

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 252 386
A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **87109228.4**

(51)

Int. Cl.4: **D06P 1/673**, D06P 1/64 ,
D06P 1/62 , D06P 5/02 ,
D06M 13/50 , //D06P3/06

(22)

Anmeldetag: **26.06.87**

(30)

Priorität: **08.07.86 DE 3622864**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.88 Patentblatt 88/02

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(71)

Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72)

Erfinder: **Scholl, Thomas, Dr.**
Witzfeldstrasse 47a
D-4005 Meerbusch 1(DE)
Erfinder: **Heise, Klaus-Peter, Dr.**
Am Gartenfeld 74
D-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Ehlert, Hans-Albert, Dipl.-Ing.**
Walter-Flex-Strasse 24
D-5090 Leverkusen 1(DE)

(54)

Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen.

(57)

Die Lichtechtheit von Polyamidfärbungen für die Innenausstattung von Kraftfahrzeugen läßt sich erheblich verbessern, wenn man als Färbereihilfsmittel einen 1:2-Kupferkomplex von aromatischen o-Hydroxycarbonylverbindungen, insbesondere Salicylsäure sowie Salicylaldehyd und deren Derivaten, verwendet.
Überraschenderweise zeigt der 1:1-Komplex diese Wirkung nicht im gleichen Maße.

EP 0 252 386 A1

Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Lichtechtheitsverbesserung von Färbungen auf Polyamidfasermaterialien, insbesondere Textilmaterialien für den Automobilsektor, mit Hilfe von Kupferverbindungen.

An die Lichtechtheit von Sitzbezügen, Teppichen und anderen Auskleidungsstoffen für Kraftfahrzeuge werden bekanntlich allerhöchste Ansprüche gestellt, die mit zahlreichen im Handel befindlichen Farbstoffen allein nicht befriedigt werden können.

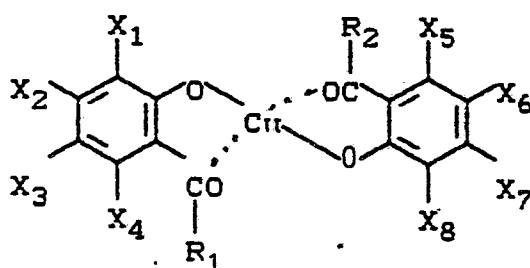
Neben der "normalen" Lichtechtheit gemäß DIN 54 003 und 54 004 wird nämlich auch eine hohe Lichtechtheit bei starker Wärmeeinwirkung verlangt, wie sie neuerdings durch Heißbelichtung gemäß DIN 75 202 (Entwurf) bestimmt wird.

Zur Erfüllung dieser Norm sind daher bereits neben zahlreichen anderen Lichtechtheitsverbesserungsmitteln diverse Kupferverbindungen, so etwa Komplexverbindungen von Schiff'schen Basen, o-Hydroxybenzophenonen und Oximen (vgl. EP-A 51 188 und 113 856), vorgeschlagen werden.

Dennoch konnten diese Hilfsmittel bisher nicht voll den hohen Anforderungen der Automobilhersteller gerecht werden, da die erzielten Effekte nicht ganz ausreichten. Einige der Hilfsmittel besitzen darüber hinaus eine unerwünschte Eigenfarbe und/oder sind wegen ihrer aufwendigen Herstellungsweise verhältnismäßig teuer.

Besonders nachteilig ist schließlich die Tatsache, daß die Wirkung der vorstehend genannten Substanzklassen bei höheren Konzentrationen abnimmt, so daß deren Anwendungsmöglichkeiten limitiert sind.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man weitgehend ohne diese Nachteile zu sehr lichtechten Färbungen gelangt, wenn man als Hilfsmittel 1:2-Kupferkomplexe der Formel



verwendet, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, OH oder OW und

X₁-X₈ unabhängig voneinander H, W, OH, Halogen, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW oder CONH₂ bedeuten und zwei benachbarte Reste

X₁-X₈ auch gemeinsam die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolringes bilden können,

wobei

W für C₁-C₁₈-Alkyl und

V für W oder H stehen,

mit der Maßgabe, daß die vorstehend für X₁-X₈ genannten Substituenten 2. Ordnung maximal 2fach in einem Benzolrest auftreten.

