(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2007 (01.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/121857 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 68/08 (2006.01) *C12H 1/14* (2006.01)
A23L 2/44 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003200

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2007 (11.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 018 843.8 22. April 2006 (22.04.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH** [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KAHLERT, Steffen** [DE/DE]; Büscherhöfen 1a, 42799 Leichlingen (DE). **KAULEN, Johannes** [DE/DE]; Am Steinberg 5, 51519 Odenthal (DE). **VOGL, Erasmus** [DE/DE]; Am Alten Schafstall 12, 51373 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **LANXESS DEUTSCHLAND GMBH**; 51369 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** STABILIZATION OF DICARBONATE DIESTERS WITH PHOSPHORUS COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** STABILISIERUNG VON DIKOHLENSÄUREDIESTERN MIT PHOSPHOR-VERBINDUNGEN

(57) **Abstract:** Dicarbonate diesters can be stabilized over a prolonged period in relation to thermal and chemical decomposition by using phosphorus compounds. Mixtures of dicarbonate diesters and phosphorus compounds are excellent food preservatives.

(57) **Zusammenfassung:** Durch die Verwendung von Phosphor-Verbindungen lassen sich Dikohlensäurediester über einen längeren Zeitraum gegen thermische und chemische Zersetzung stabilisieren. Mischungen aus Dikohlensäurediester und Phosphor-Verbindungen eignen sich hervorragend zur Konservierung von Lebensmitteln.

WO 2007/121857 A1

Stabilisierung von Dikohlensäurediestern

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Phosphor-Verbindungen als Stabilisatoren für Dikohlensäurediester, Mischungen enthaltend Dikohlensäurediester und Phosphor-Verbindungen sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Konservierung von Lebensmitteln und Materialien.

Dikohlensäurediester werden unter anderem zur Konservierung von Lebensmitteln, insbesondere Getränken, als Bestandteile von antimikrobiellen Reagenzien, zur Deaktivierung von Enzymen in Fermentationsprozessen, oder zur Synthese von Feinchemikalien oder Polymeren verwendet. Dikohlensäurediester finden zudem z. B. als Katalysatoren zur Oxidation von Aminen oder zur Synthese, beispielsweise bei der Einführung von Schutzgruppen, Verwendung.

Es ist bekannt, dass die Stabilität von Dikohlensäurediestern bei Raumtemperatur und insbesondere bei erhöhter Temperatur relativ gering sein kann. Insbesondere während der Aufreinigung, z. B. bei einer destillativen Reinigung, oder während einer längeren Lagerung kann es daher zur Zersetzung von Dikohlensäurediestern kommen. Diese Zersetzung kann die Qualität und Reinheit der Dikohlensäurediester verschlechtern. Zudem schreitet die Zersetzung allgemein umso schneller voran, je mehr Verunreinigungen enthalten sind. Eine hohe Reinheit sowie eine Stabilisierung von Dikohlensäurediestern sind daher sehr erstrebenswert.

Aus dem Stand der Technik sind bereits Verfahren zur Verbesserung der thermischen Stabilität von Dikohlensäurediestern bekannt. So wird z. B. vorgeschlagen, Dialkylpyrocarbonate durch den Zusatz von Metallsulfaten zu stabilisieren (vgl. JP-A 48-4016). Nachteilig ist hierbei jedoch, dass diese Metallsulfate mit den Dikohlensäurediestern wenig bis schlecht mischbar sind.

Weiterhin ist bekannt, Dikohlensäurediester durch den Zusatz von Borverbindungen zu stabilisieren (vgl. JP-A 46-37810). Nachteilig ist hierbei jedoch besonders die Toxizität der entsprechenden Borverbindungen. Ein Einsatz in Lebensmitteln kommt für diese Zusätze nicht in Frage.

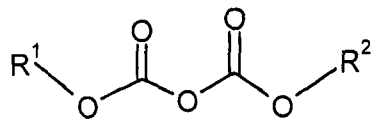
Weiterhin sind Carbonylverbindungen sowie heteroanaloge Carbonylverbindungen vorgeschlagen worden, als die Lagerstabilität erhöhende Zusatzmittel für Lösungen von Dikohlensäurediestern in gegenüber Dikohlensäurediestern inerten Lösungsmitteln (vgl. DE-A 3231397). Allerdings kommen Lösungen von Dikohlensäurediestern in üblichen aprotischen Lösungsmitteln kaum als Zusatz für Lebensmittel in Betracht. Zudem sind stabilisierende Effekte nur mit prozentual relativ großen Mengen an Zusätzen zu erreichen.

