



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 036 188 A1** 2008.06.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 036 188.4**

(22) Anmeldetag: **02.08.2007**

(43) Offenlegungstag: **19.06.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 65/327** (2006.01)
A61K 8/86 (2006.01)

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:
Clariant International Limited, Muttenz, CH

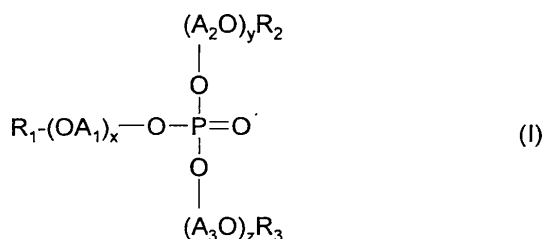
(74) Vertreter:
**Mikulecky, K., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Ass.,
 60326 Frankfurt**

(72) Erfinder:
**Klug, Peter, Dr., 63762 Großostheim, DE; Scherl,
 Franz-Xaver, Dr., 84508 Burgkirchen, DE; Simsch,
 Waltraud, 65779 Kelkheim, DE; Oberhauser,
 Adelgunde, 84524 Neuötting, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Phosphorsäuretriestер**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern der Formel (I)



beschrieben, wobei

a) Phosphorsäure oder ein Phosphorsäurederivat ausgewählt aus Orthophosphorsäure, Tetraphosphordecaoxid und Polyphosphorsäure mit alkoxylierten Alkoholen der Formel (II), (III) und (IV)

$R_1-(OA_1)_x-OH$ Formel (II)

$R_2-(OA_2)_y-OH$ Formel (III)

$R_3-(OA_3)_z-OH$ Formel (IV)

b) im Molverhältnis Phosphorsäure bzw. Phosphorsäurederivat zu alkoxyliertem Alkohol von 1:2,5 bis 1:3,3,

c) bei 200 bis 240°C umgesetzt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern aus Phosphorsäure oder chlorfreien Phosphorsäurederivaten und alkoxylierten Fettalkoholen.

[0002] Phosphorsäuretriester sind toxikologisch und ökotoxikologisch unbedenklich, aufgrund ihrer neutralen pH-Werte hautfreundlich und für die Verwendung in kosmetischen Formulierungen als Verdicker gut geeignet.

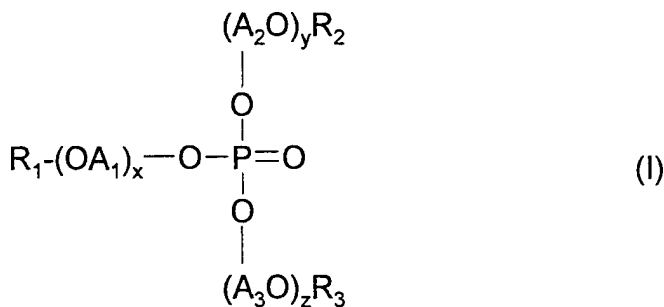
[0003] Alkyl- bzw. Alkenylphosphorsäureester werden üblicherweise durch Kondensation von Fettalkoholen mit Diphosphorpentoxid oder Orthophosphorsäure hergestellt, wobei Gemische aus Mono-/Di-/Triester erhalten werden mit einem Hauptanteil an Mono- und Diester.

[0004] In JP 09-268193 wird eine Methode zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern beschrieben, wobei Phosphoroxychlorid mit einem Fettalkohol oder einem alkoxylierten Fettalkohol in Gegenwart eines Katalysators ausgewählt aus $TiCl_4$, $MgCl_2$ oder $AlCl_3$ umgesetzt wird. Der Nachteil dieses Herstellverfahrens ist, dass HCl gebildet wird, das nur mit hohem Aufwand entfernt werden kann. Phosphorsäuretriester mit chlorhaltigen Verunreinigungen sind für den Einsatz in kosmetischen Formulierungen jedoch ungeeignet.

[0005] Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern zur Verfügung zu stellen, mit dem chlorfreie Phosphorsäuretriester, vorzugsweise mit einem Triesteranteil größer 80 Gew.-%, zugänglich sind.