Geeignete Halogenatome sind F, Br und vor allem Cl. Geeignete Alkylreste sind geradkettig oder verzweigt und gegebenenfalls ungesättigt.

Die genannten Säuregruppen können auch in Salzform vorliegen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind symmetrische Typen.

Besonders bevorzugt sind solche der Formel I, worin X₃ und X₆ für C₁-C₁₀-Alkyl oder Chlor stehen sowie solche dieser Formel, worin X₂ und X₇ für OH stehen, wobei die übrigen X-Reste Wasserstoff bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I mit den vorstehend genannten allgemeinen und bevorzugten Bedeutungen worin R_1 und $R_2 = OH$ bedeuten.

Beispiele der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind 1:2-Komplexe des Kupfers mit

- a) Salicylsäure
- 5 b) 5-Methylsalicylsäure (p-Kresotinsäure)
- c) 5-tert.-Butylsalicylsäure
- d) 5-Chlorsalicylsäure
- e) 5-tert.-Octylsalicylsäure
- f) 2,4-Dihydroxybenzoesäure (β -Resourcyssäure)
- 10 g) 2-Hydroxynaphtalin-1-carbonsäure (2-Hydroxy-1-napthoesäure)
- h) 4-Hydroxy-1,3-benzoldicarbonsäure (4-Hydroxy-isophthalsäure)
- i) Salicylaldehyd
- j) 5-Chlorsalicylaldehyd
- k) 3-Methoxysalicylaldehyd.

- 15 Die erfindungsgemäßen Kupfer-Komplexe können auch aus Mischungen aromatischer o-Hydroxycarbonsäuren erhalten werden. Die Einsatzmenge beträgt 0,01 bis 3, vorzugsweise 0,05 bis 0,2 Gew.-% (bezogen auf Polyamid).

- Die Herstellung der erfindungsgemäßen Cu-Komplexe erfolgt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Alkalisalzen von aromatischen o-Hydroxycarbonsäuren in wäßrigem Medium, mit einem
20 Kupfer-II-Salz, wie z.B. $CuCl_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ oder $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

1:2 Cu-Komplexe der Salicylsäure sind z.B. in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 8. Auflage, Verlag Chemie Weinheim 1961, System-Nr. 60, Seite 800-804 beschrieben.

- Die Färbungen auf Polyamidfasern können in herkömmlicher Weise sowohl mit Azo-Metallkomplexfarbstoffen und Anthrachinon-Farbstoffen als auch mit Säurefarbstoffen erzeugt werden. Bevorzugt sind die
25 Metallkomplexfarbstoffe, insbesondere die 1:2-Chrom-oder 1:2-Kobalt-Komplexe von Azoverbindungen, die in der Literatur in großer Zahl beschrieben und im Handel erhältlich sind. Diese Farbstoffe können auch 1 bis 2 Sulfogruppen enthalten.

Die Behandlung der Polyamidmaterialien mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Kupferverbindungen kann vor, während oder nach, bevorzugt während der Färbung, erfolgen.

- 30 Die im Normalfall separat hergestellten Kupferverbindungen kommen, sofern sie nicht wasserlöslich sind, in fein verteilter Form, wie sie durch Mahlung in Gegenwart üblicher Dispergiermittel erhalten wird, zum Einsatz.

- Gemäß einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieses gewissermaßen im "Eintopf" durchgeführt, indem man die Fasermaterialien nicht direkt mit den in fester Form
35 isolierten Kupferverbindungen behandelt, sondern - prinzipiell in beliebiger Reihenfolge - in situ aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien auf der Faser erzeugt.

- Bei dieser Variante werden die Fasern zunächst mit einer Färbeflotte, die außer dem Farbstoff und gegebenenfalls üblichen Färbereihilfsmitteln die metallfreien Verbindungen der Formel I enthält, gefärbt und anschließend mit einer Kupfer-II-Salz-Lösung nachbehandelt. Vorzugsweise werden die Verbindungen der
40 Formel I ohne irgendwelche Co-Katalysatoren eingesetzt. Die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Kupferkomplexen erhältlichen Färbungen zeichnen sich durch eine hohe Beständigkeit gegen Heißlichtbestrahlung gemäß DIN 75 202 aus, wobei auch bei höherer Dosierung dieser Hilfsmittel keine Verfärbung der Faser eintritt.