Es bestand daher Bedarf an Stabilisatoren, die geeignet sind Dikohlensäurediester wirkungsvoll gegen thermischen Zerfall zu schützen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Dikohlensäurediester durch Zusatz von Phosphor-Verbindungen gegen thermische und/oder chemische Abbaureaktionen, wie sie z.B. bei der Lagerung oder der Reinigung wie etwa der destillativen Reinigung auftreten können, stabilisiert werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von mindestens einer Phosphor-Verbindung zur Stabilisierung von Dikohlensäurediestern gegen chemische und/oder thermische Abbaureaktionen.

Bei den Dikohlensäurediestern handelt es sich bevorzugt um Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8-Alkyl, Cycloalkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_2-C_8-Alkinyl oder Benzyl stehen,

welches jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; C_1-C_6-Alkoxy; Dialkylamino; oder für Phenyl stehen, welches gegebenenfalls ein bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; Alkyl; Halogenalkyl; Alkoxy; Halogenalkoxy; Acyl; Acyloxy; Alkoxycarbonyl; Carboxyl,

bevorzugt

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8-Alkyl, C_2-C_8-Alkenyl oder Benzyl stehen,

besonders bevorzugt

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_5-Alkyl, C_3-Alkenyl oder Benzyl stehen,

und ganz besonders bevorzugt

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, Allyl oder Benzyl stehen.

Bei den Stabilisatoren handelt es sich um Phosphor-Verbindungen, bevorzugt um Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff, wobei vorzugsweise mindestens eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung enthalten ist, besonders bevorzugt um Verbindungen aus der Reihe der Phosphoroxide und der Phosphor-Sauerstoff-Säuren und deren Derivate.

Beispielhaft seien als Phosphor-Sauerstoff-Säuren genannt: Ortho- und Metasäuren der allgemeinen Formeln H_3PO_n und HPO_{n-1} mit n = 2, 3, 4 und 5, Disäuren der allgemeinen Formel $H_4P_2O_n$ mit n = 4, 5, 6, 7 und 8 sowie Polyphosphorsäuren der allgemeinen Formel $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ mit n = 3-15 000.

Als Derivate der Phosphor-Sauerstoff-Säuren sind insbesondere deren Salze und deren Ester zu nennen. Als Beispiele für Ester sind Mono-, Di- und Tri-Alkylester, Mono-, Di- und Tri-Alkenylester, Mono-, Di- und Tri-Arylester sowie Ester mit Zucker- oder Glycerinderivaten zu nennen. Bei den Alkylresten in den genannten Mono-, Di- und Trialkylestern handelt es sich beispielsweise um Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butylreste. Die Ester können auch als Salze, z. B. Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze vorliegen.

Als weitere Derivate der Phosphor-Sauerstoff-Säuren sind Verbindungen zu nennen, welche zudem mindestens eine Phosphor-Kohlenstoff Bindung enthalten. Beispiele für Phosphor-Kohlenstoff enthaltende Verbindungen dieser Art sind Derivate der Phosphonsäuren, Phosphonigen Säuren oder Phosphinsäuren und deren Ester. Als Beispiele für Ester sind Mono-, Di- und Tri-Alkylester, Mono-, Di- und Tri-Alkenylester, Mono-, Di- und Tri-Arylester sowie Ester mit Zucker- oder Glycerinderivaten zu nennen. Bei den Alkylresten in den genannten Mono-, Di- und Trialkylestern handelt es sich beispielsweise um Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec-Butyl-, tert-Butylreste. Die Ester können ebenfalls als Salze , z. B. Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calciumsalze vorliegen.

Ganz besonders bevorzugt als Phosphor-Verbindungen sind Phosphorpentoxid (P_2O_5), Hypophosphorige Säure (H_3PO_2), Phosphorige Säure (H_3PO_3), wässrige oder kristalline Phosphorsäure (H_3PO_4), Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Dimethylphosphat, Trimethylphosphat, Phosphate wie Natriumhydrogenphosphate oder Ammoniumhydrogenphosphate, Oleylphosphat, Phytinsäure, Phosphorylcholin, Adenosin-3'-monophosphorsäure, 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarbonsäure, Amino-trismethylen-phosphonsäure, Diethylenetriaminpentamethylen-phosphonsäure oder Phosphonsäuregruppen-haltige Ionentauscher, wie sie z.B. bekannt sind aus WO 2000001458 oder aus EP-A 355007.

