

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 897 974 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(51) Int. Cl.⁶: C11D 3/395

(21) Anmeldenummer: 98115223.4

(22) Anmeldetag: 13.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Erfinder:
• Josa, Jaume
08222 Terrassa (ES)
• Arranz, Adolf
08026 Barcelona (ES)

(30) Priorität: 21.08.1997 US 56486

(54) Verwendung von quartären Acetonitrilverbindungen als Aktivatoren für Waschmittel

(57) Zur Aktivierung von Waschmitteln, insbesondere solchen mit einem Gehalt an anorganischen Persauerstoffverbindungen, wird die Verwendung von quartären Acetonitrilverbindungen der Formel (I),



in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen Atomen steht und die Gruppen R² und R³ auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, vorgeschlagen. Die Aktivatoren können Flüssigwaschmitteln direkt zugesetzt werden oder können der Waschflotte zusammen mit den Waschmitteln in Form wässriger Zubereitungen zugesetzt werden. Ohne Zusatz von Wasserstoffperoxid wird auch bei niedrigen Waschttemperaturen eine deutliche Farbaufhellung erzielt.

EP 0 897 974 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

5 [0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von quartären Acetonitrilverbindungen als Aktivatoren für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen enthaltende Waschmittel.

Stand der Technik

10 [0002] Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H₂O₂ oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine
15 ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und
20 Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxybenzolsulfonat, Natriumisononanoyloxybenzolsulfonat und acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60 °C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

25 [0003] Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung. Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre.

30 [0004] Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, neue Aktivatoren für die Herstellung von Waschmitteln zur Verfügung zu stellen, die bei niedrigen Temperaturen zu einer verbesserten Entfernung bleichbarer Anschmutzungen führen, ohne dabei das Gewebe zu schädigen.

Beschreibung der Erfindung

35 [0005] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von quartären Acetonitrilverbindungen der Formel (I),



45 in der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und die Gruppen R² und R³ auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroratome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für Waschmittel, insbesondere für solche, die anorganische Persauerstoffverbindungen enthalten.

50 [0006] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die quartären Acetonitrilverbindungen, vorzugsweise N-Methylmorpholiniumacetonitril-Methosulfat, in der Lage sind, schon bei niedrigen Temperaturen im Bereich der Kaltwäsche (etwa 20 bis 35°C) anorganische Persauerstoffverbindungen wie beispielsweise Alkaliperborate oder -percarbonate zu aktivieren, so daß diese eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Anschmutzungen, die der Bleiche zugänglich sind, praktisch vollständig entfärben. Die Aktivatoren können Flüssigwaschmitteln direkt zugesetzt werden, im Fall von festen
55 Waschmitteln, empfiehlt es sich, die Aktivatoren beispielsweise als wäßrige Zubereitungen mit in die Waschflotte zu geben. Die Erfindung schließt dabei die Erkenntnis ein, daß die Wirkung die gängiger Bleichaktivatoren wie beispielsweise TAED deutlich übertrifft und die Mitverwendung von Wasserstoffperoxid nicht erforderlich, vielfach sogar unerwünscht ist.

Quartäre Acetonitrilverbindungen

[0007] Die Herstellung der quartären Acetonitrilverbindungen kann nach bekannten Verfahren oder in Anlehnung an diese erfolgen, wie sie zum Beispiel von *Abraham in Progr.Phys.Org.Chem. 11, 1 (1974)* oder von *Arnett in J.Am.Chem.Soc. 102, 5829(1980)* veröffentlicht worden sind. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I), in der R² und R³ unter Einbeziehung des quaternären N-Atoms einen Morpholinium-Ring bilden. In diesen ist R¹ vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen, insbesondere eine Methylgruppe. Zu den Anionen X- gehören insbesondere die Halogenide wie Chlorid, Fluorid, Iodid und Bromid, Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Metho- und Ethosulfat, Chlorat, Perchlorat, und die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat. Bevorzugt ist der Einsatz von Verbindungen gemäß Formel (I), in denen X- Methosulfat ist.

Waschmittel

[0008] Die quartären Acetonitrilverbindungen können Flüssigwaschmitteln in Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - zugegeben werden. Ferner ist es auch möglich, wäßrige Zubereitungen der quartären Acetonitrilverbindungen herzustellen, welche dann als Additive zusammen mit festen oder flüssigen Waschmitteln der Waschflotte in solchen Mengen zugesetzt werden, daß sich eine Einsatzkonzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - ergibt.

[0009] Die Waschmittel können dabei neben Bleichmitteln und oberflächenaktiven Stoffen weitere typische Inhaltsstoffe wie beispielsweise Builder, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Verdickungsmittel, Soil repellants, Schauminhibitoren, Lösungsvermittler, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen.

[0010] Unter den als **Bleichmittel** dienenden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H₂O₂-liefernde persäure Salze der Persäuren wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

[0011] Als **oberflächenaktive Stoffe** können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise *J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124* oder *J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217* verwiesen.

[0012] Geeignete **Builder** sind Zeolithe, Schichtsilicate, Phosphate sowie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren. Als **Verdickungsmittel** können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzten gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit

Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 bis 10% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1% eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb 1000000 besitzen. Beispiele hierfür sind unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältliche Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-% besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

[0013] Als **Enzyme** kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipase, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu mono- und polyfunktionellen Alkoholen und Phosphonaten können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H₃BO₃), der Metaborsäure (HBO₂) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure H₂B₄O₇). Beim Einsatz im maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche **Schauminhibitoren** zuzusetzen. Geeignete Schauminhibitoren enthalten beispielsweise bekannte Organopolysiloxane, Paraffine oder Wachse.

Beispiele

[0014] In einer konventionellen Waschmaschine der Firma Miele wurden jeweils 3 kg mit verschiedenen Anschmutzungen versehene Baumwoll- (BW) bzw. Polyestergewebe (PE) bei 30°C und einer Wasserhärte von 26° dH mit 200 g eines handelsüblichen Waschmittels (Wipp Progress, Henkel Ibérica S.A./ES) gewaschen. In den Waschgang wurden zusätzlich jeweils 2 g

- (1) N-Methylmorpholiniumacetonitril-Methosulfat (MMA),
- (V1) Wasserstoffperoxid in Form einer 30 Gew.-%igen Lösung bzw.
- (V2) Tetraacetylenhydriamin (TAED)

eindosiert. Anschließend wurde die Aufhellung des Gewebes, entsprechend der Fleckentfernung, photometrisch bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Beispiel 1 ist erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1

Farbaufhellung						
Farbaufhellung [%-rel.]	Baumwolle			Polyester		
	1	V1	V2	1	V1	V2
Anschmutzungen						
Tee	17,1	13,5	12,1	19,3	7,0	8,0
Rotwein	14,5	6,5	6,6	23,5	9,0	10,0
Kaffee	8,2	6,2	7,1	4,8	2,5	1,0
Johannisbeere	8,7	4,5	7,0	16,7	5,8	6,1
Tomatenketchup	11,6	2,3	3,3	9,3	1,8	2,2
Lippenstift	5,6	5,0	5,5	2,6	2,5	2,5
Make-Up	4,6	-3,5	-3,6	8,6	4,9	4,8
Kragenschmutz	2,8	-4,8	-5,0	-1,4	-0,4	-1,0

[0015] Man erkennt, daß über alle Anschmutzungen der Aktivator MMA einer stärkeren Farbaufhellung, d.h. zu einer

besseren Fleckentfernung führt, als Wasserstoffperoxid oder TAED.

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von quartären Acetonitrilverbindungen der Formel (I),



15 n der R¹, R² und R³ unabhängig voneinander eine Alkyl-, Alkenyl oder Arylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und die Gruppen R² und R³ auch Teil eines das N-Atom und gegebenenfalls weitere Heteroatome einschließenden Heterocyclusses sein können, und X ein ladungsausgleichendes Anion ist, als Aktivatoren für Waschmittel.

- 20 2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man quartäre Acetonitrilverbindungen der Formel (I) einsetzt, in der R¹ für eine Methylgruppe und X für Methosulfat steht und R² und R³ unter Einbeziehung des quartären Stickstoffs einen Morpholiniumring bilden.

- 25 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die quartären Acetonitrilverbindungen flüssigen Waschmitteln in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel - zusetzt.

- 30 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die quartären Acetonitrilverbindungen in Form wäßriger Zubereitungen zusammen mit festen oder flüssigen Waschmitteln der Waschflotte in solchen Mengen zusetzt, daß sich eine Einsatzkonzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Waschmittel ergibt.

- 35 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aktivatoren nicht zusammen mit Wasserstoffperoxid eingesetzt werden.
- 40
- 45
- 50
- 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 5223

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 790 244 A (HOECHST AG) 20. August 1997 * Beispiel 7 * * Ansprüche 1-4 * ---	1-5	C11D3/395
X	WO 96 40661 A (CLOROX CO) 19. Dezember 1996 * Ansprüche 1-24 * * Tabelle 9A * ---	1-5	
P,X	DE 196 49 384 A (BASF AG) 4. Juni 1998 * Ansprüche 1-5 * ---	1-5	
P,X	WO 98 23532 A (CLOROX CO) 4. Juni 1998 * Seite 11, Zeile 14 - Seite 12, Zeile 23 * * Ansprüche 1-18 * ---	1-5	
P,X	Tenside Surf. Det. 34, (6), (1997), seite 404-409 Neue reaktive Bleichaktivatoren - eine Gratwanderung zwischen Bleicheffizienz und Farb-/Faserschädigung XP000726030 *Zusammenfassung* ---	1-3	
X	EP 0 464 880 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 8. Januar 1992 * Anspruch 1 * ---	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. November 1998	Prüfer Richards, 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 5223

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 10, 5. März 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 80022c, "Detergents for automatic dishwashers" XP000152928 * Zusammenfassung *	1	
X	& JP 01 198700 A (KAO CORPORATION) 10. August 1989 ---	1	
A	EP 0 008 475 A (SHELL INT RESEARCH) 5. März 1980 * Ansprüche 1-4 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23. November 1998	Prüfer Richards, 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	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)