- Aus der DE-A-2 000 688 sind zwar auch bereits Salicylsäurederivate als Färbereihilfsmittel bekannt.
45 Jedoch werden diese Verbindungen dort für einen völlig anderen Zweck, nämlich zur Vermeidung des sogenannten Catalytic-Fading-Effekten, eingesetzt.

- Auch wurde nicht erkannt, daß gerade die Cu-Komplexe eine herausragende lichtechtheitsverbessernde Wirkung besitzen und von diesen im besonderen die 1:2-Komplexe. 1:1-Komplexe erreichen überraschenderweise nicht den Stand der Technik. Andere Metallsalze aromatischer Hydroxycarbonsäuren wirken
50 noch viel schwächer.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile.

Beispiel 1

Herstellung von Disalicylat-Kupfer 138 g Salicylsäure werden in 500 ml Wasser unter Zugabe von 100 g 40 %iger NaOH gelöst. Anschließend tropft man bei 50°C eine Lösung von 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 350 ml H_2O hinzu und rührt 1 Stunde bei 50°C nach. Nach dem Abfiltrieren erhält man 160 g Kupferkomplex als grüne Kristalle mit einem Cu-Gehalt von 18 %.

Beispiel 2

Di-p-tert.-butylsalicylat-Kupfer werden aus 2 Mol 5-tert.-Butylsalicylsäure, 2 Mol NaOH und 1 Mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nach dem Verfahren von Beispiel 1 als grüne Kristalle mit einem Cu-Gehalt von 14 % erhalten.

Beispiel 3

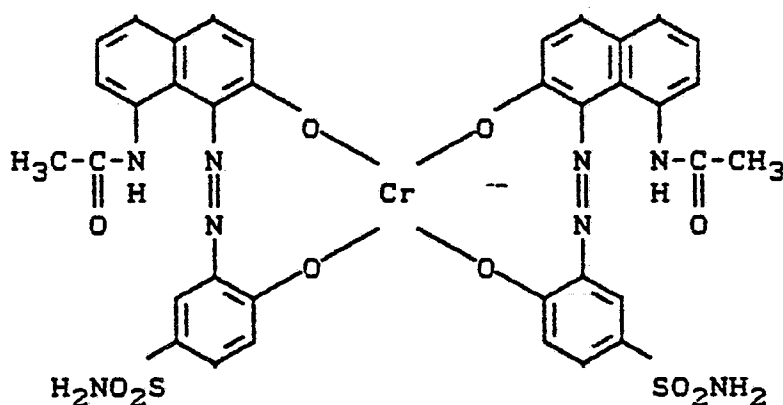
Disalicylat-Kupfer-5,5'-disulfonsäure-Na-Salz 234 g 2-Hydroxybenzoesäure-5-sulfonsäure und 80 g NaOH werden in 620 g Wasser aufgelöst. Dann tropft man eine Lösung von 125 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 350 ml Wasser hinzu und erhitzt 1 Stunde auf 50°C. Man erhält eine dunkelgrüne, ca. 22 %ige wäßrige Lösung von Disalicylat-Kupfer-5,5'-disulfonsäure-Na-Salz, die in dieser Form zur Stabilisierung von Polyamid-Färbungen eingesetzt werden kann.

Beispiel 4

61 g Salicylaldehyd und 20 g NaOH werden zu 350 ml Wasser gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 62,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 175 ml Wasser versetzt. Nach Absaugen und Trocknen erhält man ca. 70 g grüne Kristalle mit einem Cu-Gehalt von 18,4 %.

Beispiel 5

100 Teile Polyamid-6-Fasermaterial werden in 2.000 Teile wäßrige Färbeflotte eingetragen die 0,08 Teile des Kupfer-Komplexes des Herstellungsbeispiels 1 und 0,15 Teile des Farbstoffes der Formel



erhält. Durch Zugabe von Mono- und Dinatriumphosphat wird ein pH-Wert von 8 eingestellt. Dann wird die Flottentemperatur unter Bewegung des Färbegutes langsam auf 98 bis 100°C. erhöht und 60 Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Anschließend wird die Färbung dem Färbegrad entnommen, gespült und getrocknet.

