

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 803 373 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.10.1997 Patentblatt 1997/44

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **97106530.5**

(22) Anmeldetag: **21.04.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI NL PT SE

(30) Priorität: **25.04.1996 DE 19616529**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- **Fussnegger, Bernhard, Dr.**
67489 Kirrweiler (DE)
- **Baumeister, Manfred, Dr.**
86399 Bobingen (DE)

(54) **Verwendung eines Polymerisats auf Basis von basischen Vinylheterozyklen zur Beschichtung von bedruckbaren Materialien**

(57) Verwendung eines Polymerisats aus

(a) 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines basischen Vinylheterocyclus mit einem pK_a -Wert von mindestens 3,8,

(b) 0 bis 49,5 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren und

(c) 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Vernetzers

zur Beschichtung von bedruckbaren Materialien, insbesondere von Papier für den Tintenstrahldruck.

EP 0 803 373 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Polymerisates auf Basis eines basischen Vinylheterocyclus mit einem pK_a -Wert von mindestens 3,8 zur Beschichtung von bedruckbaren Materialien, insbesondere zur Beschichtung von für den Tintenstrahldruck (ink-jet Druck) vorgesehenem Papier und Kunststoffolie.

Ink-jet Tinten sind Lösungen anionischer Farbstoffe in Wasser oder wäßrig organischen Mischungen. Bei der Herstellung eines Druckerzeugnisses werden diese Tinten punktförmig auf eine bedruckbare Oberfläche aufgesprüht. Um zu verhindern, daß sich Größe und Form der applizierten Tintenpunkte durch Zerfließen ändert und die Ränder unscharf werden, müssen die Tinten unmittelbar beim Aufbringen fixiert werden. Dies geschieht durch Fixierung der anionischen Farbstoffe an Polymeren, mit denen die bedruckbaren Materialien zuvor beschichtet worden wurden. Die Bindung der Tinte an die Polymeren erfolgt entweder über einen ionischen Mechanismus (kationische Polymere) oder über π - π -Wechselwirkungen (neutrale Polymere).

Bisher werden als farbstofffixierende Komponenten lösliche kationische Polymere, überwiegend vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen eingesetzt. Diese werden mit saugfähigen Pigmenten formuliert und darauf aufgezogen.

JP 06143800 beschreibt ein Kieselgel in Kombination mit einem quaternären Polyethylenimin, wobei ein zweilagiger Aufbau der Komponenten vorgesehen ist.

In JP 06092007 wird vorgeschlagen, direkt bei der Papierherstellung als Füllstoff ein Kalziumkarbonat zu verwenden, das mit einer Formulierung behandelt ist, die ein Copolymer aus Trimethylammoniummethacrylat und Vinylalkohol enthält.

In EP 487 349 werden Kieselgelpartikel beschrieben, die mit einem kationischen Polyamin (Cypro 514®) behandelt wurden.

JP 01009776 schlägt das kationische Copolymer aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid für diesen Zweck vor.

In JP 63307979 wird vorgeschlagen, Papier für den ink-jet Druck mit einem hydrophilen löslichen Copolymer aus Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon und Vinyl-benzylsulfonsäure (60:30:10) zu beschichten.

Bei den oben beschriebenen Arten der Beschichtung besteht der Nachteil, daß stets zwei Komponenten benötigt werden, die die Farbstoffbindung und die Lösemittelfixierung entweder durch Aufnahme in ein poröses dreidimensionales Hohlraumssystem oder durch Viskositätssteigerung übernehmen. Bei JP 63307979 wird das poröse System erzeugt durch die Vernetzung von Gelatine mit 1,4-Butandiol diglycidylether. Der entscheidende Nachteil liegt in der Reaktivität dieses Bestandteils. Nach Wasserzusatz und der beginnenden Vernetzungsreaktion ist die Formulierung nur kurze Zeit in den Beschichtungsanlagen verarbeitbar.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polymere zur Beschichtung von bedruckbaren Materia-

lien bereitzustellen, die die o.g. Nachteile nicht besitzen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Polymerisats aus

- 5 (a) 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines basischen Vinylheterocyclus mit einem pK_a -Wert von mindestens 3,8,
- (b) 0 bis 49,5 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren und
- 10 (c) 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Vernetzers

zur Beschichtung von bedruckbaren Materialien, sowie die in den Unteransprüchen weiter dargelegten Ausführungsformen.