Die Phosphor-Verbindungen können dabei als Reinstoffe oder als wässrige oder alkoholische Lösungen eingesetzt werden. Ebenso können die Verbindungen in Pyrocarbonaten oder anderen geeigneten Lösungsmitteln vorgelöst werden. Die Phosphorverbindungen können auch auf Oberflächen, z. B. Glasoberflächen immobilisiert sein.

Zudem können selbstverständlich auch die unterschiedlichen reaktiven Phosphor-Halogenverbindungen, welche schon in Anwesenheit von nur geringen Mengen Wasser zu den oben genannten Phosphorverbindungen hydrolysieren, *in situ* eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Phosphortrichlorid oder Phosphorylchlorid.

Die genannten Stabilisatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 100 000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 10 000 ppm, besonders bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 3000 ppm, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 2000 ppm bezogen auf den Dikohlensäurediester oder deren Gemisch eingesetzt.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung gelingt es, Dikohlensäurediester generell gegen thermische und chemische Abbaureaktionen zu stabilisieren. Solche Abbaureaktionen treten z.B. bei der Lagerung auf.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Dikohlensäurediester zeichnen sich durch eine verbesserte Lagerstabilität aus. So können die so stabilisierten Dikohlensäurediester über mehrere Monate bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne dass eine Zersetzung der Dikohlensäurediester zu beobachten ist.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen enthaltend einen oder mehrere Dikohlensäurediester der oben bezeichneten Formel (I) und eine oder mehrere der oben allgemein und bevorzugt beschriebenen Phosphor-Verbindungen im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 100 000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 10 000 ppm, besonders bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 3000 ppm, ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 2000 ppm, bezogen auf den Dikohlensäurediester oder deren Gemisch. Ganz besonders bevorzugt sind Mischungen von mindestens einem Dikohlensäurediester der Formel (I), insbesondere von Dimethyldicarbonat und/oder Diethyldicarbonat mit einer oder mehreren Phosphor-Verbindungen aus der Reihe P_2O_5, H_3PO_2, H_3PO_3, wässrige oder kristalline H_3PO_4, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Dimethylphosphat, Trimethylphosphat, Phosphate wie Natriumhydrogenphosphate oder Ammoniumhydrogenphosphate, Oleylphosphat, Phytinsäure, Phosphorylcholin, Adenosin-3'-monophosphorsäure, 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarbonsäure, Amino-trismethylenphosphonsäure, Diethylenetriamin-pentamethylen-phosphonsäure, Phosphortrichlorid, Phosphorylchlorid oder Phosphonsäuregruppen-haltige Ionentauscher.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können über einen Zeitraum von mehreren Monaten gelagert werden, ohne dass es zu einer Zersetzung der darin enthaltenen Dikohlensäurediester kommt.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich hervorragend zur Konservierung von Lebensmitteln und insbesondere Getränken gegen Befall und/oder Zersetzung durch Mikroorganismen, wie beispielsweise Bakterien, Pilze oder Hefen.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen zur Konservierung von Lebensmitteln und Getränken.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Dikohlensäurediester eignen sich zum Beispiel in hervorragender Weise als Kaltentkeimungsmittel für stille oder karbonisierte Getränke wie Soft-Drinks, Vitamin-Getränke, Fruchtsaftgetränke, Teegetränke, alkoholische oder entalkoholisierte Wein-Getränke, Fruchtschorlen oder manche Biere. Üblicherweise werden dazu die Dikohlensäurediester in Mengen zwischen 10 und 250 ppm zeitnah zur Abfüllung den Getränken zugesetzt. Die Zumischung zu den Getränken erfolgt dabei mit speziellen Dosierpumpen. Die Dikohlensäurediester wirken dabei kontrollierend auf eine Reihe von Mikroorganismen wie fermentative Hefen, Schimmel oder fermentative Bakterien. Beispielhaft seien hier etwa genannt Saccharomyces cerevisiae, Mycoderma, Brettanomyces spp, Lactobacillus brevis, Lactobacillus buchneri und viele andere.

