(1) Veröffentlichungsnummer:

O 084 808

## 12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(1) Anmeldenummer: 83100222.5

(f) Int. Cl.3: **D 21 H 1/28,** C 08 F 220/02

2 Anmeldetag: 13.01.83

30 Priorität: 23.01.82 DE 3202061

Anmelder: Röhm GmbH, Kirschenallee Postfach 4242, D-6100 Darmstadt 1 (DE)

(3) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.08.83 Patentblatt 83/31 (72) Erfinder: Bössler, Hans, Dr. Dipl.-Chem.,
Stefan-George-Weg 44, D-6100 Darmstadt (DE)
Erfinder: Klesse, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.,
Tucholsky-Weg 47, D-6500 Mainz 31 (DE)
Erfinder: Siol, Werner, Dr. Dipl.-Chem., Gördeler Weg 34,
D-6100 Darmstadt (DE)
Erfinder: Hauser, Hans, Eberstädter Strasse 9,
D-6109 Mühltal (DE)
Erfinder: Hetterich, Winfried, Schönweibergasse 55,

Erfinder: H

84 Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT NL SE

D-6103 Griesheim (DE) Erfinder: Rauch, Hubert, Odenwaldstrasse 6,

D-6108 Weiterstadt 1 (DE)

## 64 Papierstreichmasse.

Eine Papierstreichmasse, bestehend aus Wasser, üblichen Füllstoffen und gegebenenfalls sonstigen Zusätzen, einem Dispergiermittel und einem vorzugsweise als Alleinbindemittel eingesetzten Latex eines Emulsionspolymerisats aus Alkylestern der Acryl- oder/und Methacrylsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit Styrol, einem Hydroxyalkylester und einem Amid der Acryl- und/oder Methacrylsäure, sowie einer ungesättigten Carbonsäure, ergibt – insbesondere auf Offsetpapieren – Striche von hoher Naßrupffestigkeit und hohem Wasseraufnahmevermögen.

## Papierstreichmasse

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Papierstreichmassen, die im wesentlichen aus einer wäßrigen Phase, einem darin dispergierten Pigment und einem Bindemittel bestehen. Die Erfindung betrifft insbesondere ein neues Bindemittel für Papierstreichmassen.

1C

- Mit der zunehmenden Verbreitung des Offsetdruckes gewinnen gestrichene Offsetpapiere immer größere Bedeutung. Beim mehrfarbigen Offsetdruck mit hoher Druckgeschwindigkeit werden an die Qualität des Papierstriches ständig steigende Anforderungen gestellt. Beim Abrollen des Druckzylinders von der Papieroberfläche wirken infolge der Zähigkeit der Druckfarbe hohe Zugkräfte auf die Papieroberfläche ein. Man bemüht sich daher, der Papieroberfläche durch einen geeigneten Strich eine hohe Gefügefestigkeit senkrecht zur Oberfläche zu verleihen. Da mit dem Druckvorgang Feuchtigkeit auf das Papier übertragen wird, muß die hohe Gefügefestigkeit auch im feuchten Zustand erhalten bleiben. Diese Eigenschaft wird als Naßrupffestigkeit bezeichnet.
- Bei der Herstellung von mehrfarbigen Drucken in einem Arbeitsgang ist es notwendig, daß die auf die nichtbedruckten Flächen übertragene Feuchtigkeit schnell wegschlägt, weil sonst durch den auf der Oberfläche verbleibenden Wasserfilm beim nächsten Druckgang die Druckfarbe abgestoßen würde.

#### Stand der Technik

Ursprünglich enthielten Papierstreichmassen Naturprodukte, wie Stärke oder Kasein, als Bindemittel. Die Naßrupffestigkeit der damit hergestellten Striche ist jedoch nicht ausreichend und überdies von schwankender Qualität. Den gleichen Nachteil haben Kombinationen dieser Naturprodukte mit dispergierten synthetischen Bindemitteln.