In EP-A-4 38 713 werden solche Polymeren zur Entfernung von Schwermetallen aus Wein und weinähnlichen Getränken eingesetzt. Auf diese Schrift wird hinsichtlich der Herstellung der Polymere ausdrücklich Bezug genommen.

Unter basischen Vinylheterocyclen (a) sind hier gesättigte und aromatisch ungesättigte Heterocyclen mit einer Vinylgruppe und mindestens einem basischen tertiären Ring-Stickstoffatom mit einem pK_a von mindestens 3,8 zu verstehen. Außer der Vinylgruppe kann der Ring auch Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenyl- oder Benzyl-Gruppen oder auch einen anellierten zweiten Ring tragen. Als Beispiele seien genannt: N-Vinylimidazol (VI) sowie Derivate davon wie 2-Methyl-1-vinylimidazol, 4-Methyl-1-vinylimidazol, 5-Methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-1-vinylimidazol, 2-Propyl-1-vinylimidazol, 2-Isopropyl-1-vinylimidazol, 2-Phenyl-1-vinylimidazol, 1-Vinyl-4,5-benzimidazol. Weiterhin können beispielsweise eingesetzt werden: 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin sowie 2-Methyl-5-vinylpyridin. Selbstverständlich können auch Gemische von basischen Vinylheterocyclen untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugte Monomere (a) sind N-Vinylimidazol und 2-Methyl-N-vinylimidazol.

Die Monomere (a) werden in einer Menge von 50-99,5, bevorzugt von 60-96 Gew.-% bezogen auf das Gesamtpolymer eingesetzt.

Geeignete Vernetzer (c) sind solche, die zwei oder mehr radikalisch copolymerisierbare Vinylgruppen im Molekül enthalten. Besonders geeignet sind Alkylenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid und N,N'-Bisacryloylethylendiamin, außerdem N,N'-Divinylethylenharnstoff, N,N'-Divinylpropylenharnstoff, Ethylidenbis-3-(N-vinylpyrrolidon) sowie N,N'-Divinyldiimidazolyl-(2,2')-und 1,1'-Bis(3,3'-vinylbenzimidazolid-2-on)-1,4-butan. Andere brauchbare Vernetzungsmittel sind beispielsweise Alkylenglykoldi(meth)acrylate wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat und Tetramethylenglykoldi(meth)acrylat, aromatische Divinylverbindungen wie Divinylbenzol und Divinytoluol sowie Allylacrylat, Divinyldioxan, Pentaerythrittrialylether und deren Gemische. Bei Polymerisation in Gegenwart von Wasser sind sie natürlich nur geeignet, soweit

sie in der wäßrigen Monomermischung löslich sind.

Die Vernetzer (c) werden für in einer Menge von 0,5-10, bevorzugt von 1-4 Gew. %, bezogen auf alle Monomere des Polymerisats, eingesetzt.

Die Comonomeren (b), werden in Mengen bis zu 49,5, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomermischung, einpolymerisiert. Als Comonomere (b) kommen beispielsweise Styrol, Acrylester, Vinylester, Acrylamide, N-Vinyl-dihydropyridine in Betracht. Bevorzugt werden als Comonomere (b) N-Vinylactame wie 3-Methyl-N-vinylpyrrolidon, insbesondere N-Vinyl-caprolactam und N-Vinylpyrrolidon (VP) verwendet.

Für die erfindungsgemäße Verwendung besonders gut geeignete Polymere sind solche aus N-Vinylimidazol (VI), N-Vinylpyrrolidon (VP) und N,N'-Divinylethylenharnstoff (DVEH), insbesondere solche aus 80-90 Gew.-% VI, 5-15 Gew.-% VP und 2-5 Gew.-% DVEH.