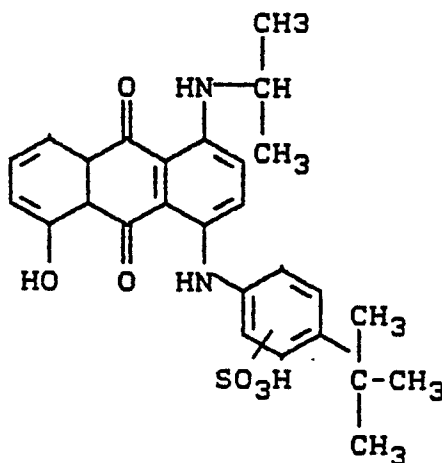
Die Färbung wird zusammen mit einer ohne den genannten Kupferkomplex hergestellten Vergleichsfärbung gemäß dem Entwurf DIN 75 202 einer Heißbelichtung ausgesetzt. Die so hergestellte Färbung zeigt eine ausgezeichnete Lichtechtheit.

Beispiel 6

Eine gleichgute Verbesserung der Beständigkeit gegenüber Heißbelichtung erhält man, wenn die Flotte nicht auf pH 8, sondern mit Mononatriumphosphat und Essigsäure auf pH 5,5 eingestellt wird.

Beispiel 7

100 Teile Polyamid-6-Material werden in 2.000 Teile wäßriger Färbeflotte eingetragen, die 0,15 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Kupferkomplexes und 0,15 Teile des Farbstoffes der Formel



enthalten.

Die Färbeflotte wird auf pH 5,5 unter Zuhilfenahme eines Puffergemisches aus Monoatriumphosphat und Essigsäure eingestellt. Man behandelt eine Stunde bei 98 bis 100°C, spült und trocknet.

Die so hergestellte Färbung zeigt eine deutlich bessere Lichtechtheit als eine ohne den genannten Kupferkomplex hergestellt.

Beispiel 8

Werden die nach den Beispielen 5 bis 7 hergestellten Färbungen anschließend bei 180°C während 30 sec. thermofixiert, so bleibt die Lichtechtheitsverbesserung voll erhalten.

Beispiel 9

Werden die nach den Beispielen 5 bis 7 hergestellten Färbungen bei pH 8 bzw. bei pH 5,5 eingestellt mit den entsprechenden Puffermischungen, während 30 Minuten bei 98 bis 100°C in wäßrigem Medium behandelt, bleibt die Lichtechtheitsverbesserung voll erhalten.

Beispiel 10

Bei den nach den Beispielen 5 bis 7 hergestellten Färbung ist der Farbton gegenüber den ohne den genannten Kupferkomplex hergestellten Färbungen praktisch nicht beeinflusst, im Gegensatz zu den in EP-A-51 188, Applikationsbeispiel 2a und EP-A-113 856, Applikationsbeispielen 1a und 2 aufgeführten Färbungen.

Wird wie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben verfahren, jedoch die in Herstellungsbeispiel 2 beschriebene Kupferverbindung verwendet, erhält man sowohl bei pH 8 als auch bei pH 5,5 eine deutliche Verbesserung der Heißlichtechtheit.

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Wird wie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben verfahren, jedoch der literaturbekannte 1:1-Kupersalicylat-Komplex verwendet wird sowohl bei pH 8 als auch bei pH 5,5 der Färbeflotte nur eine geringe Verbesserung der Heißlichtechtheit erzielt.

Beispiel 12

Eine in bekannter Weise aus langer Flotte hergestellte Polyamid-6-Färbung mit dem Farbstoff "Acid Yellow 151" (C.I. 14906) wird nach Fertigstellung und Trocknen wie folgt behandelt:

Die Färbung wird mit 0,7 g/l einer 20 %igen wäßrigen Dispersion des in Beispiel 1 beschriebenen Kupferkomplexes auf dem Foulard imprägniert. Die Naßgewichtszunahme beträgt 70 %.

Nach dem Imprägnieren wird bei 120°C getrocknet und anschließend während 30 sec. bei 180°C thermofixiert.

Die so behandelte Färbung hat, nach Entwurf DIN 75 202 belichtet, eine deutlich bessere Lichtechtheit gegenüber der unehandelten Färbung.

Beispiel 13

Setzt man dem Färbebad gemäß Beispielen 5 bis 7 bzw. dem Imprägnierbad aus dem Beispiel 12 anstelle des Kupferkomplexes, aus dem Herstellungsbeispiel 1 Kupfersulfat und Natriumsalicylat im Molverhältnis 1:1,8 bis 1:3 ein, so wird auch dann eine Verbesserung der Lichtechtheit erzielt.

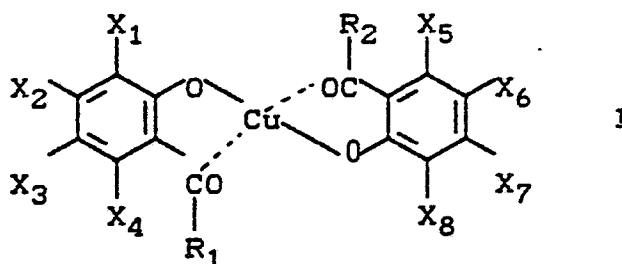
Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Wird wie in den Beispielen 5 bis 7 beschrieben gefärbt, jedoch anstelle des Kupfer-Komplexes aus Beispiel 1 der entsprechende Nickel-oder Zink-Komplex mit 0,1 % bezogen auf das Fasergewicht verwendet, so erhält man weder bei pH 5,5 noch bei pH 8 der Färbeflotte eine Lichtechtheitsverbesserung.

Die Färbungen verhalten sich so, als sei kein Lichtschutzmittel der Färbeflotte zugesetzt worden.

35 Ansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Lichtechtheit von Polyamidfärbungen durch Verwendung von Kupferverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupferverbindungen die 1:2-Komplexe von aromatischen Hydroxycarbonylverbindungen der Formel (I)



einsetzt, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander H, OH oder OW und

X₁-X₈ unabhängig voneinander H, W, OH, Halogen, CN, NH₂, NVW, SO₃H, COOH, COOW, CONVW oder CONH₂ bedeuten und zwei benachbarte Reste

X₁-X₈ auch gemeinsam die restlichen Glieder eines ankondensierten Benzolringes bilden können,

wobei

W für C₁-C₁₈-Alkyl und

5

V für W oder H stehen,

mit der Maßgabe, daß die vorstehend für X₁-X₈ genannten Substituenten 2. Ordnung maximal 2fach in einem Benzolrest auftreten.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 3 % (bezogen auf das Fasergewicht) der Kupferverbindung verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 1:2-Kupferverbindungen der Salicylsäure, 5-Methylsalicylsäure, 5-tert.-Butylsalicylsäure, 5-Chlorsalicylsäure oder Naphthoesäure verwendet.

15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 1:2-Kupferverbindung des Salicylaldehyds oder 5-Chlorsalicylaldehyds verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die 1:2-Kupferverbindung der Salicylsäure verwendet.

20 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kupferverbindungen dem Färbebad zusetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyamidfärbungen von Metallkomplexfarbstoffen verbessert.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Färbungen von synthetischen Polyamiden verbessert.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	EP-A-0 162 811 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1,7-10 *	1,2,6-8	D 06 P 1/673 D 06 P 1/64 D 06 P 1/62 D 06 P 5/02 D 06 M 13/50 D 06 P 3/06
Y	EP-A-0 181 836 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche 1-4; Seite 1, letzter Absatz - Seite 2, Zeile 2; Beispiele 1-5 *	1-3,5	
Y	GB-A- 689 629 (I.C.I.) * Seite 3, Ansprüche 1,2; Seite 1, Zeilen 40-68; Seite 2, Beispiel 2 *	1,3,5	
A	US-A-3 226 178 (ISAAC FLETCHER WALKER) * Spalte 1, Zeilen 31-48; Spalte 3, Zeilen 42-46 *	1,2,6-8	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 96, Nr. 16, April 1982, Seite 88, Zusammenfassung Nr. 124453b, Columbus, Ohio, US; & JP-A-82 05 987 (SAND K.K.) 12-01-1982 * Zusammenfassung *	1,8	D 06 P D 06 M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-09-1987	Prüfer DEKEIREL M.J.
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 20, November 1984, Seiten 107-108, Zusammenfassung Nr. 173255u, Columbus, Ohio, US; & JP-A-59 53 564 (DAINIPPON TORYO CO., LTD) 28-03-1984 * Zusammenfassung *	1															

A	DE-B-1 264 388 (BASF) * Ansprüche 1,4; Spalte 3, Zeile 8 *	1															

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-09-1987	Prüfer DEKEIREL M. J.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td></td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur																	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																