- In der EP-A 14 904 werden als Bindemittel für Papierstreichmassen Kombinationen von zwei synthetischen Harzen vorgeschlagen, von denen eines weich und klebrig ist und das andere, ebenfalls synthetische Harz als "Cobinder" durch einen Gehalt von Einheiten eines Hydroxyalkylesters der Acryl- oder Methacrylsäure und einer ungesättigten Säure sehr hydrophil eingestellt ist. Auch der Gegenstand der EP-A 15 517 ist eine Binder-Cobinder-Kombination aus einem weichen, dispergierten Harz und einem hydrophilen Binder aus natürlichen oder synthetischen Polymeren. Der letztere wird zunächst in einem Öl emulgiert und in dieser Form in die Streichmasse eingearbeitet.
- Auch der DE-A 2 933 765 liegt das Prinzip von Binder und Cobinder zugrunde, wobei der hydrophile Cobinder teils wasserlöslich, teils chemisch mit dem Binder verknüpft ist.

Aus der DE-A 3 035 179 ist ein dispergiertes synthetisches Harz bekannt, das als Alleinbindemittel in Papierstreichmassen verwendbar sein soll. Das Harz ist ein zweistufig hergestelltes Emulsionspolymerisat aus einem Dien, Styrol,

Acrylestern, einer ungesättigten Säure und gegebenenfalls begrenzten Mengen an Hydroxyalkylestern. Da es verhältnismäßig hydrophob ist, kann es in der Praxis nur in Kombination mit hydrophilen Naturstoffen, wie Stärke oder Casein als Cobindemittel, erfolgreich eingesetzt werden.

## Aufgabe und Lösung

5

20

25

30

Als Bindemittel soll in eine Papierstreichmasse ein synthetisches Harz einverleibt werden, das mit gleichbleibenden
Eigenschaften herstellbar ist, als Alleinbindemittel anwendbar ist und einen Papierstrich von hoher Naßrupffestigkeit
und hohem Wasseraufnahmevermögen ergibt. Zur Lösung dieser
Aufgabe wird die Papierstreichmasse gemäß Patentanspruch 1
vorgeschlagen.

Die neue Masse enthält als wesentliche neuartige Komponente das Bindemittel B in einer Menge von vorzugsweise etwa 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Füllstoffe C. Die übrigen Bestandteile sind in Papierstreichmassen üblich. Sie enthalten stets Wasser als flüssiges Vehikel und Kreide, Kaolin, Schwerspat, Titandioxid oder andere weiße oder farbige Pigmente als Füllstoffe. Der Anteil der Füllstoffe am Feststoffgehalt der Streichmasse liegt im allgemeinen zwischen 80 und 95 Gew.-%. Weitere Zusätze, die wahlweise mitverwendet werden können, sind Vernetzungsmittel, Antischaummittel, Verdickungsmittel oder Stabilisatoren. Zusätzliche Bindemittel sind grundsätzlich nicht erforderlich, obwohl es natürlich möglich, wenn auch nicht vorteilhaft ist, weitere Bindemittel zuzusetzen.

Das Dispergiermittel (D) ist ein üblicher und notwendiger Bestandteil der Bindemitteldispersion, hat aber darüber hinaus in den erfindungsgemäßen Massen die Funktion, die Füllstoffe zu dispergieren.

5

10

15

20

#### Vorteile der Erfindung

Durch den völligen Verzicht auf Naturstoffe als Binder oder Cobinder sind die Eigenschaften der Papierstreichmassen und der daraus hergestellten Papierstriche frei von den Schwankungen, die mit dem Einsatz von organischen Naturstoffen stets verbunden sind. Sie lassen sich daher in stets gleichbleibender Weise verarbeiten und ergeben einen Papierstrich von stets gleichbleibender Qualität. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß dieses Ziel mit einem einzigen Bindemittel erreichbar ist. Dadurch ergibt sich für den Hersteller der Papierstreichmasse ein verminderter Aufwand bei der Lagerhaltung der Rohstoffe und, durch den Wegfall eines Wäge- und Mischvorganges, auch bei der Herstellung selbst. Für den Anwender entfallen alle Probleme, die sich bei herkömmlichen Mehrkomponenten-Bindemitteln aus Ungenauigkeiten bei der Einstellung des Mischungsverhältnisses von Binder und Cobinder ergeben können.

25

Das neue Bindemittel verleiht dem Papierstrich eine hervorragende Wasseraufnahmefähigkeit und schnelles Wegschlagen sowie eine ausgezeichnete Naßrupffestigkeit.