Zur Durchführung der Polymerisation ohne Lösungsmittel wird das Monomeregemisch, bestehend aus basischem Vinylheterocyclus, dem vernetzenden Agens und gegebenenfalls N-Vinylactam oder einem anderen Comonomeren, durch Einleiten von Stickstoff inertisiert und anschließend auf 100 bis 200, vorzugsweise 150 bis 180°C erhitzt. Vorteilhaft ist es, wenn in die Mischung weiter ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn der Ansatz durch Anlegen von Vakuum zum Sieden gebracht wird. Je nach Art der eingesetzten Monomeren und der gewählten Temperatur polymerisiert dann die Mischung innerhalb 1 bis 20 Stunden. Beispielsweise bilden sich bei der Polymerisation von 2Methyl-vinylimidazol mit 2 % N,N'-Divinylethylenharnstoff bei 150°C unter Rühren mit einem kräftigen Rührwerk und einem Druck von 310 mbar nach 2,5 h die ersten Polymerisateilchen, die langsam zunehmen, bis nach 10 h der Ansatz aus einem bräunlichen Pulver besteht. Nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird das neue Polymere in Ausbeuten von über 90 % in Form eines groben Pulvers erhalten.

Eine bevorzugte Herstellungsart ist die Fällungspolymerisation in Wasser. Die Konzentration der Monomeren im Reaktionsansatz wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß der Ansatz über die gesamte Reaktionsdauer hinweg gut rührbar bleibt. Bei zu wenig Wasser werden die Polymerisatkörner nämlich klebrig, so daß ein Rühren schwieriger wird als ganz ohne Wasser. Bei den üblichen Rührkesseln liegt die zweckmäßige Monomerenkonzentration, bezogen auf die wäßrige Mischung, bei ca. 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%. Man kann sie bis auf 50 Gew.-% steigern, wenn kräftige Rührwerke zur Verfügung stehen. Es kann auch zweckmäßig sein, die Polymerisation mit einer relativ konzentrierten Lösung zu beginnen und dann im Verlauf der Reaktion mit Wasser zu verdünnen. Die Polymerisation wird zweckmäßigerweise bei pH-Werten über 6 durchgeführt, um eine eventuell mögliche Verseifung der Comonomeren und/oder Vernetzer zu vermeiden. Die Einstellung des pH-Wertes kann durch Zugabe

geringer Mengen Basen wie Natriumhydroxid oder Ammoniak oder der üblichen Puffersalze wie Soda, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumphosphat erfolgen. Der Ausschluß von Sauerstoff läßt sich dabei dadurch erreichen, daß der Polymerisationsansatz am Sieden gehalten wird, und/oder wie erwähnt mit Hilfe eines Inertgases wie Stickstoff. Die Polymerisationstemperatur kann hier 30 bis 150°C betragen. Vorzugsweise arbeitet man bei 40 bis 100°C.

Bisweilen kann es von Vorteil sein, zur völligen Entfernung von gelöstem Sauerstoff vor oder zu Beginn der Polymerisation geringe Mengen - 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung, - eines Reduktionsmittels wie Natriumsulfit, Natriumpyrosulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure und dergleichen zuzusetzen.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Fällungspolymerisation wird das wasserlösliche Comonomere (vorzugsweise NVP oder ein N-Vinylactam), ein Teil des Vernetzers, Wasser und gegebenenfalls ein Puffer und ein Reduktionsmittel in einem schwachen Stickstoffstrom erhitzt, bis sich die ersten Polymerisateilchen zeigen. Dann wird eine vorher durch Einblasen von Stickstoff inertisierte Mischung aus dem Vinylheterocyclus und dem restlichen Vernetzer und gegebenenfalls Wasser als Verdünnungsmittel innerhalb 0,2 bis 6 Stunden zugegeben.

Häufig kann der Start der Polymerisation durch Zugabe von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung, eines vernetzten, wenig quellbaren Polymerisates auf Basis von basischen Vinylheterocyclen mit einem pK_a -Wert von mindestens 3,8 oder Vinylactamen, insbesondere N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon, beschleunigt werden.

Die Isolierung des anfallenden Polymeren aus der wäßrigen Suspension kann durch Filtration oder Zentrifugieren mit anschließendem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in üblichen Trocknern wie Umluft- oder Vakuumtrockenschrank, Schaufeltrockner oder Stromtrockner erfolgen.

Das Polymerisat wird für die erfindungsgemäße Verwendung in der Regel in Mengen von 0,5-90, vorzugsweise 2-20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Trockenmasse der Beschichtungsformulierung, eingesetzt. Die Korngrößenverteilung der Polymerisatpartikel liegt üblicherweise im Bereich von 0,01-100 µm, bevorzugt im Bereich von 0,3-20 µm.

Ein weiterer Bestandteil der Beschichtungsformulierung ist ein Bindemittel. Als Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylalkohole oder Polyvinylpyrrolidone mit K-Werten zwischen 60 und 90 gut geeignet.

Als weitere Bestandteile der Beschichtungsformulierung können aus der Papierherstellung bekannte Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kalziumkarbonat, Kaolin, Talk, Titandioxid oder Silicate zugegeben werden.

Die Bestandteile werden in einem flüssigen Medium, bevorzugt in Wasser, suspendiert, wobei der Feststoffgehalt üblicherweise zwischen 30 und 80 % liegt und eine Viskosität (Brookfield) zwischen 100 und 3000 mPas erzielt wird.

Diese Suspension wird direkt zur Beschichtung der zu bedruckenden Materialien eingesetzt.

Als Materialien für die erfindungsgemäße Verwendung sind vor allem Papiere und Pappen sowie Kunststofffolien geeignet.

Die bedruckbaren Materialien brauchen in der Regel nicht vorbehandelt zu werden, bevor die das Polymerisat enthaltende Beschichtungsmasse aufgetragen wird.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Veranschaulichung der Erfindung.

Beispiel 1

In einem Rührgefäß mit Rückflußkühler wurde ein Gemisch aus 50 Teilen N-Vinylimidazol, 30 Teilen 2-Methyl-1-vinylimidazol und 30 Teilen N-Vinylpyrrolidon unter Zusatz von 3 Teilen N,N'-Divinylethylenharnstoff bei 250 mbar auf 160°C erhitzt. Nach ca. 90 min traten die ersten unlöslichen Polymerisatpartikel auf. Nach weiteren 2 Stunden Rühren bestand der Reaktionsansatz aus einem trockenen Pulver, das anschließend auf einer Nutsche gewaschen und im Umluftschrank bei 60°C getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 93,5 %.

Beispiel 2

In einem Rührgefäß wurde ein Gemisch aus 4 Teilen N-Vinylpyrrolidon, 0,1 Teilen N,N'-Divinylethylenharnstoff (DVEH), 50 Teilen Wasser und 0,5 Teilen Natronlauge (5 %ig) vorgelegt und im Stickstoffstrom auf 60°C erwärmt. Nach Zugabe von 0,01 Teilen Natriumdithionit wurde 60 min bei 70°C gerührt. Zu der so erhaltenen Suspension wurde eine Lösung von 37 Teilen N-Vinylimidazol und 1,2 Teilen DVEH in 50 Teilen Wasser innerhalb von 3 Stunden dosiert. Anschließend wurde 2 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert. Die Aufarbeitung erfolgte durch Waschen auf einer Nutsche, Nachwaschen mit Wasser und Trocknen im Umluftschrank bei 60°C. Man erhielt ein weißes feinkörniges Produkt in einer Ausbeute von 95 %.

Beispiel 3

Eine Lösung eines Gemisches aus 15 Teilen N-Vinyl-1,4-dihydropyridin und 15 Teilen N-Vinylpyrrolidon wurde in einer mit einem Rückflußkühler ausgestatteten Rührapparatur in 200 Teilen Wasser unter Zusatz von 0,6 Teilen N,N'-Divinylethylenharnstoff zunächst bei einer Temperatur von 60°C unter Rühren mit Stickstoff begast und anschließend mit 1 Teil Natriumdithionit versetzt. Nach einer Stunde wurde zu der so erhaltenen Primärsuspension eine Lösung von 70 Teilen N-Vinylimidazol und 1,4 Teilen N,N'-Divinylethylenharnstoff in 200 Teilen Wasser zugesetzt. Der Ansatz wurde unter Rühren auf 80°C erhitzt und 8 Stunden lang polymerisiert. Nach Abtrennung des erhaltenen Fällungspolymerisats auf einer Nutsche wurde mit Wasser sorgfältig gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 50°C

getrocknet. Die Ausbeute an weißem feinkörnigen und geruchsneutralem Pulver betrug 94,7 %.

Beispiel 4

10 Teile des zerkleinerten Polymers gemäß Beispiel 2 wurden mit 80 Teilen Kalziumkarbonat (95 %) mit einem Partikeldurchmesser kleiner 2 µm sowie 10 Teilen Luviskol K 90® (Polyvinylpyrrolidon) in 100 Teilen Wasser eingearbeitet und homogenisiert. Die so erhaltene Dispersion wurde mittels einem Rollraker, einem Raker, einer Filmpresse, einer Luftbürste oder einer Streichpresse auf dem Papier egalisiert. Die Auftragsmenge lag zwischen 2 und 15 g pro m² Papier.

Beispiel 5

10 Teile des zerkleinerten Polymers gemäß Beispiel 2 wurden mit 75 Teilen Kalziumkarbonat (95 %) mit einem Partikeldurchmesser kleiner 2 µm sowie 10 Teilen Poly(trimethylammoniummethacrylat) und 5 Teilen Polyvinylalkohol Kurraray R1130® in 100 Teilen Wasser eingearbeitet und homogenisiert. Die so erhaltene Dispersion wurde mittels einem Rollraker, einem Raker, einer Filmpresse, einer Luftbürste oder einer Streichpresse auf dem Papier egalisiert. Die Auftragsmenge lag zwischen 2 und 15 g pro m² Papier.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Polymerisats aus

(a) 50 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines basischen Vinylheterocyclus mit einem pK_a-Wert von mindestens 3,8,

(b) 0 bis 49,5 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren und

(c) 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Vernetzers

zur Beschichtung von bedruckbaren Materialien.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat eingesetzt wird, das als basischen Vinylheterocyclus N-Vinylimidazol oder 2-Methyl-1-vinylimidazol oder eine Mischung von beiden einpolymerisiert enthält.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat eingesetzt wird, das als Comonomer (b) ausschließlich N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-1,4-dihydropyridin oder eine Mischung dieser Comonomeren einpolymerisiert enthält.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat eingesetzt wird, das als Vernetzer (c) N,N-Divinylethy-

lenharnstoff einpolymerisiert enthält.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat eingesetzt wird, das in Gegenwart eines Reduktionsmittels hergestellt worden ist. 5
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polymerisat eingesetzt wird, das in Gegenwart von Wasser bei 30 bis 150°C hergestellt worden ist. 10
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eine Korngröße zwischen 0,01 und 100 µm besitzt. 15
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat zur Beschichtung von Papier oder Pappe eingesetzt wird. 20
9. Verwendung nach Anspruch 8 zur Beschichtung von Materialien für den ink-jet Druck.
10. Für den ink-jet Druck geeignete bedruckbare Materialien, die vor dem Druck mit einem Polymerisat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche beschichtet worden sind. 25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 6530

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	GB 2 156 367 A (CIBA GEIGY AG) 9.Oktober 1985 * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 50 * * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 25 * * Seite 5, Zeile 57 - Zeile 61 * * Beispiele 7,8 *	1-10	B41M5/00
A,D	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 143 (M-811), 7.April 1989 & JP 63 307979 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD), 15.Dezember 1988, * Zusammenfassung *	1,10	
A	--- EP 0 698 500 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 28.Februar 1996 * Ansprüche 1,2,4 * * Beispiel 3 *	1,10	
A	--- GB 2 075 034 A (POLAROID CORP) 11.November 1981 * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 5 * * Seite 1, Zeile 32 - Zeile 41 *	1,10	
A	--- US 4 451 582 A (DENZINGER WALTER ET AL) 29.Mai 1984 * Ansprüche 1,5-9 *	1,10	
A,P	--- EP 0 767 072 A (SEIKO EPSON CORP) 9.April 1997 * Seite 2, Zeile 50 - Zeile 57 * * Seite 3, Zeile 58 - Seite 4, Zeile 48 *	1,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4.September 1997	Prüfer Markham, R
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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)