[0006] Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern, gekennzeichnet durch die Umsetzung von Phosphorsäure oder chlorfreien Phosphorsäurederivaten, insbesondere ausgenommen Phosphoroxychloriden, mit alkoxylierten Fettalkoholen bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 240°C.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern der Formel (I)



worin

R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder für eine Arylgruppe, insbesondere eine Phenylgruppe, die mit 1 bis 3 verzweigten Alkylgruppen, die jeweils unabhängig voneinander 3 bis 18 und vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, substituiert sein kann, steht,

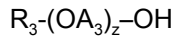
die einzelnen Gruppen $(OA_1)_x$, $(A_2O)_y$ und $(A_3O)_z$ jeweils unabhängig voneinander aus Einheiten ausgewählt aus CH_2CH_2O , C_3H_6O und C_4H_8O bestehen und wobei die Einheiten CH_2CH_2O , C_3H_6O und C_4H_8O innerhalb der einzelnen Gruppen $(OA_1)_x$, $(A_2O)_y$ und $(A_3O)_z$ blockartig oder statistisch verteilt angeordnet sein können, und

x , y und z jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 10 bis 150, bevorzugt von 25 bis 120, besonders bevorzugt von 40 bis 120 und insbesondere bevorzugt von 51 bis 100, bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass

a) Phosphorsäure oder ein Phosphorsäurederivat ausgewählt aus Orthophosphorsäure, Tetraphosphordecacid und Polyphosphorsäure mit alkoxylierten Alkoholen der Formel (II), (III) und (IV)

$R_1-(OA_1)_x-OH$ Formel (II)

$R_2-(OA_2)_y-OH$ Formel (III)



Formel (IV)

wobei R_1 , R_2 , R_3 , $(OA_1)_x$, $(A_2O)_y$ und $(A_3O)_z$ die in Formel (I) genannten Bedeutungen besitzen,
 b) im Molverhältnis Phosphorsäure bzw. Phosphorsäurederivat zu alkoxyliertem Alkohol von 1:2,5 bis 1:3,3,
 c) bei 200 bis 240°C, bevorzugt bei 220 bis 230°C, umgesetzt wird.

[0008] Die alkoxylierten Alkohole der Formeln (II), (III) und (IV) können gleich oder verschieden sein.

[0009] Vorzugsweise wird als Reaktand die Orthophosphorsäure eingesetzt.

[0010] Weiterhin bevorzugt werden als alkoxylierte Alkohole der Formeln (II), (III) und (IV), die gleich oder verschieden sein können, Fettalkoholethoxylate, bevorzugt Fettalkoholethoxylate mit 25 bis 150 EO-Einheiten (EO = CH₂CH₂O), besonders bevorzugt mit 40 bis 120 EO-Einheiten und insbesondere bevorzugt mit 51 bis 100 EO-Einheiten eingesetzt, wobei der jeweilige Fettalkoholrest R₁O-, R₂O- und R₃O-abgeleitet ist von Alkoholen ausgewählt aus Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Eicosanol, Behenylalkohol, Fettalkoholen mit C-Ketten-Schnitten zwischen 8 und 22, vorzugsweise C₁₀/C₁₂-Fettalkohol, C₁₂/C₁₄-Fettalkohol, C₁₂/C₁₅-Fettalkohol und C₁₆/C₁₈-Fettalkohol, verzweigten Fettalkoholen, vorzugsweise Guerbetalkoholen und einfach ungesättigten Fettalkoholen, vorzugsweise Delta-9-cis-Hexadecanol, Delta-9-cis-Octadecanol, trans-9-Octadecanol und cis-Delta-11-Octadecanol.

[0011] Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole der Formeln (II), (III) und (IV) gleich oder verschieden und ausgewählt aus C_{16/18}-Fettalkoholethoxylaten mit 10 bis 150 Ethylenoxid-Einheiten, bevorzugt mit 25 bis 120 Ethylenoxid-Einheiten, besonders bevorzugt C_{16/18}-Fettalkoholethoxylat mit 25 Ethylenoxid-Einheiten, C_{16/18}-Fettalkoholethoxylat mit 50 Ethylenoxid-Einheiten oder C_{16/18}-Fettalkoholethoxylat mit 80 Ethylenoxid-Einheiten.

[0012] Weiterhin bevorzugte alkoxylierte Alkohole der Formeln (II), (III) und (IV), die gleich oder verschieden sein können, sind Fettalkoholethoxy-propoxylate, bevorzugt Fettalkoholethoxy-propoxylate mit 25 bis 149 CH₂CH₂O-Einheiten (EO) und 1 bis 20 C₃H₆O-Einheiten (PO), besonders bevorzugt mit 40 bis 120 EO- und 2 bis 10 PO-Einheiten und insbesondere bevorzugt mit 51 bis 100 EO- und 2 bis 5 PO-Einheiten, wobei sich die Fettalkoholreste von den oben genannten Fettalkoholen ableiten.

[0013] Weiterhin bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren derart ausgeführt, dass das Molverhältnis von Phosphorsäure bzw. Phosphorsäurederivat zu alkoxyliertem Alkohol 1:3 ist.

[0014] Weiterhin bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt.

[0015] Weiterhin bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt.

[0016] Die Phosphorsäuretriester der Formel (I) sind von heller Farbe und weisen Iod-Farbzahlen von < 5, bevorzugt < 2, auf.

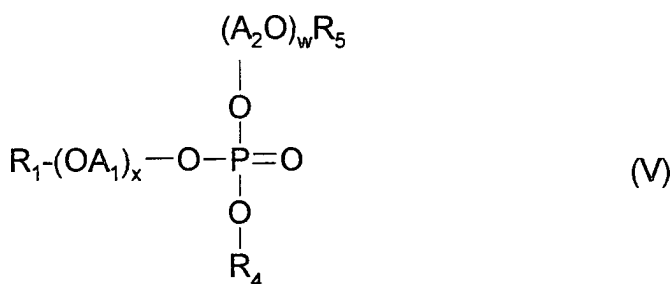
[0017] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Phosphorsäureester der Formel (I) erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Phosphorsäureester der Formel (I) chlorfrei. Dies bedeutet insbesondere, dass diese nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Phosphorsäureester der Formel (I) keine Chlorverunreinigungen enthalten.

[0019] Vorzugsweise ist der Umsetzungsgrad der Veresterung > 80,0%, d. h. mehr als 80,0% aller veresterbaren Funktionen der Phosphorsäure oder der Phosphorsäurederivate sind verestert. Besonders bevorzugt ist ein Umsetzungsgrad > 90,0%, insbesondere bevorzugt > 95,0%.

[0020] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Umsetzungsprodukte stellen somit insbesondere Mischungen von Phosphorsäureestern dar, wobei der Anteil an Phosphorsäuretriester vorzugsweise mehr als 80,0 Gew.-% und besonders bevorzugt ≥ 85,0 Gew.-%, bezogen auf die Phosphorsäureestermischung, beträgt.

[0021] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Phosphorsäureester der Formel (I) liegen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Mischung mit einem oder mehreren Phosphorsäureestern der Formel (V) vor



worin

R_1 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, für eine lineare oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder für eine Arylgruppe, insbesondere eine Phenylgruppe, die mit 1 bis 3 verzweigten Alkylgruppen, die jeweils unabhängig voneinander 3 bis 18 und vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, substituiert sein kann, steht,

R_4 für H, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , NH_4^+ oder quaternäre Ammoniumionen $[HNR^aR^bR^c]^+$ steht, worin R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach ungesättigte Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine lineare Mono-Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Mono-Hydroxyethyl- oder Mono-Hydroxypropylgruppe, oder eine lineare oder verzweigte Di-Hydroxyalkylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, bedeuten,

R_5 die Bedeutung von R_1 oder R_4 besitzt,

die einzelnen Gruppen $(OA_1)_x$ und $(A_2O)_w$ jeweils unabhängig voneinander aus Einheiten ausgewählt aus CH_2CH_2O , C_3H_5O und C_4H_8O bestehen und wobei die Einheiten CH_2CH_2O , C_3H_5O und C_4H_8O innerhalb der einzelnen Gruppen $(OA_1)_x$ und $(A_2O)_w$ blockartig oder statistisch verteilt angeordnet sein können,

x für eine Zahl von 10 bis 150, bevorzugt von 25 bis 120, besonders bevorzugt von 40 bis 120 und insbesondere bevorzugt von 51 bis 100, steht,

w für 0 oder für eine Zahl von 10 bis 150, bevorzugt von 25 bis 120, besonders bevorzugt von 40 bis 120 und insbesondere bevorzugt von 51 bis 100, steht, und

wobei die Menge der Phosphorsäuretriester der Formel (I) größer 80,0 Gew.-% und bevorzugt $\geq 85,0$ Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phosphorsäureester gemäß Formel (I) und Formel (V), ist, und der Neutralisationsgrad der nicht veresterten Phosphorvalenzen (P-OH) in den Phosphorsäureestern gemäß Formel (V) zwischen 0 und 100% betragen kann.

[0022] Die übrigen freien Valenzen am Phosphoratom können Säuregruppen sein, aber auch Gegenionen, gewählt aus Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Al^{+++} , NH_4^+ , quaternären Ammoniumionen $[HNR^aR^bR^c]^+$, worin R^a , R^b und R^c unabhängig voneinander Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach ungesättigte Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine lineare Mono-Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, bevorzugt eine Mono-Hydroxyethyl- oder Mono-Hydroxypropylgruppe, sowie eine lineare oder verzweigte Di-Hydroxyalkylgruppe mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, sein können.

[0023] Der Neutralisationsgrad der unsubstituierten Phosphorvalenzen (P-OH) kann zwischen 0 und 100% betragen.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Phosphorsäureester gemäß der Formel (V) mit einem Neutralisationsgrad von 0-20,0% neutralisiert.

[0025] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Phosphorsäureester gemäß der Formel (V) mit einem Neutralisationsgrad von 20,1-100% neutralisiert.

[0026] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können neben den Phosphorsäuretriestern der Formel (I) ein oder mehrere Phosphorsäureester der Formel (V) erhalten werden, worin R^5 die Bedeutung von R^4 besitzt, und w für 0 steht. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Mono-Phosphorsäureester, die vorzugsweise in Mengen $< 3,0$ Gew.-%, besonders bevorzugt $< 1,0$ Gew.-% und insbesondere bevorzugt $< 0,1$ Gew.-%, be-

zogen auf das Gesamtgewicht der Phosphorsäureester gemäß Formel (I) und (V), vorliegen. In den Mono-Phosphorsäureestern können R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein.

[0027] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können neben den Phosphorsäuretriestern der Formel (I) Phosphorsäureester der Formel (V) erhalten werden, worin R_5 die Bedeutung von R_1 besitzt und w für eine Zahl von 10 bis 150, bevorzugt von 25 bis 120, besonders bevorzugt von 40 bis 120 und insbesondere bevorzugt von 51 bis 100, steht. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Di-Phosphorsäureester, die vorzugsweise in Mengen von 5,0 bis 19,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10,0 bis 17,0 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 11,0 bis 15,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Phosphorsäureester gemäß Formel (I) und (V), vorliegen. In den Di-Phosphorsäureestern können die Reste R^1 und R^5 gleich oder verschieden sein.

[0028] Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken. Bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gewichts-% (Gew.-%).

Herstellbeispiele, Allgemeine Arbeitsvorschrift:

[0029] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Phosphorsäureester werden Phosphorsäure (85%ig), und Fettalkoholethoxylat in einem bestimmten Molverhältnis eingesetzt. Hierzu werden alle Edukte in einer Rührapparatur mit Heizpils, Auskreiser mit Kühler und Vakuumananschluss vorgelegt. Die Mischung wird auf 100°C aufgeheizt, dreimal bis 100 mbar evakuiert und anschließend mit Stickstoff wieder belüftet. Nach weiteren 4 Stunden Inertisierung (Stickstoffeinleitung von 20 Liter/Stunde) bei 100°C wird der Ansatz unter Stickstoffeinleitung auf 230°C aufgeheizt und verestert (Wasseraustrag). Die Reaktionszeiten betragen 24 bis 42 Stunden (ab 230°C Veresterungstemperatur gerechnet), insbesondere 40 Stunden. Die Rest-Säurezahl liegt dann bei < 3 mg KOH/g. Dies entspricht etwa 93 bis 96% Umsatz (bezogen auf Start-Säurezahl). Nach beendeter Umsetzung wird das Produkt auf 80°C gekühlt, in eine Schale ausgegossen und die erstarrte Schmelze zerkleinert.

