

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C14C 9/00, 1/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/56959 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Dezember 1998 (17.12.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03260 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juni 1998 (02.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 25 017.3 13. Juni 1997 (13.06.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EXNER, Otto [DE/DE]; Zieglerstrasse 51, D-40878 Ratingen (DE). ROTHER, Heinz-Joachim [DE/DE]; Dahlerdyk 124E, D-47803 Krefeld (DE). KUGLER, Martin [DE/DE]; Am Kloster 47, D-42799 Leichlingen (DE). REHBEIN, Hartmut [DE/DE]; Preußischer Hut 52, D-47802 Krefeld (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: USE OF 2-MERCAPTO-PYRIDINE-N-OXIDE (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON 2-MERCAPTO-PYRIDIN-N-OXID (57) Abstract The invention relates to the use of mercapto-pyridine-N-oxide and/or its alkaline and alkaline earth salts, and its metal complexes for preserving animal skins and leather. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Anmeldung betrifft die Verwendung von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seiner Alkali- und Erdalkalisalze sowie seiner Metallkomplexe zur Konservierung von tierischen Häuten und Leder.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid

Die vorliegende Anmeldung betrifft die Verwendung von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid
5 und/oder einem Metallkomplex hiervon zur Konservierung von tierischen Häuten und Leder.

2-Mercapto-pyridin-N-oxid sowie seine Verwendung als Konservierungsmittel für
Kosmetika ist bekannt (Microbicides for the Protecting of Materials, Baulens; 1993
10 Chepron & Hall, S. 294-300).

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß 2-Mercapto-pyridin-N-oxid, seine
Salz und Metallkomplexe einen ausgezeichneten und dauerhaften Schutz der
tierischen Häute und Leder vor mikrobiellen Befall während der Herstellung und
15 deren Lagerung ermöglicht.

Gegenstand der Anmeldung ist daher die Verwendung von 2-Mercapto-pyridin-N-
oxid und/oder seiner Salze und/oder Metallkomplexe bei der Konservierung von
tierischen Häuten und Leder.

20 Bevorzugt wird 2-Mercapto-pyridin-N-oxid in Kombination mit mindestens einem weiteren für den Schutz von tierischen Häuten und Leder geeigneten Wirkstoff verwendet. Als weitere Wirkstoffe für eine Kombination mit 2-Mercapto-pyridin-N-oxid kommen insbesondere Mercaptobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, Thio-
25 cyanatomethylthiobenzothiazol (TCMTB), Octylisothiazolinon, N-Cyclohexylbenzothiophen-2-carboxamid-s,s-dioxid und bevorzugt phenolische Verbindungen in Frage.

Diese Kombinationen zeigen hervorragende und sich synergistisch ergänzende Eigenschaften und sind ebenfalls Gegenstand der Anmeldung.

30 Als phenolische Wirkstoffe kommen vorzugsweise Phenolderivate wie Tribromphenol, Trichlorphenol, Tetrachlorphenol, Nitrophenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorophen, o-Phenylphenol, m-Phenyl-

phenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,4-Dichlor-3,5-dimethylphenol, 4-Chlorthymol, Chlorophen, Triclosan, Fenticlor sowie deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze sowie deren Gemische in Frage.

- 5 Bevorzugte 2-Mercapto-pyridin-N-oxid-Salze und Metallkomplexe, sind die Natrium-, Kaliumsalze sowie Kupfer- und Zinkkomplexe.

- Bevorzugt sind Kombinationen von 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, p-Chlor-m-kresol (CMK) und/oder o-Phenylphenol (OPP) als phenolische Bestandteile und 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seine Alkali- und Erdalkalisalze sowie seine Metallkomplexe.
- 10

- Besonders bevorzugte Kombinationen sind die Kombinationen von OPP und/oder CMK mit 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder mit seinen oben erwähnten Salzen und Komplexen.
- 15

- Insbesondere werden Mischungen enthaltend CMK und 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz und gegebenenfalls OPP und deren erfindungsgemäße Verwendung bevorzugt.
- 20

- Die Mischungsverhältnisse von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid beträgt im allgemeinen 1 Gew.-Teil zu 5 bis 200, vorzugsweise 10 bis 100, insbesondere 12 bis 50, Gew.-Teile der weiteren Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen.

- 25 Das Verhältnis der weiteren Wirkstoffe insbesondere der phenolischen Verbindungen untereinander kann breit variiert werden und ist durch übliche Versuche leicht bestimmbar. Bei einer Mischung von z.B. OPP und CMK liegt das Verhältnis vorzugsweise bei 1:1 bis 1:5.

- 30 Der obengenannte Wirkstoff bzw. die Mischungen der Wirkstoffe werden im allgemeinen in Form von Formulierungen eingesetzt. Dabei beträgt die Anwendungskonzentration vorzugsweise 0,1 bis 1 % Wirkstoff bzw. Wirkstoffmischung bezogen auf die zu schützenden Häute bzw. Leder.

- Die bei der Formulierung entstehenden Mittel enthalten den Wirkstoff bzw. die Wirkstoffmischung vorzugsweise zu 10 bis 50 %. Als weitere Bestandteile enthalten im allgemeinen die Mittel 10 bis 30 % Alkali- und/oder Erdalkalihydroxide; 1 bis 5 20 % ionische und/oder nicht- ionische Emulgatoren; 5 bis 30 % organische Löse- mittel wie insbesondere Glykole, Ketone, Glykolether, Alkohole wie Ethanol, Metha- nol, 1,2-Propandiol, n-Propanol, 2-Propanol sowie 0-0,5 % Aroma- und Duftstoffe. Der Rest zu 100 % ist Wasser.
- 10 Der Wirkstoff bzw. die Wirkstoffmischungen und die daraus herstellbaren Mittel werden erfindungsgemäß nach allgemein üblichen Anwendungsmethoden bei der Lederherstellung zum Schutz von tierischen Häuten gegen Angriff und Beschädigung durch Mikroorganismen verwendet. Dabei ist von besonderem Interesse, daß Vertreter der Species *Aspergillus niger*, *Aspergillus repens*, *Hormoconis resinae*, 15 *Penicillium glaucum* und *Trichoderma viride*, *Penicillium*-Arten wie *P. citrinum* oder *P. glaucum*, *Paecilomyces variotii*, *Cladosporium*-Arten wie *Mucor*-Arten wie *Mucor mucedo*, *Rhizopus*-Arten wie *Rhizopus oryzae*, *Rhizopus rouxii* vollständig und dauerhaft unterdrückt werden.
- 20 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung und sind nicht auf diese beschränkt.

Beispiel 1

- Agarplatten werden mit Konidien der Species *Aspergillus niger*, *Aspergillus repens*, *Penicillium glaucum*, *Trichoderma viride* und *Hormoconis resinae* kontaminiert.
- 5 Anschließend werden mit Mischung I, II und Mischung III behandelte feuchte Chromleder (wet blue) aufgelegt und 28 Tage bei 95 % relativer Luftfeuchtigkeit und 20 bis 30°C inkubiert.

Mischung I

30 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol

13 Gew.-Teile o-Phenylphenol

Mischung II

30 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol

13 Gew.-Teile o-Phenylphenol

1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz

Mischung III

37 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol

1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz

- 10 Die mit der Mischung I konservierten wet blues zeigen schon nach 10 Tagen Inkubationszeit Schimmelwachstum auf den Prüfkörpern. Im Fall von Mischung II und III wird nach 28 Tagen Inkubationszeit kein Befall festgestellt.

Beispiel 2

Formulierung I

27 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol

5 12 Gew.-Teile o-Phenylphenol

1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz

12 Gew.-Teile NaOH

14,2 Gew.-Teile 1,2-Propandiol

Rest zu 100 Gew.-Teile Wasser

10

Formulierung II

37 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol

1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz

10,5 Gew.-Teile NaOH

15 14 Gew.-Teile 1,2-Propandiol

Rest zu 100 Gew.-Teile Wasser

Formulierung III

30 Gew.-Teile p-Chlor-m-kresol

20 1,2 Gew.-Teile 2-Mercapto-pyridin-N-oxid - Na-Salz

8,5 Gew.-Teile NaOH

14 Gew.-Teile 1,2-Propandiol

Rest zu 100 Gew.-Teile Wasser.

Patentansprüche

1. Verwendung von 2-Mercapto-pyridin-N-oxid und/oder seiner Salze und/oder seiner Metallkomplexe bei der Konservierung von tierischen Häuten und Leder.
5
2. Verfahren zum Schutz von tierischen Häuten und Leder vor mikrobiellen Befall, dadurch gekennzeichnet, daß man tierische Häute oder Leder mit 2-Mercapto-pyridin-N-oxid versetzt oder auf tierische Häute oder Leder
10 einwirken läßt.
3. Mittel enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid sowie mindestens einen weiteren für den Schutz von tierischen Häuten und Leder geeigneten Wirkstoff.
- 15 4. Mittel gemäß Anspruch 3, enthaltend als zusätzlichen Wirkstoff mindestens eine der Verbindungen Mercaptobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, Thio-cyanatomethylthiobenzothiazol, Octylisothiazolinon, N-Cyclohexylbenzothio-phen-2-carboxamid-s,s-dioxid und/oder eine phenolische Verbindung.
- 20 5. Mittel gemäß Anspruch 4, enthaltend als phenolische Verbindung Tribrom-phenol, Trichlorphenol, Tetrachlorphenol, Nitrophenol, 3-Methyl-4-chlorphe-nol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorophen, o-Phenyl-phenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,4-Di-chlor-3,5-dimethylphenol, 4-Chlorthymol, Chlorophen, Triclosan, Fenticlor
25 sowie deren Ammonium-, Alkali- und Erdalkalisalze sowie deren Gemische.
6. Mittel gemäß Anspruch 5, enthaltend o-Phenylphenol und/oder p-Chlor-meta-kresol.
- 30 7. Mittel gemäß mindestens einen der Ansprüche 3 bis 6 enthaltend neben 2-Mercapto-pyridin-N-oxid, mindestens einen weiteren für den Schutz von tieri-schen Häuten und Leder geeigneten Wirkstoff, Alkali- und/oder Erdalkali-

hydroxide, ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren, Lösungsmittel und gegebenenfalls Aroma- und Duftstoffe.

- 5 8. Verwendung von Mitteln nach den Ansprüchen 3 bis 7 bei der und zur Verarbeitung von tierischen Häuten.
9. Tierische Häute, Leder und Produkte die bei der Lederherstellung anfallen oder eingesetzt werden, enthaltend 2-Mercapto-pyridin-N-oxid.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 98/03260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C14C9/00 C14C1/02

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)
IPC 6 C14C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 366 071 A (DAIKIN IND LTD) 2 May 1990 see page 2, line 40 - line 53 see page 2, line 8 - line 17 see page 4, line 42 - line 47 -----	1-9
X	US 5 451 577 A (MORPETH FRASER F) 19 September 1995 see column 5, line 34 - line 35 see column 7, line 53 - line 57 see column 8, line 9 - line 15 -----	1-5, 9
X	US 2 809 971 A (OLIN MATHIESON HEMICAL CORPORATION) 15 October 1957 see column 1, line 15 - column 8 see column 9, line 1 - line 5 -----	1, 2, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

10 September 1998

Date of mailing of the international search report

21/09/1998

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Miller, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03260

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0366071 A	02-05-1990	JP 2120386 A	08-05-1990
		JP 2600343 B	16-04-1997
		DK 538589 A	29-04-1990
US 5451577 A	19-09-1995	AU 639845 B	05-08-1993
		AU 8880191 A	25-06-1992
		CA 2057255 A	21-06-1992
		EP 0492811 A	01-07-1992
		FI 915975 A, B,	21-06-1992
		JP 4295404 A	20-10-1992
		MX 9102654 A	01-06-1992
		NO 300403 B	26-05-1997
		PT 99867 A	31-12-1992
US 2809971 A	15-10-1957	BE 668078 A	01-12-1965

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03260

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C14C9/00 C14C1/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C14C

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 366 071 A (DAIKIN IND LTD) 2. Mai 1990 siehe Seite 2, Zeile 40 - Zeile 53 siehe Seite 2, Zeile 8 - Zeile 17 siehe Seite 4, Zeile 42 - Zeile 47 ----	1-9
X	US 5 451 577 A (MORPETH FRASER F) 19. September 1995 siehe Spalte 5, Zeile 34 - Zeile 35 siehe Spalte 7, Zeile 53 - Zeile 57 siehe Spalte 8, Zeile 9 - Zeile 15 ----	1-5,9
X	US 2 809 971 A (OLIN MATHIESON HEMICAL CORPORATION) 15. Oktober 1957 siehe Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 8 siehe Spalte 9, Zeile 1 - Zeile 5 -----	1,2,9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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

10. September 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/09/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Miller, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03260

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0366071 A	02-05-1990	JP 2120386 A	08-05-1990
		JP 2600343 B	16-04-1997
		DK 538589 A	29-04-1990
US 5451577 A	19-09-1995	AU 639845 B	05-08-1993
		AU 8880191 A	25-06-1992
		CA 2057255 A	21-06-1992
		EP 0492811 A	01-07-1992
		FI 915975 A,B,	21-06-1992
		JP 4295404 A	20-10-1992
		MX 9102654 A	01-06-1992
		NO 300403 B	26-05-1997
		PT 99867 A	31-12-1992
US 2809971 A	15-10-1957	BE 668078 A	01-12-1965