Thermische Abbaureaktionen von Dikohlensäurediestern treten des weiteren insbesondere auch bei der Aufarbeitung oder der Destillation von Dikohlensäurediestern auf, wie sie beispielsweise im Rahmen des Herstellungsverfahrens für Dikohlensäurediester durchgeführt wird. Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Phosphor-Verbindungen gelingt es, Dikohlensäurediester mit geringeren Verlusten und in größerer Reinheit zu destillieren.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur destillativen Reinigung von Dikohlensäurediestern, indem man einen oder mehrere Dikohlensäurediester der oben angegebenen Formel (I) mit einer oder mehreren der oben allgemein und bevorzugt beschriebenen Phosphor-Verbindungen, im allgemeinen in einer Menge von 0.01 bis 100 000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 0.1 bis 10 000 ppm, jeweils bezogen auf Dikohlensäurediester oder deren Gemisch, versetzt und anschließend die Mischung bei einem Druck von 5 bis 100 mbar, bevorzugt 10-70 mbar und einer Temperatur zwischen 30 und 120°C, bevorzugt zwischen 40 und 90°C, destilliert. Zur Destillation kommen die in der Technik üblichen Destillationskolonnen in Frage.

Die Ausbeuten an Dikohlensäurediester bei der Destillation liegen üblicherweise >99%.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung verdeutlichen, ohne diesen jedoch darauf zu beschränken.

Beispiel 1

Entsprechend den Angaben in den Tabellen 1 - 6 wurden jeweils definierte Mengen eines bestimmten, hochreinen Dikohlensäurediesters und die jeweils angegebenen Zusätze in einem 10 ml Rundkolben mit Magnetrührer eingewogen. Die jeweils verwendeten, genauen Mengen der Zusätze sind ebenfalls den Tabellen zu entnehmen.

Der Rundkolben wurde mit einem Septum fest verschlossen. In diesem Septum befand sich eine Öffnung, worin ein Teflonschlauch befestigt war, der in eine senkrecht gestellte, mit Silikonöl gefüllte, auf 0.1 ml kalibrierte 50 ml Bürette geleitet wurde. An der Skalierung der Bürette konnte die Menge des sich durch die Zersetzung des Dikohlensäurediesters entwickelnden Kohlendioxids abgelesen werden. Der Kolben wurde zügig in ein, wie in den Tabellen 1 - 6 für den jeweiligen Versuch angegeben, konstant temperiertes Ölbad (gerührt mit 500 rpm) abgesenkt. Die Eintauchtiefe des Kolbens betrug 2,0 cm.

Nach der jeweils angegebenen Zeit, in der Regel nach 1, 2, 5, 10 und 15 Minuten, wurde das Gasvolumen abgelesen. Das Gasvolumen ist ein Maß für den Grad der Zersetzung der Dikohlensäurediester in CO_2. Es spiegelt damit umgekehrt den Grad der Stabilisierung durch die geprüften Zusätze wieder.

In den meisten Fällen wurden die Versuche wiederholt, um Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Aussagekräftige Reproduzierbarkeit war jeweils gegeben.

Die Ergebnisse sind den Tabellen zu entnehmen. Hochreines Pyrocarbonat setzte in der beobachteten Zeit wenig Kohlendioxid frei, doch schon in Kontakt mit geringen Mengen von Silicagel, Braunstein oder auch nur rauhen Oberflächen, wie zerkratztem Glas, wurde die Zersetzung drastisch beschleunigt. Geringe Mengen der Stabilisatoren reichten aus um die Zersetzung effektiv zu verringern.

Je weniger gasförmige Zersetzungsprodukte Dikohlensäurediester unter Temperaturbelastung abgeben, desto günstiger wird eine Destillation unter Vakuum verlaufen.

