

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 464 489 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91110146.7**

(51) Int. Cl.⁵: **C10L 1/22**

(22) Anmeldetag: **20.06.91**

(30) Priorität: **29.06.90 DE 4020664**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.01.92 Patentblatt 92/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

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

(72) Erfinder: **Mohr, Jürgen, Dr.**
Hochgewanne 48
W-6718 Gruenstadt(DE)
Erfinder: **Oppenlaender, Knut, Dr.**

Otto-Dill-Strasse 23

W-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Schwen, Roland, Dr.**

Im Schlossgarten 7

W-6701 Friedelsheim(DE)

Erfinder: **Rath, Hans Peter, Dr.**

Friedhofstrasse 7

W-6718 Gruenstadt(DE)

Erfinder: **Thomas, Jürgen, Dr.**

Merowinger Strasse 5

W-6701 Fussgoenheim(DE)

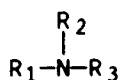
Erfinder: **Vogel, Hans-Henning, Dr.**

Damaschkeweg 1

W-6710 Frankenthal(DE)

(54) **Ester enthaltende Kraftstoffe für Ottomotoren und Dieselmotoren.**

(57) Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren und Dieselmotoren, enthaltend geringe Mengen von Estern von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit Alkylalkanolaminen bzw. Alkylaminopolyalkylenglykolen der allgemeinen Formel I

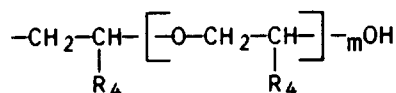


I,

in der

R₁ einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest,

R₂ einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest oder den Hydroxylalkylrest der allgemeinen Formel II



und
R₃ den Hydroxylalkylrest der allgemeinen Formel II bedeuten, wobei R₄ Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest und m die Zahlen von 0 bis 100 bedeuten.

EP 0 464 489 A1

Die Erfindung betrifft Kraftstoffe für Ottomotoren oder Dieselmotoren, die als Additive geringe Mengen von Estern von Alkylalkanolaminen bzw. Alkylaminopolyalkylenglykolen mit Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren enthalten.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren werden in zunehmenden Maße durch Verunreinigungen belastet, die durch Staubteilchen aus der Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Kurbelwellengehäuseentlüftungsgase verursacht werden.

Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch fetter, die Verbrennung unvollständiger und wiederum die Anteile unverbrannter oder teilverbrannter Kohlenwasserstoffe im Abgas größer werden und der Benzinverbrauch steigt.

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffadditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser bzw. Einspritzsystemen verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysatoren, Tenside, Mineralöladitive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt, S. 223 f., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978).

Je nach Wirkungsweise aber auch nach dem bevorzugten Wirkort solcher Detergent-Additive unterscheidet man heute zwei Generationen.

Die erste Additiv-Generation konnte nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern, nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen, wohingegen die modernen Additive der zweiten Generation beides bewirken können ("keep-clean-" und "clean-up-Effekt"), und zwar insbesondere auch aufgrund ihrer verbesserten Thermostabilität an Zonen höherer Temperaturen, nämlich an den Einlaßventilen.

Als Vertreter der zweiten Additiv-Generation haben sich neben Produkten auf der Basis von Polyisobutenen insbesondere Amide, Imide und Imid/Amide verschiedener Carbonsäuren und Polycarbonsäuren bewährt.

Hervorzuheben sind hier die bekannten Wirkstoffe auf der Basis bestimmter Aminosäurederivate (z.B. Ethylendiamintetraessigsäure) und höherer Amine (EP 0 006 527).

Diese Produkte sind häufig aufgrund ihrer Konsistenz schlecht handhabbar; es handelt sich meist um hochviskose, pastöse oder sogar feste Substanzen, die fast immer in Verbindung mit einem geeigneten Lösungsmittel formuliert werden müssen.

Ester solcher, insbesondere höherer Carbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen kommen wegen ihrer oft schwierigen präparativen Zugänglichkeit seltener zum Einsatz.

Auch in anderen Fällen, z.B. bei der Verwendung bestimmter Wirkstoffe auf Polymerbasis, müssen die Formulierungen höhersiedende, thermostabile Lösungsmittelkomponenten (z.B. Mineralöle oder synthetische Öle) enthalten, die das Abfließen der Produkte von den Einlaßventilen erleichtern.

Bei Formulierungen ohne solche Zusätze sind Effekte wie Ventilverklebung und Ventilstecken beobachtet worden.

Es bestand daher die Aufgabe, Kraftstoffadditive bereitzustellen, die die bekannten Additive in ihrer Wirkung übertreffen bzw. mit geringerer Dosis die gleiche Wirkung erzielen und die gleichzeitig gut handhabbar sind.

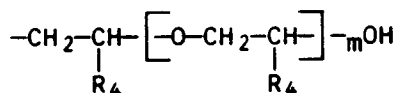
Es wurde nun gefunden, daß Kraftstoffe für Ottomotoren und Dieselmotoren eine sehr gute Reinigungswirkung für Ventile und Vergaser von Ottomotoren bzw. Einspritzsysteme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren aufweisen, wenn sie als Additive geringe Mengen von Estern von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit Alkylalkanolaminen bzw. Alkylaminopolyalkylenglykolen der allgemeinen Formel I



in der

R₁ einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest,

R₂ einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest oder den Hydroxylalkylrest der allgemeinen Formel II



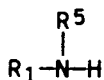
und

R₃ den Hydroxyalkylrest der allgemeinen Formel II bedeuten, wobei R₄ Wasserstoff oder einen C₁- bis C₆-Alkylrest und m die Zahlen von 0 bis 100 bedeuten,

enthalten.

Die in den Kraftstoffen enthaltene Menge des erfindungsgemäßen Esters beträgt im allgemeinen 10 bis 5000 mg, vorzugsweise 50 bis 2000 mg, insbesondere 100 bis 1000 mg, des Esters pro kg Kraftstoff.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Ester-Additive werden im allgemeinen in mehreren Stufen synthetisiert. In einem ersten Schritt stellt man zweckmäßig durch Alkoxylierung mit Alkylenoxiden mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Gemischen dieser Alkylenoxide von primären oder sekundären Aminen der allgemeinen Formel III



III,

in der R₁ einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest, vorzugsweise einen C₆- bis C₂₄-Alkylrest, insbesondere einen C₆- bis C₂₀-Alkylrest, und R⁵ einen C₆- bis C₃₀-Alkylrest, vorzugsweise einen C₆- bis C₂₄-Alkylrest, insbesondere einen C₆- bis C₂₀-Alkylrest, oder Wasserstoff bedeuten, wobei R₁ und R⁵ als Alkylreste gleich oder verschieden sein können, in an sich bekannter Weise die Alkylalkanolamine bzw. Alkylaminopolyalkylenglykol der allgemeinen Formel I her. Die Alkoxylierung wird gegebenenfalls in Gegenwart von Alkali wie Kalilauge, Natronlauge, Natriummethylat, zweckmäßig bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen von 80 bis 160 °C, vorzugsweise 100 bis 160 °C durchgeführt.

Geeignete Alkylenoxide sind beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, Isobutylenoxid, 1,2-Pentenoxid, wobei Ethylenoxid bevorzugt wird.

Als Amine III seien beispielsweise genannt Hexylamin, Dihexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Octylamin, Dioctylamin, Decylamin, Didecylamin, Isotridecylamin, Diisotridecylamin, Cetylamin, Dicetylamin, Stearylamin, Distearylamin, Cerylamin, Dicerylamin. Vorzugsweise werden die sekundären Amine verwendet.

Zur Herstellung der Alkylalkanolamine I wird das Amin in an sich bekannter Weise, z.B. in Anwesenheit von Wasser, mit 1 Mol Alkylenoxid bzw. eines Gemisches von Alkylenoxiden je 1 Mol sekundäres Amin III bzw. mit 2 Mol Alkylenoxid bzw. eines Gemisches von Alkylenoxiden je 1 Mol primäres Amin III umgesetzt (vgl. z.B. S.P. McManus u.a. Synth. Commun. 1973, 177).

Zur Herstellung der Alkylaminopolyalkylenglykole I werden die so erhaltenen Alkylalkanolamine zweckmäßig mit einer solchen Menge an Alkylenoxiden umgesetzt, daß m in den Hydroxyalkylresten der erhaltenen Alkylaminopolyalkylenglykole die Zahlen 1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 1 bis 30 bedeutet.

Die erhaltenen Verbindungen der Formel I werden dann in einer weiteren Stufe zu den Estern von Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren nach an sich bekannten Methoden der Esterbildung, z.B. durch Veresterungsverfahren oder Umesterungsverfahren umgesetzt. Die Methoden der Esterbildung sind z.B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VIII, Sauerstoffverbindungen III (1952), Seiten 516 bis 555 beschrieben.

Die Esterbildung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 40 bis 220 °C, vorzugsweise 50 bis 200 °C, insbesondere 60 bis 180 °C durchgeführt. Die Veresterung kann mit und ohne Katalysator durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Veresterung in Gegenwart von sauren Katalysatoren, z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, p-Toluolsulfonsäure, sowie Lewisäuren wie BF₃, Dibutylzinndilaurat durchgeführt. Es kann vorteilhaft sein, das bei der Veresterung entstehende Wasser durch azeotrope Destillation zu entfernen, indem man die Veresterung in Gegenwart eines flüchtigen, wasserunlöslichen Verdünnungsmittels wie Benzol, Toluol, Xylol oder auch Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff durchführt.

Die Herstellung der Ester über Umesterung erfolgt zweckmäßig, ausgehend von den Estern der Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit niederen Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol, durch deren Umsetzung mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I in Gegenwart von basischen oder sauren Katalysatoren, vorzugsweise lewis-sauren Katalysatoren unter zweckmäßig destillativer Entfernung des freiwerdenden niederen Alkohols.

Als die den Estern zugrundeliegenden Carbonsäuren kommen z.B. aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren in Betracht, die noch substituiert sein können, z.B. als Hydroxymonocarbonsäuren und Hydroxypolycarbonsäuren bzw. Amino-, Imino- und Nitrilomonocarbonsäuren und -polycarbonsäuren. Im allgemeinen weisen die Carbonsäuren 4 bis 26, vorzugsweise 5 bis 20

C-Atome auf. Als Polycarbonsäuren, die bevorzugt verwendet werden, werden im allgemeinen solche mit 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4 Carboxylgruppen angewendet.

Als aliphatische Monocarbonsäuren kommen z.B. Capronsäure, n-Heptylsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure in Betracht. Geeignete aromatische Monocarbonsäuren sind z.B. Benzoesäure sowie substituierte Benzoesäuren wie die Toluylsäuren.

Geeignete aliphatische Polycarbonsäuren sind z.B. Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, sowie Citronensäure. Als aromatische Polycarbonsäuren kommen z.B. Phthalsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Trimellithsäure, Hemimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure, Mellithsäure in Betracht.

Weitere geeignete Polycarbonsäuren sind Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure.

Man erhält die erfindungsgemäßen Ester im allgemeinen als farblose bis hellgelbe, z.T. viskose, ölige Produkte, die in ihren physikalischen Eigenschaften häufig schmierstoffähnlich sind.

Auffälligste und überraschendste Eigenschaft der erfindungsgemäßen Ester ist ihre hervorragende Thermostabilität, die sich aus den Ergebnissen thermogravimetrischer bzw. differentialthermoanalytischer Messungen ergibt.

Es war überraschend, daß sich die erfindungsgemäßen Ester in guter Ausbeute in einfacher Weise aus den höheren Carbonsäuren und den Aminoalkanolverbindungen I herstellen lassen, da bekannt war, daß Ester solcher Carbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen, d.h. Alkoholen, die keine Aminogruppen enthalten, oft präparativ nur schwierig zugänglich sind.

Es kann vorteilhaft sein, die als Detergent-Additive zugesetzten Ester mit sogenannten Trägerölen zu kombinieren. Die Trägeröle üben eine zusätzliche Waschfunktion, oft auch eine synergistische Wirkung in Kombination mit den Detergentien aus. Bei den Trägerölen handelt es sich in der Regel um hochsiedende, viskose thermostabile Flüssigkeiten. Sie überziehen die heiße Metalloberfläche (z.B. die Einlaßventile) mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern bzw. verzögern dadurch die Bildung bzw. Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen. In der Praxis werden vielfach hochsiedende, raffinierte Mineralölfractionen (meist Vakuumdestillate) als Trägeröle eingesetzt. Ein besonders gutes Trägeröl ist Brightstock in Kombination mit niedriger siedenden hochraffinierten Schmierölfractionen. Als Trägeröle wurden weiterhin auch Synthesekomponenten verwendet. Insbesondere Ester sind als geeignete Trägeröle beschrieben worden (z.B. DE 10 62 484, DE 21 29 461 und DE 23 04 086).

Die Trägeröle werden den Kraftstoffen in der Regel in einer Menge von 50 bis 5000 mg, bevorzugt 100 bis 2000 mg Trägeröl je kg Kraftstoff zugesetzt.

Die Prüfung der Ester als Additive, besonders auf ihre Eignung als Ventil- und Vergaserreiniger, geschieht mittels einer motorischen Prüfung nach CEC-F-02-T 79 in einem Opel-Kadett-1,2-1-Motor.

A) Herstellungsbeispiele

1. Herstellung von Alkyldialkanolaminen bzw. Dialkylalkanolaminen

In einem Druckgefäß wird das Alkylamin bzw. Dialkylamin zusammen mit 5 Gew.-% Wasser vorgelegt. Man spült mehrmals mit Stickstoff und heizt, je nach Art des verwendeten Alkylenoxids, auf die geeignete Temperatur vor, z.B.:

für Ethylenoxid auf 120 bis 125 °C,
für Propylenoxid auf 130 bis 135 °C,
für Butylenoxid auf 140 bis 150 °C.

Dann führt man unter Rühren das Alkylenoxid in 10 mol-%igem Überschuß, bezogen auf die umzusetzenden N-H-Bindungen des Amins, bei einem Druck von 10 bis 30 bar zu. Primäre Amine werden dabei zweifach alkoxyliert.

Nach beendeter Reaktion werden i.Vak. flüchtige Bestandteile und Wasser vollständig entfernt.

Die so erhaltenen β -Aminoalkanole werden zur Veresterung eingesetzt.

2. Herstellung von Alkylamino-bis-polyalkylenglykolen bzw. Dialkylamino-polyalkylenglykolen

In einem Druckgefäß wird ein entwässertes Gemisch aus dem als Starter verwendeten β -Aminoalkanol aus Beispiel 1 und KOH vorgelegt, wobei die eingesetzte KOH-Menge ca. 0,1 % des zu erwartenden Gesamtgewichtes des Reaktionsproduktes beträgt. Man spült mehrmals mit Stickstoff, heizt auf die unter Beispiel 1 angegebenen Temperaturen vor und führt dann unter Rühren bei konstanter Temperatur und einem Druck zwischen 10 und 30 bar das Alkylenoxid kontinuierlich oder diskontinuierlich, über Tauchrohr oder auf die Oberfläche zu, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist.

Man entfernt flüchtige Bestandteile vollständig im Vakuum und klärt ggf. das Reaktionsprodukt durch Filtration.

3. Umsetzung von Adipinsäure mit Diisotridecylethanolamin

1 Mol Adipinsäure, 2,1 Mol gemäß der Herstellmethode von Beispiel 1 erhaltenes Diisotridecylethanolamin, 1 g Dibutylzinndilaurat und 1,5 l Xylol werden gemischt und über einen Wasserabscheider solange am Rückfluß erhitzt, bis die theoretische Wassermenge abgeschieden ist.

Man entfernt das Lösungsmittel durch Destillation, zuletzt durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuum; ggf. wird filtriert. Man erhält den Adipinsäurediester als gelbes Öl.

4. Umsetzung von Trimellitsäureanhydrid mit Diisotridecylethanolamin

Auf analoge Weise wie in Beispiel 3 beschrieben erhält man aus 1 Mol Trimellitsäureanhydrid und 3,1 Mol Diisotridecylethanolamin den entsprechenden Trimellitsäure-triester.

5. Umsetzung von Ethylendiamintetraessigsäure mit Diisotridecylethanolamin

Auf analoge Weise wie in Beispiel 3 beschrieben, erhält man aus 1 Mol Ethylendiamintetraessigsäure und 4,2 Mol Diisotridecylethanolamin den entsprechenden Tetraester.

B) Anwendungsbeispiele

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen enthalten. Gegenübergestellt ist hier die Wirkung bekannter Detergentien und der erfindungsgemäß verwendeten Carbonsäure-alkanolaminester auch in Kombination mit synthetischen Trägerölen in Benzin für Verbrennungsmaschinen. Die in der Tabelle angegebenen Mengen an Detergentien und Trägerölen wurden Superbenzinen (unverbleit, ROZ 95) nach DIN 51607 zugesetzt, die in Prüfstandversuchen mit einem 1,2-l-Opel-Kadett-Motor gemäß CEC-F-02-T-79 eingesetzt wurden. Als Motorenöl diente das Referenzöl RL 51.

Tabelle

Reinhaltung im Opel-Kadett-Motor bei Zugabe verschiedener Additive

Lfd. Nr.	Additiv Typ	zugesetzte Menge [mg/kg]	durchschnittliche Ablagerung pro Einlaßventil
1	Polyisobutylamin, MW ca. 1000 (nach EP 244 616) + Polypropylenglykol (Viskosität von 100 mm ² /s bei 40°C	250 250	15
2	Polycarbonamid (nach DE-OS 26 24 630) + Polybutylenglykol (Viskosität von 35 mm ² /s bei 40°C	250 250	49
3	Adipinsäurediisotridecylaminoethyl- ester nach Herstellungbeispiel 3 + Polybutylenglykol gemäß Beispiel 2	250 250	15
4	Tris(diisotridecylaminoethyl)tri- mellitat nach Herstellungsbeispiel 4 + Polybutylenglykol gemäß Beispiel 2	250 250	0
5	Tetrakis(diisotridecylaminoethyl)- ethylendiamintetraacetat nach Her- stellungsbeispiel 5 + Polybutylenglykol gemäß Beispiel 2	250 250	12
6	Tetrakis(diisotridecylaminoethyl)- ethylendiamintetraacetat nach Her- stellungsbeispiel 5	400	0

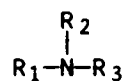
Anwendungsbeispiele 1 und 2 sind Vergleichsversuche

Anwendungsbeispiele 3 bis 6 sind erfindungsgemäße Versuche

Die Mengen an Detergentien beziehen sich auf reine Wirksubstanzen ohne Lösungsmittel.

Patentansprüche

1. Kraftstoffe für Ottomotoren und Dieselmotoren, enthaltend geringe Mengen von Estern von Monocarbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren mit Alkylalkanolaminen bzw. Alkylaminopolyalkylenglykolen der allgemeinen Formel I



I,

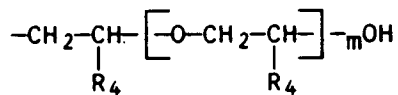
5

in der

R_1 einen C_6 - bis C_{30} -Alkylrest,

R_2 einen C_6 - bis C_{30} -Alkylrest oder den Hydroxylalkylrest der allgemeinen Formel II

10



15

und

R_3 den Hydroxyalkylrest der allgemeinen Formel II bedeuten, wobei R_4 Wasserstoff oder einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest und m die Zahlen von 0 bis 100 bedeuten.

20

2. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1, enthaltend Ester, die sich von Polycarbonsäuren mit 2 bis 4 Carboxylgruppen ableiten.

3. Kraftstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, enthaltend 10 bis 5000 mg des Esters pro kg Kraftstoff.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 0146

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-3 088 815 (HANEY ET AL.) * das ganze Dokument * - - -	1-3	C 10 L 1/22
X	US-A-3 116 129 (UDELHOFEN) * das ganze Dokument * - - -	1-3	
X	US-A-3 183 070 (UDELHOFEN) * das ganze Dokument * - - -	1-3	
X	US-A-3 426 062 (ROSENWALD) * das ganze Dokument * - - -	1-3	
X	EP-A-0 117 108 (NIPPON OIL AND FATS COMP.) * Seite 4, Zeile 22 - Zeile 28; Anspruch 1 * - - -	1,3	
A	US-A-4 834 776 (AXELROD ET AL.) * das ganze Dokument * - - -	1-3	
A	FR-A-2 182 121 (TEXACO) * Seite 1, Zeile 1 - Zeile 20; Ansprüche 1-8 * - - - - -	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 10 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		03 Oktober 91	DE LA MORINERIE B.M.
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 : nichtschriftliche 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			