Anteilen ein, die einer Wirkstoffkonzentration im Wasser von etwa 0,5 bis 5 ppm entsprechen. Auch höhere Anteile können vorgesehen werden, falls dies in Sonderfällen erforderlich sein sollte. Da das Mittel der Erfindung als wässrige Lösung bereitgestellt werden

kann, ist es möglich, einfach und genau zu dosieren.

Das erfindungsgemässe Alkalisierungsmittel wurde in einem Grossversuch auf seine Wirksamkeit getestet. In die Dosierstation für Konditionierungsmittel eines Kraftwerkblockes, enthaltend einen Zwangsdurchlaufkessel, Betriebsdruck 180 bar (18 MPa), Frischdampf-temperatur 540 °C, sowie eine Dampfturbine mit einer Leistung von 311 MW, wurde dem Speisewasser eine Lösung des oben beschriebenen Alkalisierungsmittels zugegeben, derart, dass eine Konzentration von 1 bis 2 mg/l (1 bis 2 ppm) eingestellt und aufrechterhalten wurde. Aus der Frischdampfleitung wurden laufend Dampfproben entnommen, die Proben durch Abkühlen kondensiert, das Kondensat durch einen stark sauren Ionenaustauscher geleitet und schliesslich im Ablauf des Ionenaustauschers der Leitwert gemessen. Der pH-Wert des Kondensats (vor dem Ionenaustauscher) bewegte sich im Bereich von 8,7 bis 9,5 mit einem häufigsten Wert von 9,4. Die Leitfähigkeit betrug etwa $0,15$ bis $0,16 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dazu ist zu sagen, dass die Richtlinien der VGB (Technische Vereinigung der Grosskraftwerksbetreiber e.V.) für Kesselspeisewasser für entsprechende Kraftwerke einen pH-Wert von $9,5 \pm 0,2$ und für die Leitfähigkeit einen Wert von $<0,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ vorsehen.

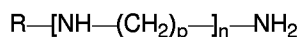
Die Verwendung des Alkalisierungsmittels der Erfindung ist nicht auf Zwangsdurchlaufkessel beschränkt; dem Fachmann ist klar, dass sich das Konzept der Erfindung auf alle Kessel- und Kraftwerksanlagen anwenden lässt, z.B. auch Umlaufkessel.

Das erfindungsgemässe Alkalisierungsmittel kann nicht nur als Wasserkonditionierungsmittel für Hochleistungsdampfkessel eingesetzt werden, sondern es ist auch überall dort brauchbar, wo ein Gemisch von Aminen einzusetzen ist, beispielsweise als Neutralisationsmittel, zur Herstellung von Bodenwachsen auf der Basis von Fettsäureamiden und -imiden, Komplexierungsmitteln und dergleichen.

Patentansprüche

1. Alkalisierungsmittel für wässrige Medien in Form eines Gemisches von Aminen, dadurch gekennzeichnet, dass es aus mindestens drei unterschiedlichen Arten von Aminen zusammengesetzt ist, nämlich (a) mindestens einem Alkanolamin, (b) gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und (c) mindestens einem langkettigen aliphatischen Polyamin.
2. Alkalisierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als wässrige Lösung vorliegt.
3. Alkalisierungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Lösung an Amingemisch 10 bis 18 Gew.-%, insbesondere etwa 15 Gew.-% beträgt.

4. Alkalisierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (a) Monoethanolamin enthält.
5. Alkalisierungsmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (b) Cyclohexylamin enthält.
6. Alkalisierungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (c) ein Polyamin der Formel



enthält, worin bedeuten: 15

R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen,
p eine ganze Zahl von 1 bis 6 und
n eine ganze Zahl von 1 bis 6. 20

7. Alkalisierungsmittel nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente (c) N-Oleyl-1,3-propandiamin enthält. 25
8. Alkalisierungsmittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile (a), (b) und (c), als Trockensubstanz gerechnet, im Gewichtsverhältnis von (40-70):(30-50):(4-25) stehen, wobei die Summe der drei Bestandteile sich zu 100 ergänzt. 30
9. Verfahren zur Konditionierung von Kesselspeisewasser, insbesondere für Hochleistungskesselanlagen, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Speisewasser ein Alkalisierungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zudosiert. 35
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Mittel nach Anspruch 8 verwendet. 40
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Mittels derart dosiert wird, um im Kessel eine Konzentration von 0,5 bis 5 ppm des Mittels einzustellen und aufrechtzuerhalten. 45
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es als Konditionierungsmittel für das Kesselspeisewasser eines Durchlaufkessels mit nachgeschalteter Turbine verwendet wird, wobei der Betriebsdruck über 150 bar und die Dampftemperatur über 500 °C liegen. 50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0289

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X	EP-A-0 134 365 (OUEST UNION CHIM IND) 20.März 1985 * Seite 10, Zeile 25-28; Ansprüche 1,8; Beispiele 2,5 *	1-3,6-11	C23F11/14
Y	* Seite 10, Zeile 25-28; Ansprüche 1,8; Beispiele 2,5 *	4,5,12	
Y	--- EP-A-0 463 714 (NALCO CHEMICAL CO) 2.Januar 1992 * Seite 5, Zeile 5-6 *	4,5	
Y	--- US-A-5 091 108 (HARDER SCOTT R ET AL) 25.Februar 1992 * Spalte 1, Zeile 18-22 *	12	
A	--- US-A-3 860 430 (WALKER JERRY LEE ET AL) 14.Januar 1975		
A	--- US-A-4 206 172 (SUJDAK RICHARD J) 3.Juni 1980		
A	--- EP-A-0 382 061 (KURITA WATER IND LTD) 16.August 1990		
A	--- US-A-4 657 785 (KELLY JOHN A ET AL) 14.April 1987		
A	--- EP-A-0 351 099 (BETZ EUROP INC) 17.Januar 1990 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30.September 1996	Prüfer Torfs, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, 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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)