Tabelle 1

Diethyldicarbonat, 5000 ppm Zusatz Stabilisator

Temperatur [°C]	130	130	130	130	130	130	130
Diethyldicarbonat Menge [g]	1	1	1	1	1	1	1
Zusatz	ohne	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel
Menge [mg]		10	10	10	10	10	10
Zusatz Stabilisator	ohne	ohne	$Al_2(SO_4)_3*18H_2O$	krist. H_3PO_4	85%ige H_3PO_4	Natriumsulfit	Na-4-Hydroxy-benzoat
Menge [mg]			5	5	5	5	5
Gasentwicklung [ml]							
Minuten 1	**0,5**	**2,5**	**1,7**	**1,5**	**1,8**	**3,0**	**1,0**
Minuten 2	**1,0**	**7,2**	**4,9**	**3,9**	**3,4**	**8,9**	**3,7**
Minuten 5	**1,2**	**28,9**	**13,6**	**8,6**	**7,5**	**29,5**	**19,0**
Minuten 10	**1,3**	**46,3**	**18,4**	**10,0**	**10,8**	**46,7**	**35,0**
Minuten 15	**1,3**	**50,0**	**21,2**	**12,4**	**13,0**	**50,0**	**48,5**

Tabelle 2

Dimethyldicarbonat, 20 000 ppm Zusatz Stabilisator

Temperatur [°C]	100	100	100	100
Dimethyldicarbonat Menge [g]	1	1	1	1
Zusatz	ohne	Silikagel	Silikagel	Silikagel
Menge [mg]		10	10	10
Zusatz Stabilisator	ohne	ohne	krist. H_3PO_4	85%ige H_3PO_4
Menge [mg]			20	20
Gasentwicklung [ml]				
Minuten 1	**0,5**	**1,3**	**0,7**	**0,1**
Minuten 2	**1,4**	**3,9**	**1,7**	**0,3**
Minuten 5	**3,3**	**20,1**	**4,5**	**2,3**
Minuten 10	**5,7**	**49,0**	**10,8**	**9,6**
Minuten 15	**8,8**	**50,0**	**16,7**	**14,4**

Tabelle 3

Dimethyldicarbonat, 1670 ppm Zusatz Stabilisator

Temperatur [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dimethyldicarbonat Menge [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Zusatz	ohne	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel
Menge [mg]		10	10	10	10	10	10	10	10
Zusatz Stabilisator	ohne	ohne	Wasser	Borsäure	$Al_2(SO_4)_3*18H_2O$	krist. H_3PO_4	85%ige H_3PO_4	B_2O_3	Phytin-säure
Menge [mg]			5	5	5	5	5	5	5
Gasentwicklung [ml]									
Minuten 1	**0,1**	**1,0**	**2,4**	**0,2**	**1,5**	**0,1**	**0,1**	**0,4**	**1,7**
Minuten 2	**0,2**	**3,4**	**8,0**	**1,4**	**5,5**	**0,2**	**0,4**	**2,1**	**4,7**
Minuten 5	**0,6**	**20,3**	**26,8**	**7,8**	**31,5**	**0,9**	**0,9**	**9,8**	**11,0**
Minuten 10	**0,8**	**46,1**	**50,0**	**18,5**	**40,6**	**1,5**	**1,2**	**22,6**	**16,3**
Minuten 15	**1,3**	**50,0**	**50,0**	**34,1**	**50,0**	**2,3**	**1,6**	**32,9**	**19,9**

Temperatur [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dimethyldicarbonat Menge [g]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Zusatz	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel
Menge [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Zusatz Stabilisator	Phosphor-pentoxid	NaH_2PO_4* H_2O	Dinatrium-hydrogen phosphat	Ca-Phosphoryl-cholin-chlorid *$4H_2O$	2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure-Na_2-Salz	2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure in H_2O 50 %	Oleylphosphat (Mono- und Di-Ester Mischung)	Diammonium-hydrogen-phosphat	Phosphorige Säure +Pyrophosphor säure
Menge [mg]	5	5	5	5	5	5	5	5	2,5 + 2,5
Gasentwicklung [ml]									
Minuten 1	**1,1**	**1,4**	**0,5**	**0,9**	**1,0**	**0,9**	**1,4**	**0,9**	**0,2**
Minuten 2	**3,1**	**4,4**	**1,9**	**3,2**	**3,5**	**3,2**	**3,7**	**3,2**	**0,5**
Minuten 5	**4,9**	**18,2**	**12,4**	**16,7**	**12,1**	**6,9**	**9,7**	**12,6**	**1,3**
Minuten 10	**5,7**			**30,3**	**28,8**	**7,9**	**15,0**	**26,1**	**2,0**
Minuten 15	**6,1**			**40,3**	**45,1**	**9,5**	**19,1**	**36,2**	**3,2**

Temperatur [°C] Dimethyldicarbonat	100	100	100	100	100	100	100	100
Menge [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
Zusatz	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel
Menge [mg]	10	10	10	10	10	10	10	10
Zusatz Stabilisator	Dimethyl-phosphat	Trimethyl-phosphat	Pyrophosphor-säure	Phosphorige Säure	H_3PO_2 in H_2O 50%	Aminotris-methylen-phosphonsäure in H2O 50%	Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure in H2O 35% und HCl 15%	PCl_3
Menge [mg]	5	5	5	5	5	5	5	5
Gasentwicklung [ml]								
Minuten 1	**0,2**	**0,3**	**0,3**	**0,3**	**0,1**	**1,2**	**0,6**	**0,9**
Minuten 2	**0,9**	**1,4**	**1,0**	**0,9**	**0,3**	**4,3**	**1,5**	**1,9**
Minuten 5	**2,4**	**8,0**	**1,6**	**2,0**	**1,2**	**10,8**	**2,6**	**2,8**
Minuten 10			**1,9**	**3,4**	**4,6**	**16,8**	**3,5**	**3,5**
Minuten 15			**2,4**	**4,9**	**26,1**	**21,4**	**4,5**	**4,3**

Tabelle 4

Dimethyldicarbonat, 1670 ppm Zusatz Stabilisator

Temperatur [°C]	100	100	100	100	100	100	100	100
Dimethyldicarbonat Menge [g]	3	3	3	3	3	3	3	3
Zusatz	ohne	Braunstein	Braunstein	Braunstein	Braunstein	Braunstein	Braunstein	Braunstein
Menge [mg]		10	10	10	10	10	10	10
Zusatz Stabilisator	ohne	ohne	krist. H_3PO_4	85%ige H_3PO_4	Phosphor-pentoxid	2-Phosphono-butan-1,2,4-tricarbonsäure in H_2O 50 %	Diethylentriamin - pentamethylen-phosphonsäure in H2O 35% und HCl 15%	Wasser
Menge [mg]			5	5	5	5	5	5
Gasentwicklung [ml]								
Minuten 1	**0,1**	**3,8**	**0,2**	**1,0**	**0,6**	**1,4**	**1,5**	**7,1**
Minuten 2	**0,2**	**9,3**	**0,8**	**2,1**	**1,5**	**3,9**	**3,1**	**26,4**
Minuten 5	**0,6**	**21,7**	**1,4**	**3,9**	**2,5**	**8,2**	**6,8**	**35,4**
Minuten 10	**0,8**	**31,1**	**1,8**	**5,4**	**2,9**	**11,4**	**9,7**	**46,1**
Minuten 15	**1,3**	**41,5**	**2,3**	**6,4**	**3,4**	**12,9**	**12,1**	**50,0**

Tabelle 5

Dimethyldicarbonat, 1670 ppm Zusatz Stabilisator

Temperatur [°C]	100	100	100
Dimethyldicarbonat Menge [g]	3	3	3
Zusatz	ohne	Oberfläche des Kolbens innen stark zerkratzt	Oberfläche des Kolbens innen stark zerkratzt
Zusatz Stabilisator	ohne	ohne	85%ige H_3PO_4
Menge [mg]			5
Gasentwicklung [ml]			
Minuten 1	**0,1**	**4,0**	**1,7**
Minuten 2	**0,2**	**6,0**	**2,6**
Minuten 5	**0,6**	**7,6**	**3,4**
Minuten 10	**0,8**	**10,0**	**4,8**
Minuten 15	**1,3**	**11,0**	**5,5**

Tabelle 6

Dimethyldicarbonat, <1000 ppm Zusatz Stabilisator

Temperatur [°C]	100	100	100	100
Dimethyldicarbonat Menge [g]	3	3	3	3
Zusatz	Silikagel	Silikagel	Silikagel	Silikagel
Menge [mg]	10	10	10	10
Zusatz Stabilisator	5 ppm 85%ige H_3PO_4	10 ppm 85%ige H_3PO_4	50 ppm 85%ige H_3PO_4	100 ppm 85%ige H_3PO_4
Gasentwicklung [ml]				
Minuten 1	**1,5**	**0,7**	**1,1**	**1,3**
Minuten 2	**4,0**	**1,9**	**2,2**	**2,6**
Minuten 5	**14,3**	**6,8**	**5,3**	**4,9**
Minuten 10	**32,2**	**25,0**	**8,2**	**6,5**
Minuten 15		**39,9**	**10,9**	**7,1**

Beispiel 2

Dimethyldicarbonat wurde bei Raumtemperatur gelagert. Als Maß für die Zersetzung wurde der Dimethylcarbonat-Gehalt per GC bestimmt. Ohne Zusatz eines Stabilisierungs-Mittels betrug der Dimethylcarbonat-Gehalt der Probe nach 3 Monaten 1090 ppm.