#### Das Bindemittel (B)

ist ein durch Emulsionspolymerisation hergestellter Latex aus den im Anspruch 1 unter (1) bis (5) angegebenen Monomerkomponenten.

Hauptkomponente sind Alkylester der Acryl- oder/und Methacrylsäure, die vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome im Alkylrest enthalten, gegebenenfalls im Gemisch mit Styrol. Allerdings werden Zusammensetzungen ohne Styrol bevorzugt. Es ist vorteilhaft, wenn wenigstens ein Teil der Esteralkylreste 4 oder mehr C-Atome enthält und wenn weiterhin ein gewisser Anteil an Methyl- oder Äthylestern vorhanden ist. Schließlich ist es vorteilhaft, wenn sich die Ester wenigstens zum Teil von der Acrylsäure ableiten. Eine bevorzugte Zusammensetzung der Esterkomponente (1) besteht aus Methylmethacrylat als hartmachendem Bestandteil und Äthyl- oder insbesondere Butylacrylat als weichmachendem Bestandteil.

Das Mengenverhältnis von hartmachenden und weichmachenden Monomerbestandteilen - unter Berücksichtigung der Komponenten (2) bis (5) - wird so festgelegt, daß die Mindestfilm-bildungstemperatur (MFT nach DIN 53787) des Bindemittellatex nicht über 50°C und vorzugsweise unter 40°C liegt. Im allgemeinen wird das durch die Zusammensetzung der Komponente (1) aus niederen Methacrylsäureestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Esteralkylrest und/oder Styrol einerseits und aus höheren Methacrylsäureestern und/oder Acrylsäureestern andererseits erreicht.

5

10

Als Hydroxyalkylester (2) der Acryl- oder Methacrylsäure werden vorzugsweise solche mit 2 bis 5 C-Atomen im Hydroxyalkylrest eingesetzt. Bevorzugt sind Hydroxyäthyl-, 2-Hydroxypropyl- und 4-Hydroxybutylester, insbesondere diejenigen der Acrylsäure. Die Saugfähigkeit des Papierstriches nimmt mit steigendem Anteil der Hydroxyester zu, jedoch überschreitet die Naßrupffestigkeit bei einem Anteil von etwa 10 bis 15 % ein Maximum, so daß Anteile über 20 % unzweckmäßig sind.

Acryl- oder/und Methacrylamid (3) ist als zweite hydrophile Komponente neben dem Hydroxyester in dem Emulsionspolymerisat enthalten. Keine der beiden hydrophilen Komponenten läßt allein die vorteilhafte Eigenschaftskombination von hoher Naßrupffestigkeit und hoher Saugfestigkeit des damit hergestellten Papierstriches erreichen. Methacrylamid ist besonders wirksam. Wenn auch die unsubstuierten Amide bevorzugt sind, können gegebenenfalls auch die entsprechenden N-alkylsubstituierten Amide, z.B. mit  $C_{1-li}$ -Alkylresten, eingesetzt werden.

Als ungesättigte polymerisierbare Carbonsäure (4) ist vorzugsweise Acryl- oder Methacrylsäure am Aufbau des Emulsionspolymerisats beteiligt. Der bevorzugte Anteil beträgt 1 bis 3 Gew.-%. Die Carboxylgruppen können gegebenenfalls vor, während oder nach der Polymerisation mit einer geeigneten Base, wie Ammoniak, organischen Aminen oder Alkalihydroxyd, neutralisiert werden. Der bevorzugte pH-Wert der Streichmasse beträgt 7,5 bis 11.

Eine weitere Monomerkomponente (5) ist nicht erforderlich, um die Ziele der Erfindung zu erreichen, jedoch können begrenzte Mengen an anderen, von den Komponenten (1) bis (4) verschiedenen, radikalisch polymerisierbaren Monomeren

- häufig ohne Nachteil in das Emulsionspolymerisat mit eingebaut werden. Beispiele für solche Comonomere, die sich manchmal sogar vorteilhaft auswirken, sind Acryl- und Methacrylnitril, jedoch werden diese Monomeren des schwer vermeidbaren Restmonomergehaltes wegen meist gemieden.
- Andere verwendbare, monoäthylenisch ungesättigte Comonomere sind Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat oder andere Vinylester oder Monoolefine. Mehrfach ungesättigte Monomere, wie z.B. Glycoldiacrylate, werden vorzugsweise nicht mitverwendet, weil sie eine
- Vernetzung bewirken, das Wasseraufnahmevermögen herabsetzen und die Filmbildung stören können. Soweit sie als Verunreinigung in dem eingesetzten Hydroxyester enthalten sind, soll ihr Anteil am Gesamtpolymerisat so niedrig sein, daß er keinen nachteiligen Einfluß ausübt, d.h. in der Regel unter 0,5 Gew.-%, vorzugsweise unter 0,05 Gew.-%.

Das Emulsionspolymerisat ist nach üblichen Methoden der Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase unter Einsatz wasserlöslicher Radikalbildner, wie Peroxodisulfaten,

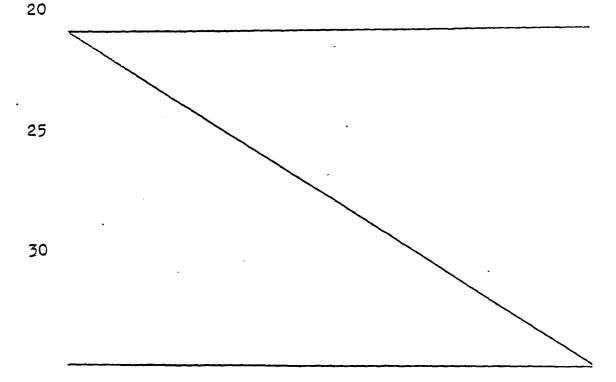
25 Wasserstoffperoxid oder wasserlöslichen Redox-Systemen, und von - vorzugsweise anionischen und/oder nichtionischen - Emulgiermitteln herstellbar. Die Teilchengröße der Latex-teilchen liegt vorzugsweise unter 300 nm (Gewichtsmittelwert). Bekanntlich läßt sich die Teilchengröße am genauesten steuern, wenn man die Emulsionspolymerisation diskontinuier-

nach dem Monomer- oder Emulsionszulaufverfahren durchführt und eine Emulgatormenge in der wäßrigen Vorlage einsetzt, die nahe bei der kritischen Mizellbildungskonzentration liegt, oder wenn man diskontinuierlich nach der Saatlatexmethode verfährt. Diese Verfahren sind dem Fachmann wohlbekannt.

## Das Dispergiermittel (D)

5

kann aus mehreren Komponenten bestehen. In der Regel ist ein anionisches und/oder nichtionisches Emulgiermittel vorhanden, das bereits zur Herstellung und Stabilisierung des Bindemittellatex gedient hat. Zur Dispergierung der Pigmente werden weitere Dispergiermittel benötigt. Als Beispiel seien Polyacrylsäure oder deren wasserlösliche Salze mit K-Werten zwischen 10 und 35, oder Polyphosphate genannt. Zusätzlich können Cellulose- oder Stärkederivate anwesend sein. Sie dienen im wesentlichen zur Verdickung, um die gewünschte Viskosität der Streichmasse einzustellen.



#### Beispiel 1

In einem Witt'schen Topf (2 Liter) mit Rückflußkühler, Rührwerk und Zulaufgefäß werden bei 80°C 0,5 g Ammoniumperoxodisulfat und 0,4 g eines technischen Emulgators, beste-5 hend aus einem Umsetzungsprodukt aus Tri-isobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid, das sulfatiert und in das Natriumsalz übergeführt ist, in 400 g dest. Wasser gelöst. In diese Lösung wird unter Rühren innerhalb von 4 Std. eine zuvor aus 10 430 g Methylmethacrylat, 400 g Butylacrylat, 100 g 2-Hydroxyäthylacrylat, 50 g Methacrylsäureamid, 20 g Methacrylsäure, 9,35 g des oben genannten Emulgators, 1,5 g des oben genannten Initiators und 615 g dest. Wasser hergestellte Emulsion bei 80°C zugetropft. Nach Zulaufende wird der Ansatz weitere 2 Std. bei 80°C gehalten, auf 50°C abgekühlt 15 und mit  $\mathrm{NH}_3$ -Lösung auf pH 7,5 eingestellt. Hierauf wird eine Mischung, bestehend aus 15 g eines Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isononylphenol mit 7 Mol Äthylenoxid und 42,9 g eines 35 %igen Umsetzungsproduktes von 1 Mol Isononvlphenol 20 und 100 Mol Äthylenoxid, zugesetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird über ein feinmaschiges Siebgewebe aus rostfreiem Stahl filtriert.

Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von ca. 50 Gew.-% und einen mittleren Teilchendurchmesser von 154 nm. MFT: 19°C.

## Beispiel 2 (Vergleichsversuch)

Das Verfahren wird wiederholt, jedoch werden 480 g Methylmethacrylat eingesetzt (anstatt 430 g) und es wird kein Methacrylsäureamid verwendet.

Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 154 nm. MFT: 21°C.

## 10 Beispiel 3 (Vergleichsversuch)

Das Verfahren von Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch werden 500 g Butylacrylat eingesetzt (anstatt 400 g) und es wird kein 2-Hydroxyäthylacrylat verwendet.

Man erhält eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 136 nm.

MFT: 24°C.

### 20 Beispiel 4

30

5

Man verfährt wie in Beispiel 1, jedoch besteht der Zulauf aus einer Emulsion mit folgenden Einwaagen:

430 g Methylmethacrylat

25. 300 g Butylacrylat

200 g 4-Hydroxybutylacrylat

50 g Methacrylsäureamid

20 g Methacrylsäure

9,35 g Umsetzungsprodukt aus Tri-isobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid, das sulfatiert und in das Na-Salz übergeführt ist.

1,5 g Ammoniumperoxodisulfat und

615 g dest. Wasser

Die Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 49,9 % und einen mittleren Teilchendurchmesser von 136 nm. MFT: 24°C.

### Zur Herstellung von Papierstreichmassen

für Offsetpapiere dispergiert man in einem Dispergieraggregat 200 Teile China-Clay und 200 Teile Streichkreide unter Zuhilfenahme von 2 Teilen (fest) eines üblichen Dispergiermittels auf Basis niedermolekularer Polyacrylsäure (z.B. ROHAGIT SL 252) in 250 Teilen Wasser.

Hierzu gibt man unter Rühren 120 Teile der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Bindemittel und stellt den pH-Wert der Streichmasse mit NaOH auf 8,5 ein. Die Naßrupffestigkeit der mit diesen Massen gestrichenen Papiere wurde mit der PRÜFBAU-Mehrzweckprobedruckmaschine mit Vorfeuchtung geprüft. Bei dieser Methode wird ein Streifen des zu prüfenden Papiers mit einer Mischung aus Wasser und Isopropanol (80/20) mittels einer Gummirolle angefeuchtet und anschließend mit einer Rupftestfarbe flächig bedruckt.

## Prüfbedingungen:

20 Farbe:

Rupftestfarbe Inko 14,8

(Fa. Huber, München)

Einwaage:

200 mg

Vorfeuchtung:

Gummirolle 2 cm

Druckform :

Gummirolle 4 cm

25 Anpreßdruck:

300 N/cm

Druckgeschwindigkeit:

2 m/sec

5

10

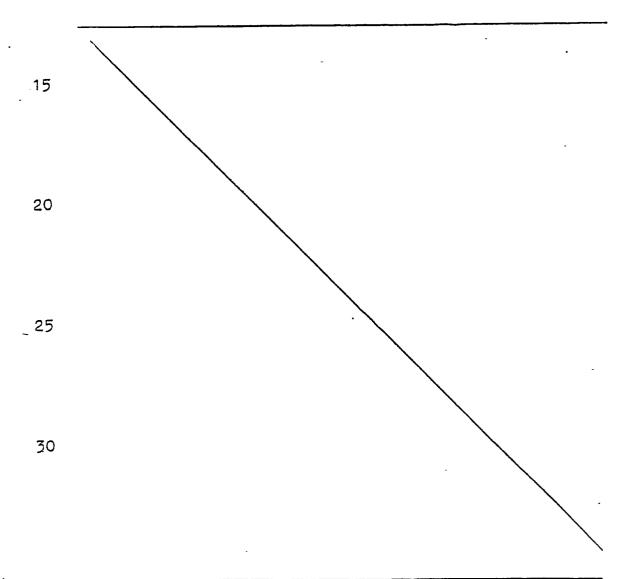
#### Ergebnisse

5

10

Bei keiner der Streichfarben wurde im nicht angefeuchteten Bereich ein Rupfen ("Trockenrupfen") festgestellt. Ebenso zeigten sich keinerlei Abstoßungserscheinungen der Druckfarbe durch die Vorfeuchtung. Deutliche Unterschiede wurden bei der Beurteilung des Aufbauens von Strichen auf der Druckform festgestellt (Aufbauen tritt ein, wenn sich der Strich infolge der Vorfeuchtung löst und beim nachfolgenden Druck auf die Druckform übertragen wird).

Bewertung der Druckergebnisse siehe Tabelle.



<b>-</b> 13 ·	
---------------	--

				13	)	
Druckeigenschaft		kein Aufbauen	mittleres Aufbauen	leichtes Aufbauen	kein Aufbauen	
	MAS	2	2	CI	2	
t t e 1	HBA	1	ı	ı	20	
	MAA HÄA	10	10	1	ı	
demittel	MAA	ß	1	Ŋ	2	
B i n	BA	0 †	0 †7	20	30	
	MMA	43	84	143	143	
Beispiel		-	2 (Vergleichs-	3 (Vergleichs-	<b>1</b>	

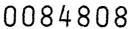
A = Methylmethacrylat
1 = Butylacrylat
1 = Methacrylamid
1 = Hydroxyäthylacrylat
1 = Hydroxybutylacrylat
3 = Methacrylsäure MMA BA MAA HÄA HBA

# Papierstreichmasse

# Patentansprüche

5	1.	Papierst	reich	nasse	e bes	tehend aus
		B)	übli	n Bir chen	Füll:	ttel in Form von Latexteilchen stoffen
10				bener	_	iermittel s weiteren üblichen Zusatz-
15		daß das	Binde			gekennzeichnet, aus einem Emulsionspolymerisat
20		1)	45	<u>.</u>	94,5	Gew% Alkylestern der Acryl- oder/und Methacrylsäure, ge- gebenenfalls im Gemisch mit Styrol
25 -	٠	2)	3	-	20	Gew% eines Hydroxyalkylesters der Acryl- oder Methacrylsäure
		3)	2	~	10	Gew% Acryl- und/oder Methacryl- amid oder deren N-Alkylderivaten
30		4)	0,5	-	5	Gew% einer ungesättigten poly- merisierbaren Carbonsäure

- 5) gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-%, jeweils auf das Gewicht des Mischpolymerisats bezogen, an anderen monoolefinisch ungesättigten Monomeren
- aufgebaut ist und daß die wäßrige Dispersion des Emulsionspolymerisats eine Mindestfilmbildungstemperatur nicht über 50°C aufweist.
- 10 2. Papierstreichmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die am Aufbau des Emulsionspolymerisats
  beteiligten Alkylester (1) wenigstens z.T. Alkylreste
  mit mindestens 4 C-Atomen tragen.
- 15 3. Papierstreichmasse nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die am Aufbau des Emulsionspolymerisats beteiligten Alkylester (1) wenigstens z.T. von Acrylsäure ableiten.
- 20 4. Papierstreichmasse nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine mittlere Teilchengröße des Bindemittels (B) von höchstens 300 nm.







## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

83 10 0222 EP

	EINSCHLÄG	IGE DOKUMENTE		
Kategorie		ts mit Angabe, soweit erforderlich, eblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
х	DE-A-2 123 857 * Ansprüche 1 11-13; Beispiele	(UGINE KUHLMANN) -4; Seiten 5-8, 7,9-11 *	1-3	D 21 H 1/2 C 08 F 220/0
x	DE-B-2 659 133 * Anspruch 1; S - Spalte 7, Zeil	palte 5, Zeile 27	1-4	
A	DE-A-2 626 123 * Ansprüche 1,3; Absatz - Seite 5	Seite 4, letzter	1-3	
A	DE-B-1 190 321 * Insgesamt *	- (RÖHM & HAAS)	1,3	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
				C 08 F D 21 H
Der	vorliegende Recherchenbericht wurd	e für alle Patentansprüche erstellt.		
	Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 26-04-1983	NESTB	Prüfer Y K.

EPA Form 1503, 03.82

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN
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
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

<sup>&</sup>amp;: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument