



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 291 466 A5

5(51) A 01 N 25/32  
A 01 N 43/66  
A 01 N 35/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD A 01 N / 337 263 8 (22) 23.01.90 (44) 04.07.91

- (71) Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE  
(72) Thust, Ulf, Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Naumann, Jutta; Trautner, Kurt, Dipl.-Chem.; Fieseler, Christine, Dipl.-  
Biol.; Klaeger, Hans-Dieter; Kellner, Kurt, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Pfeiffer, Hans-Dieter, Dr. rer. nat.  
Dipl.-Chem.; Wigert, Heinz, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE  
(73) Chemie AG Bitterfeld – Wolfen, O - 4400 Bitterfeld; Martin-Luther-Universität Halle, Sektion Chemie, O - 4010  
Halle; Referenzlaboratorium für Desinfektion, O - 9935 Markneukirchen; VEB Kali-Chemie Lithoponewerk  
Fürstenwalde, O - 1240 Fürstenwalde, DE  
(74) siehe (71)

(54) Neue anwenderfreundliche Konservierungsmittel

(55) Konservierungsmittel; fungizide und bakterizide Wirkung; quartäre mikrobizide Ammoniumverbindungen;  
N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin; aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen; Formaldehyd;  
Ethanolamin; aliphatische oder aromatische Mono- oder Dialdehyde; Lagerstabilität  
(57) Die Erfindung betrifft neue anwenderfreundliche Konservierungsmittel für technische Produkte mit fungizider  
und bakterizider Wirkung. Erfindungsgemäß enthalten die neuen Mittel bekannte quartäre mikrobizid wirksame  
Ammoniumverbindungen, N,N',N''-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin, übliche Hilfs- und Trägerstoffe und  
als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie acetalartige Verbindungen, die durch Umsetzung von  
1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit  
aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden hergestellt werden. Die neuen Mittel zeichnen sich durch  
eine sehr gute Wirksamkeit, hohe Lagerstabilität und Verträglichkeit aus.

## Patentansprüche:

1. Neue anwenderfreundliche Konservierungsmittel für wäßrige Dispersionen oder Lösungen mit Zusatz von bekannten quartären mikrobizid wirksamen Ammoniumverbindungen, N,N',N"-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin und üblichen Hilfs- und Trägerstoffen, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Wirkstoffe aldehydgruppenfreie, wasserlösliche und lagerstabile acetalartige Verbindungen enthalten sind, die durch Umsetzung von N,N',N"-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolhydrotriazin oder äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden mit einem Äquivalenzverhältnis der OH-Gruppen zu den Aldehydgruppen von 10:1 bis 9 hergestellt werden.
2. Neue anwenderfreundliche Konservierungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß für die Umsetzung als aliphatische oder aromatische Mono- oder Dialdehyde vorzugsweise Glutardialdehyd eingesetzt wird.
3. Neue anwenderfreundliche Konservierungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die wasserlöslichen Wirkstoffe einen pH-Wert von 7 bis 13, vorzugsweise 7 bis 10, besitzen.
4. Neue anwenderfreundliche Konservierungsmittel nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Bestandteile im Gewichtsverhältnis acetalartige Verbindungen:bekannten mikrobizid wirksamen Verbindungen:N,N',N"-1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin = 0,5 bis 20:0,1 bis 10:1, enthalten sind.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Konservierungsmittel für technische Produkte mit fungizider und bakterizider Wirkung, die sich durch besonders hohe Anwenderfreundlichkeit auszeichnen.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Konservierung technischer Produkte, insbesondere von wäßrigen Systemen, gegenüber schädlichen oder unerwünschten Mikroorganismen ist eine unerläßliche Maßnahme bei vielen Produktgruppen. Das betrifft z. B. wäßrige Dispersionen von Anstrichstoffen (Latextypen), wäßrige Leime, Metallbearbeitungsflüssigkeiten, Schlichten, die Zellulose- und Lederverarbeitung sowie eine Reihe von Haushaltchemikalien, wie Textilappreturen und andere Flüssigprodukte.

Dafür sind eine ganze Reihe von Konservierungsmitteln bekannt (K. H. Wallhäußer, Praxis der Sterilisation, Desinfektion und Konservierung, 3. Auflage, Thieme-Verlag Stuttgart, New York 1984).

Dazu sind je nach Verwendungszweck, pH-Bereich, Zeitdauer der Konservierung, Vorbelastung durch Keime und Art des zu schützenden Produktes unterschiedliche chemische Mittel vorgeschlagen worden. Sie sind in den letzten Jahren stärker unter staatliche Kontrolle genommen worden, weil die Anwendung oft nach durchschlagender Wirkung und nicht nach Anwenderfreundlichkeit hinsichtlich Toxikologie, Ökologie und Verträglichkeit erfolgte. Das betrifft chlorierte persistente Phenole, Formaldehyd und andere Aldehyde bzw. ähnliche aggressive Stoffe.

Der derzeitige Stand wird charakterisiert durch die Anwendung von nicht flüchtigen Fungiziden und Bakteriziden wie Dithiocarbamaten, Benziothiazolen, Imidazolderivaten, Formaldehydkondensaten, z. B. Methylolen und Hexahydrotriazinen speziell 1,3,5-Tris-(2-hydroxyethyl)-hexahydrotriazin (DE-AS 1 148 706, DE-AS 1 160 985, DE-AS 1 183 632, DE-OS 1 903 864, DE-AS 2 337 755, US-PS 3 755 590, US-PS 4 605 737).

Ebenso bekannt sind quartäre Ammoniumverbindungen, chlorierte, substituierte Phenolderivate und Methylen-bis-rhodanid. (U. Thust, Mitteilungsblatt Chemische Gesellschaft der DDR, 1985, 8, S. 179-188).

Es ist bisher nicht gelungen, aldehydgebundene Konservierungsmittel zu entwickeln, die die durchgreifende mikrobizide Wirkung und die ökonomische Effizienz von Formaldehyd oder anderer niederer Aldehyde aufweisen, ohne wenigstens Aldehyd spurenweise abzuspalten (Formale, Methylale). Eine wirklich durchschlagend wirksame Konservierung für technische Produkte erfordert sehr kompliziert aufgebaute Heterocyclensysteme (z. B. Isothiazolone), die erhebliche Aufwendungen bei ihrer Herstellung erfordern, wobei bei Hautkontakt ebenfalls Verträglichkeitsprobleme auftreten können.

## Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von neuen Konservierungsmitteln, die neben einer guten fungiziden und bakteriziden Wirkung eine besonders hohe Anwenderfreundlichkeit hinsichtlich Toxikologie, Hautverträglichkeit, Geruch und Korrosivität besitzen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht im Auffinden neuer, hochwirksamer aldehydgebundener Konservierungsmittel für technische Produkte, die sich effektiv herstellen lassen und keinen freien Aldehyd aufweisen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst, indem die neuen Konservierungsmittel neben bekannten mikrobizid wirksamen quartären Ammoniumverbindungen und N,N',N''-Iris-(2-hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin (im folgenden als HHT bezeichnet) und üblichen Hilfs- und Trägerstoffen als Wirkstoffe acetalartige aldehydgruppenfreie Verbindungen (Ethanolaminacetale, im folgenden als EA-Acetale bezeichnet) enthalten, die durch Umsetzung von HHT bzw. äquimolaren Mengen Formaldehyd und Ethanolamin mit aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden in Äquivalenzverhältnissen der OH-Gruppen im HHT zu den Aldehydgruppen in den aliphatischen oder aromatischen Mono- oder Dialdehyden von 10:1 bis 9 hergestellt werden und die mit Zugabe von Säuren auf pH-Werte von 7 bis 13 eingestellt werden können, vorzugsweise von 7 bis 10.

Als Aldehyde eignen sich Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Trichloracetaldehyd, Glyoxal, 2-Ethylhexenal, Glutardialdehyd u. a. m. Letzterer ist besonders empfehlenswert.

Die erfindungsgemäßen EA-Acetale sind neutralisiert und alkalisch stabile, wasserlösliche, gering toxische, gut hautverträgliche, wenig korrosive Verbindungen, die nur geringen Eigengeruch haben. Sie besitzen bakterizide, fungizide und virizide Eigenschaften. Zur Neutralisation eignen sich organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, aber auch anorganische wie Salz- oder Schwefelsäure. Aldehydgruppen können analytisch nicht nachgewiesen werden. In den neuen Konservierungsmitteln sind die HHT-Acetale mit mikrobizid quartären Ammoniumverbindungen, wie z. B.

Dimethylbenzylalkyl (C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>) ammoniumchlorid (Benzalkoniumchlorid; C<sub>4</sub>) oder Dimethylbenzylacetamidododezylammoniumchlorid (Methalkoniumchlorid; Quartolan) und HHT in Gewichtsverhältnissen 0,5 bis 20:0,1 bis 10:1 kombiniert. Daneben können übliche Träger- und Hilfsstoffe, z. B. Tenside, Entschäumer, Parfümöle u. a. m. enthalten sein.

Die Konservierungsmittel enthalten vorwiegend 10 bis 60 % Wirkstoffe und zeigen bereits ab 0,01 % Wirksamkeit. Für den praktischen Einsatz sind im allgemeinen 0,1 bis 3 %, vorzugsweise 0,3 bis 1 % zu empfehlen.

Es ist auch möglich, die neuen Konservierungsmittel in Kombination mit weiteren bekannten Wirkstoffen bzw. Konservierungsmitteln einzusetzen.

In einigen Fällen wird die gewünschte Wirkung auch ohne Zusatz von quartären Ammoniumverbindungen erreicht.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

Vergleichsmuster und Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Konservierungsmittel

**Tabelle 1** Vergleichsmuster

Konservierungsmittel aus folgenden Wirkstoffen bzw. Wirkstoffgemischen

| Muster | Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen (bekannt)                                                |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V1     | Formaldehyd                                                                                     |
| V2     | Methalkoniumchlorid (Quartolan)                                                                 |
| V3     | HHT                                                                                             |
| V4     | Benzisothiazolon-(3)                                                                            |
| V5     | Pentachlorphenol                                                                                |
| V6     | Gemisch aus Formaldehyd, Tributylzinbenzoat und Methalkoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 4:1:1 |
| V7     | Thiuram                                                                                         |
| V8     | Chloracetamid                                                                                   |

In den folgenden Tabellen werden folgende Abkürzungen für Komponenten der erfindungsgemäßen Konservierungsmittel verwendet:

|                     |          |
|---------------------|----------|
| <b>Aldehyde</b>     | <b>A</b> |
| Glutardialdehyd     | AG       |
| Butyraldehyd        | AB       |
| Isobutyraldehyd     | AI       |
| Trichloracetaldehyd | AT       |
| Glyoxal             | AG1      |
| 2-Ethylhexen-2-al   | AH       |

#### Quaternäre Ammoniumsalze (Quats)

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| Methalkoniumchlorid              | QM |
| Benzalkoniumchlorid              | QB |
| Dimethyldidodecylammoniumchlorid | QD |

#### Säuren

|               |    |
|---------------|----|
| Ameisensäure  | SA |
| Essigsäure    | SE |
| Schwefelsäure | SO |
| Salzsäure     | SH |

Tabelle 2 Erfindungsgemäße Konservierungsmittel (E 1–E 18)

| Lfd.<br>Nr. | Komponenten<br>EA-Acetale |                                          | Gewichtsverhältnisse |                             | Neutralisation |         |
|-------------|---------------------------|------------------------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|---------|
|             | Alde-<br>hyde             | Verhältnis<br>OH- zu Alde-<br>hydgruppen | Art<br>des<br>Quats  | EA-<br>Ace-:Quat:HHT<br>tal | Säure          | pH-Wert |
| E 1         | AG                        | 10:3                                     | QM                   | 1 :0,8:1                    | –              | 13,0    |
| E 2         | AG                        | 10:3                                     | QM                   | 0,5:0,5:1                   | SE             | 8,5     |
| E 3         | AG                        | 10:5                                     | QM                   | 20 :5 :1                    | SO             | 8,0     |
| E 4         | AG                        | 10:9                                     | QB                   | 5 :4 :1                     | SA             | 8,5     |
| E 5         | AG                        | 10:1                                     | QB                   | 2 :0,5:1                    | SH             | 8,5     |
| E 6         | AG                        | 10:4                                     | QB                   | 1,5:1 :1                    | –              | 13,0    |
| E 7         | AG                        | 10:3                                     | –                    | 0,9:0 :1                    | –              | 12,5    |
| E 8         | AG                        | 10:4                                     | –                    | 1,2:0 :1                    | SE             | 8,5     |
| E 9         | AB                        | 10:3                                     | QD                   | 1 :1 :1                     | –              | 12,5    |
| E 10        | AB                        | 10:9                                     | QD                   | 5 :4 :1                     | SE             | 8,5     |
| E 11        | AI                        | 10:1                                     | QM                   | 20 :0,8:1                   | –              | 13,5    |
| E 12        | AI                        | 10:5                                     | QB                   | 0,5:3 :1                    | SA             | 8,0     |
| E 13        | AT                        | 10:4                                     | QM                   | 1 :10 :1                    | SE             | 7,5     |
| E 14        | AT                        | 10:8                                     | QM                   | 3 :8 :1                     | SA             | 8,5     |
| E 15        | AG 1                      | 10:1                                     | QD                   | 20 :5 :1                    | SE             | 8,5     |
| E 16        | AG 1                      | 10:9                                     | –                    | 0,5:0 :1                    | –              | 13,0    |
| E 17        | AH                        | 10:4                                     | QM                   | 1,5:1 :1                    | SE             | 8,5     |
| E 18        | AH                        | 10:3                                     | QM                   | 0,9:1 :1                    | SE             | 9,0     |

**Beispiel 2 Konservierung von Kunstharzdispersionen****Methodik:****1. Prüfung auf Keimfreiheit (Test A)**

Die technischen Dispersionen (Polyvinylacetat, Typ deckweiß [PV], Polyacrylat-Fassadenfarbe [PA], Polyacrylat-Einlaßgrund [EG], im folgenden werden die Abkürzungen verwendet) werden mit dem Konservierungsmittel unter Angabe der Gesamtwirkstoffkonzentration in Masseanteilen in % gemischt.

Anschließend werden Proben von 1 ml entnommen und in abgeflammt, mit Sabourand-Nährmedium (1) bzw. mit Thioglykolat-Nährmedium (2) gefüllte Reagenzgläser gegeben. Die Proben mit Kulturmedium (1) werden 10 Tage bei 22–24°C und die mit Kulturmedium (2) 10 Tage bei 30–32°C im Brutschrank bebrütet.

Bonitur: 0 kein Befall  
1 geringer Befall  
2 starker Befall

**2. Prüfung auf Lagerstabilität (Test B)**

Die technischen Dispersionen PV, PA und EG werden mit den Konservierungsmitteln gemischt (Angabe der Gesamtwirkstoffkonzentration), in einem Prüfglas verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert.

Die Bewertung erfolgt monatlich nach folgender Bonitur:

0 kein Befall  
1 geringer Befall  
2 starker Befall

**3. Prüfung auf Filmstabilität (Test C)**

Anstrichträger aus Filterpapier werden mit der zu prüfenden konservierten technischen Dispersion beschichtet. Die getrockneten Filme werden in Petrischalen auf Nähragar gelegt und mit Sporensuspensionen von *Penicillium funiculosum* (1), *Pullularia pullulans* (2) und *Aspergillus niger* (3) besprüht. Danach erfolgt eine 4wöchige Bebrütung im Brutschrank bei 25°C mit wöchentlicher Bonitur.

Bonitur: 0 kein Befall  
1 geringer Befall  
2 starker Befall

Die Ergebnisse der Prüfungen sind nachfolgend in Tabellenform dargestellt.

**Tabelle 3 Prüfergebnisse im Test A und B (Gesamtwirkstoffkonzentration 0,1%)**

[illegible]

**Tabelle 4 Prüfergebnisse im Test C (Gesamtwirkstoffkonzentration 0,5%)**

[illegible]

| Prüfmuster<br>nach<br>1-4 | Wochen | Bonitur bei Dispersionstypen und Testkeimen (1-3) |     |     |           |     |     | EG  |     |     |
|---------------------------|--------|---------------------------------------------------|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                           |        | PV<br>(1)                                         | (2) | (3) | PA<br>(1) | (2) | (3) | (1) | (2) | (3) |
| E 15                      | 1      | 0                                                 | 0   | 0   | 0         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
|                           | 2      | 0                                                 | 0   | 0   | 0         | 0   | 1   | 1   | 1   | 0   |
|                           | 3      | 0                                                 | 1   | 0   | 1         | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
|                           | 4      | 1                                                 | 1   | 1   | 1         | 1   | 1   | 2   | 1   | 1   |
| E 18                      | 1      | 0                                                 | 0   | 0   | 0         | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |
|                           | 2      | 0                                                 | 0   | 0   | 1         | 0   | 0   | 0   | 1   | 0   |
|                           | 3      | 1                                                 | 0   | 1   | 1         | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |
|                           | 4      | 1                                                 | 1   | 1   | 1         | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   |

### Beispiel 3 Konservierung von Haushaltchemikalien

#### Prüfverfahren:

Den keimbelastenden Haushaltchemikalien (zwei Typen Geschirrspülmittel auf Basis von Tensidgemischen: S, D sowie ein Allzweckreiniger auf Basis von Tensidgemischen mit Harnstoffzusatz: A; im folgenden werden die Abkürzungen verwendet) wurden die Konservierungsmittel in bestimmten Konzentrationen (Angaben in % Gesamtwirkstoff) zugesetzt und nach einer Einwirkungszeit von 48 Stunden die Keimzahl pro ml Produkt durch Auszählen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabellenform dargestellt.

**Tabelle 5** Konservierungswirkung bei einer Gesamtwirkstoffkonzentration von 0,2%

| Prüfmuster                | Keimzahl pro ml in der Haushaltchemikalie<br>(a) hochbelastet; (b) niedrigbelastet (in 10 <sup>3</sup> /ml) |     |          |     |          |     |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------|-----|----------|-----|
|                           | S<br>(a)                                                                                                    | (b) | D<br>(a) | (b) | A<br>(a) | (b) |
| V1                        | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| V2                        | 200                                                                                                         | 25  | 200      | 43  | 183      | 27  |
| V3                        | 200                                                                                                         | 36  | 200      | 35  | 200      | 30  |
| V8                        | 200                                                                                                         | 31  | 200      | 45  | 200      | 35  |
| E1                        | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| E2                        | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| E8                        | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| E9                        | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| E12                       | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| E18                       | 0                                                                                                           | 0   | 0        | 0   | 0        | 0   |
| unbehandelte<br>Kontrolle | 200                                                                                                         | 25  | 200      | 38  | 200      | 31  |

### Beispiel 4 Anwenderfreundlichkeit

|                             |                                              |
|-----------------------------|----------------------------------------------|
| (1) Toxizität               | Bonitur                                      |
| (a)                         | 0 nicht oder äußerst gering toxisch          |
| (b) 0,5%ige Lösung          | 1 gering toxisch                             |
|                             | 2 mittelmäßig toxisch                        |
|                             | 3 sehr toxisch                               |
| (2) Hautverträglichkeit     | 0 keine Hautschäden                          |
| (a) Präparat                | 1 leichte Hautreizung                        |
| (b) 0,5%ige Lösung          | 2 mittelmäßige Hautreizung                   |
|                             | 3 starke Hautreizung                         |
| (3) Geruchsbelästigung      | 0 nicht oder kaum belästigend                |
| (a) Präparat                | 1 leicht belästigend                         |
| (b) 0,5%ige Lösung          | 2 mittelmäßig belästigend                    |
|                             | 3 stark belästigend                          |
| (4) Materialverträglichkeit | 0 nicht oder kaum schädigend                 |
| (a) Präparat                | 1 gegenüber einzelnen Materialien schädigend |
| (b) 0,5%ige Lösung          | 2 mittelmäßig schädigend                     |
|                             | 3 stark schädigend                           |

Die Beurteilung ist in Tabellenform dargestellt.

Tabelle 6 Anwenderfreundlichkeit

| Mittel | Bonitur |     | (2) |     | (3) |     | (4) |     |
|--------|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|        | (1)     | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) | (a) | (b) |
| V1     | 3       | 2   | 3   | 2   | 3   | 2   | 2   | 1   |
| V2     | 3       | 0   | 2   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| V3     | 2       | 0   | 2   | 1   | 2   | 1   | 1   | 0   |
| V4     | 1       | 1   | 2   | 1   | 0   | 0   | 1   | 0   |
| V5     | 3       | 3   | 2   | 2   | 0   | 0   | 1   | 1   |
| V6     | 3       | 2   | 3   | 2   | 2   | 2   | 2   | 1   |
| V7     | 3       | 1   | 2   | 1   | 0   | 0   | 1   | 1   |
| V8     | 2       | 1   | 2   | 1   | 1   | 0   | 1   | 1   |
| E1     | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| E2     | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| E7     | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| E10    | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| E13    | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| E15    | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |
| E17    | 0       | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   | 1   | 0   |