Der Versuch wurde wiederholt, jedoch wurden ca. 5 ppm Phosphorsäure zugesetzt. Die Versuchsreihe wurde mit 10 verschiedenen Proben durchgeführt. Der Dimethylcarbonat-Gehalt lag in diesem Fall nach 3 Monaten im Mittel bei lediglich 210 ppm.

Patentansprüche

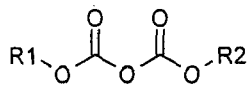
1. Verwendung von mindestens einer Verbindung aus der Reihe der Phosphor-Verbindungen zur Stabilisierung von Dikohlensäurediestern gegen chemische und thermische Abbaureaktionen.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphorverbindungen um Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff handelt, die mindestens eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung enthalten.

3. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphorverbindungen um solche aus der Reihe der Phosphoroxide und der Phosphor-Sauerstoff-Säuren und deren Derivate handelt.

4. Verwendung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphor-Sauerstoff-Säuren um Ortho- und Metasäuren der allgemeinen Formeln H_3PO_n und HPO_{n-1} mit n = 2, 3, 4 und 5, Disäuren der allgemeinen Formel $H_4P_2O_n$ mit n = 4, 5, 6, 7 und 8 sowie Polyphosphorsäuren der allgemeinen Formel $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ mit n = 3-15 000 handelt.

5. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Dikohlensäurediestern um Verbindungen der allgemeinen Formel



(I)

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8-Alkyl, Cycloalkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_2-C_8-Alkinyl oder Benzyl stehen,

welches jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; C_1-C_6-Alkoxy; Dialkylamino; oder für Phenyl, welches gegebenenfalls ein bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; Alkyl; Halogenalkyl; Alkoxy; Halogenalkoxy; Acyl; Acyloxy; Alkoxycarbonyl; Carboxyl; stehen,

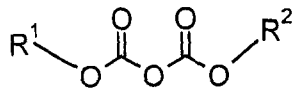
handelt.

6. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Dikohlensäurediestern um Dikohlensäuredimethylester oder Dikohlensäurediethylester handelt.

7. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphor-Verbindungen in einer Menge von 0.01 bis 100 000 ppm bezogen auf Dikohlensäurediester oder deren Mischung eingesetzt werden.

8. Verwendung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um die Stabilisierung gegen Abbaureaktionen bei der Aufarbeitung, Extraktion, Destillation oder Lagerung handelt .

9. Mischungen enthaltend einen oder mehrere Dikohlensäurediester der allgemeinen Formel



(I)

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8-Alkyl, Cycloalkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_2-C_8-Alkinyl oder Benzyl stehen, welches jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; C_1-C_6-Alkoxy; Dialkylamino; oder für Phenyl, welches gegebenenfalls ein bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; Alkyl; Halogenalkyl; Alkoxy; Halogenalkoxy; Acyl; Acyloxy; Alkoxycarbonyl; Carboxyl, stehen,

und eine oder mehrere Phosphor-Verbindungen in einer Menge von 0.01 bis 100 000 ppm bezogen auf Dikohlensäurediester oder deren Gemisch.

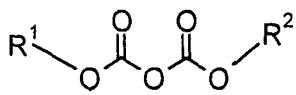
10. Mischung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphorverbindungen um Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff handelt, die mindestens eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung enthalten.

11. Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphorverbindungen um solche aus der Reihe der Phosphoroxide und der Phosphor-Sauerstoff-Säuren und deren Derivate handelt.

12. Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung aus der Reihe Dimethyldicarbonat und Diethyldicarbonat und mindestens eine Phosphor-Verbindung aus der Reihe P_2O_5, H_3PO_2, H_3PO_3, wässrige oder kristalline H_3PO_4, Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Dimethylphosphat, Trimethylphosphat, Phosphate wie Natriumhydrogenphosphate oder Ammoniumhydrogenphosphate, Oleylphosphat, Phytinsäure, Phosphorylcholin, Adenosin-3'-monophosphorsäure, 2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarbonsäure, Amino-trismethylenphosphonsäure, Diethylenetriamin-pentamethylen-phosphonsäure), Phosphortrichlorid, Phosphorylchlorid oder Phosphonsäuregruppen-haltige Ionentauscher enthält.

13. Verwendung einer Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 9 bis 12 zur Konservierung von Lebensmitteln, Getränken und Materialien.

14. Verfahren zur destillativen Reinigung von Dikohlensäurediestern dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere Dikohlensäurediester der allgemeinen Formel



(I)

worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für geradkettiges oder verzweigtes C_1-C_8-Alkyl, Cycloalkyl, C_2-C_8-Alkenyl, C_2-C_8-Alkinyl oder Benzyl stehen, welches jeweils gegebenenfalls ein- bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; C_1-C_6-Alkoxy; Dialkylamino; oder für Phenyl, welches gegebenenfalls ein bis mehrfach, gleich oder verschieden substituiert ist durch Halogen; Nitro; Cyano; Alkyl; Halogenalkyl; Alkoxy; Halogenalkoxy; Acyl; Acyloxy; Alkoxycarbonyl; Carboxyl; stehen,

mit einer oder mehreren Phosphorverbindungen versetzt und anschließend die Mischung destilliert.

15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Phosphorverbindungen um Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff handelt, die mindestens eine Phosphor-Sauerstoff-Bindung enthalten.

16. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich es sich bei den Phosphorverbindungen um solche aus der Reihe der Phosphoroxide und der Phosphor-Sauerstoff-Säuren und deren Derivate handelt.

17. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Phosporverbindungen in einer Menge von 0.01 bis 100000 ppm, bezogen auf Dikohlensäurediester oder deren Gemisch eingesetzt werden.

18. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Druck von 5 bis 100 mbar und einer Temperatur zwischen 30 und 120°C destilliert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C68/08 A23L2/44 C12C5/02 C12H1/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C A23L C12C C12H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/123682 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; KRALIK JOACHIM [DE]) 29 December 2005 (2005-12-29) page 8; example	9
X	US 5 738 888 A (CIRIGLIANO MICHAEL CHARLES [US] ET AL) 14 April 1998 (1998-04-14) examples	9-13
A	DATABASE WPI Week 197144 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1971-70699S XP002445031 & JP 46 037810 B (SUMITOMO CHEM CO LTD) 8 November 1971 (1971-11-08) cited in the application abstract	1,9,14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 August 2007	16/08/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kardinal, Siegmar

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003200

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 197306 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1973-07971U XP002445176 & JP 48 004016 B (HODOGAYA CHEM CO LTD) 5 February 1973 (1973-02-05) cited in the application abstract -----	1,9,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/003200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005123682 A	29-12-2005	AR 049397 A1	26-07-2006
		DE 102004028561 A1	05-01-2006
US 5738888 A	14-04-1998	NONE	
JP 46037810 B		NONE	
JP 48004016 B		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003200

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C68/08 A23L2/44 C12C5/02 C12H1/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C A23L C12C C12H

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/123682 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; KRALIK JOACHIM [DE]) 29. Dezember 2005 (2005-12-29) Seite 8; Beispiel	9
X	US 5 738 888 A (CIRIGLIANO MICHAEL CHARLES [US] ET AL) 14. April 1998 (1998-04-14) Beispiele	9-13
A	DATABASE WPI Week 197144 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1971-70699S XP002445031 & JP 46 037810 B (SUMITOMO CHEM CO LTD) 8. November 1971 (1971-11-08) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1,9,14

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. August 2007	16/08/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kardinal, Siegmar

2

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 197306 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1973-07971U XP002445176 & JP 48 004016 B (HODOGAYA CHEM CO LTD) 5. Februar 1973 (1973-02-05) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung _____	1,9,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003200

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005123682	A	29-12-2005	AR 049397 A1	26-07-2006
			DE 102004028561 A1	05-01-2006
US 5738888	A	14-04-1998	KEINE	
JP 46037810	B		KEINE	
JP 48004016	B		KEINE	