Beispiel 1

Ester aus 17.3 g Phosphorsäure und 666.0 g Cetearth-25 ($C_{15/18}$ Fettalkohol + 25 Mol Ethylenoxid) im Molverhältnis 1:3, Rest-Säurezahl: 1.7 mg KOH/g (95% Umsatz), ^{31}P -NMR: Diester/Triester = 11/89 mol-%

Beispiel 2

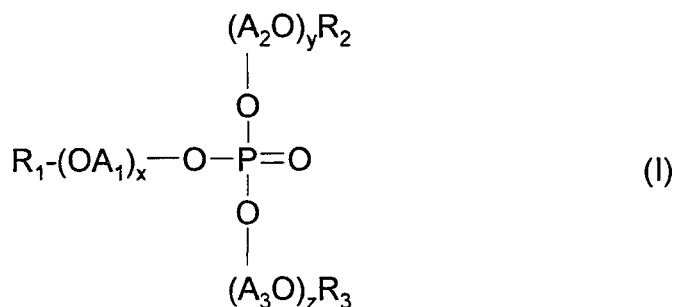
Ester aus 12.7 g Phosphorsäure und 701.3 g Cetearth-50 ($C_{16/18}$ Fettalkohol + 50 Mol Ethylenoxid) im Molverhältnis 1:3, Rest-Säurezahl: 0.8 mg KOH/g (97% Umsatz), ^{31}P -NMR: Diester/Triester = 13/87 mol-%

Beispiel 3

Ester aus 11.4 g Phosphorsäure und 935.1 g Cetearth-80 ($C_{15/18}$ Fettalkohol + 80 Mol Ethylenoxid) im Molverhältnis 1:3, Rest-Säurezahl: 0.8 mg KOH/g (96% Umsatz), ^{31}P -NMR: Diester/Triester = 15/85 mol-%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäuretriestern der Formel (I)



worin

R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und für eine lineare oder verzweigte, gesättigte Alkylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, für eine lineare

oder verzweigte, ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenylgruppe mit 6 bis 30, vorzugsweise 8 bis 22 und besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder für eine Arylgruppe, insbesondere eine Phenylgruppe, die mit 1 bis 3 verzweigten Alkylgruppen, die jeweils unabhängig voneinander 3 bis 18 und vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, substituiert sein kann, steht,

die einzelnen Gruppen $(OA_1)_x$, $(A_2O)_y$ und $(A_3O)_z$ jeweils unabhängig voneinander aus Einheiten ausgewählt aus CH_2CH_2O , C_3H_6O und C_4H_8O bestehen und wobei die Einheiten CH_2CH_2O , C_3H_6O und C_4H_8O innerhalb der einzelnen Gruppen $(OA_1)_x$, $(A_2O)_y$ und $(A_3O)_z$ blockartig oder statistisch verteilt angeordnet sein können, und

x, y und z jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 10 bis 150, bevorzugt von 25 bis 120, besonders bevorzugt von 40 bis 120 und insbesondere bevorzugt von 51 bis 100, bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass

a) Phosphorsäure oder ein Phosphorsäurederivat ausgewählt aus Orthophosphorsäure, Tetraphosphordecaoxid und Polyphosphorsäure mit alkoxylierten Alkoholen der Formel (II), (III) und (IV)

$R_1-(OA_1)_x-OH$ Formel (II)

$R_2-(OA_2)_y-OH$ Formel (III)

$R_3-(OA_3)_z-OH$ Formel (IV)

wobei R_1 , R_2 , R_3 , $(OA_1)_x$, $(A_2O)_y$ und $(A_3O)_z$ die in Formel (I) genannten Bedeutungen besitzen,

b) im Molverhältnis Phosphorsäure bzw. Phosphorsäurederivat zu alkoxyliertem Alkohol von 1:2,5 bis 1:3,3,

c) bei 200 bis 240°C, bevorzugt bei 220 bis 230°C, umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktand die Orthophosphorsäure eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die alkoxylierten Alkohole der Formeln (II), (III) und (IV) gleich oder verschieden sind und ausgewählt sind aus $C_{16/18}$ -Fettalkoholethoxylaten mit 10 bis 150 Ethylenoxid-Einheiten, bevorzugt mit 25 bis 120 Ethylenoxid-Einheiten, besonders bevorzugt $C_{16/18}$ -Fettalkoholethoxylat mit 25 Ethylenoxid-Einheiten, $C_{16/18}$ -Fettalkoholethoxylat mit 50 Ethylenoxid-Einheiten oder $C_{16/18}$ -Fettalkoholethoxylat mit 80 Ethylenoxid-Einheiten.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt wird.

6. Phosphorsäureester erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.

7. Phosphorsäureester nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass er chlorfrei ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen