

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1

1000511

①2 **C OCTROOI**²⁰

②1

Aanvraag om octrooi: **1000511**

⑤1

Int.Cl.⁶
C07H15/04

②2

Ingediend: **07.06.95**

③0

Voorrang:
26.06.94 IL 110126

④1

Ingeschreven:
02.01.96 I.E. 96/03

④7

Dagtekening:
12.08.98

④5

Uitgegeven:
01.10.98 I.E. 98/10

⑦3

Octrooihouder(s):
**Gadot Biochemical Industries Ltd. te Haifa,
Israël (IL).**

⑦2

Uitvinder(s):
Rivka Labin Goldscher te Haifa

⑦4

Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

⑤4

Werkwijze voor de bereiding van isomaltitol.

⑤7

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor de bereiding van isomaltitol door hydrogenering van isomaltulose. Volgens de werkwijze wordt een oplossing van isomaltulose met een concentratie in het traject van 20 gew.% tot 50 gew.% gehydrogeneerd bij een temperatuur in het traject van 80°C tot 130°C, waarbij een katalysator wordt gebruikt die is gekozen uit ruthenium, nikkel en mengsels daarvan op een inerte drager, bij een druk lager dan 50 atmosfeer, waarbij de pH in het traject van 3 tot 8 wordt gehouden. Het verkregen product is in hoofdzaak vrij van andere polymeren. Bij de voordelen van de werkwijze moet het feit worden genoemd dat het mogelijk is in de gewenste verhouding tussen de twee isomeren α -D-glucopyranosyl-1,1-D-mannitol (GPM) en α -D-glucopyranosyl-1,6-D-sorbitol (GPS) te verkrijgen.

NL C 1000511

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Werkwijze voor de bereiding van isomaltitol

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van polyolen. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een verbeterde werkwijze voor de bereiding van isomaltitol door
5 hydrogenering van isomaltulose.

Saccharose wordt beschouwd als het uitgangsmateriaal voor de bereiding van isomaltulose. Isomaltulose kan verder worden gehydrogeneerd in een alkalische of neutrale oplossing in water, bij aanwezigheid van een
10 katalysator, waarbij isomaltitol wordt verkregen. Platina en palladium werden behoorlijk succesvol als katalysatoren gebruikt, waarbij deze het voordeel hebben dat de respectievelijke hoeveelheden die worden vereist kleiner zijn dan voor nikkel. Al deze katalysatoren geven een zeer efficiënte omzetting, echter alleen bij een reactietemperatuur hoger dan
15 160°C en een druk hoger dan 160 atmosfeer, hetgeen vanuit technologisch standpunt een ernstig nadeel is.

Volgens het Britse octrooischrift 1.429.334 wordt isomaltitol verkregen door de hydrogenering van een oplossing van isomaltulose. Zoals genoemd moet de uitgangs-oplossing een concentratie in het traject van 35
20 gew.% tot 40 gew.% hebben, bij aanwezigheid van Raney-nikkel als katalysator, bij een pH van ten minste 9,0, een druk in het traject van 30 tot 100 atmosfeer en een temperatuur in het traject van 100 tot 129°C.

In het Duitse octrooischrift 2.520.173 worden mengsels van glucopyranosyl/mannitol en glucopyranosyl/sorbitol verkregen uit een oplossing
25 van isomaltulose met een concentratie hoger dan 50 gew.% door hydrogenering in een neutraal medium bij aanwezigheid van Raney-nikkel als katalysator bij een druk van ongeveer 100 atmosfeer.

In het Amerikaanse octrooischrift 2.868.847 wordt een werkwijze voor de produktie van meerwaardige alcoholen door de hydrogenering van mono-
30 en disacchariden beschreven. De werkwijze wordt uitgevoerd bij een druk in het traject van 7 tot 105 atmosfeer en een temperatuur in het traject van 50°C tot 400°C, waarbij een katalysator wordt gebruikt die is gekozen uit de groep die bestaat uit ruthenium, rutheniumoxide of ruthenium gemengd met platina, op dragers van koolstof of aluminiumoxide.

35 Een van de belangrijkste nadelen van de bekende werkwijzen voor het verkrijgen van isomaltitol is de non-selectiviteit van de hydrogenering voor het verkrijgen van de bij voorkeur gewenste verhouding tussen glucopyranosyl/mannitol en glucopyranosyl/sorbitol. Verder vereist de bekende hydrogenering van isomaltulose, voor het verkrijgen van een optimale

opbrengst, een betrekkelijk lange reactietijd bij een zeer hoge druk.

Het is een doel van de onderhavige uitvinding een werkwijze te verschaffen voor de bereiding van isomaltitol door de hydrogenering van isomaltulose. Het is een ander doel van de onderhavige uitvinding een
 5 werkwijze te verschaffen voor de bereiding van isomaltitol, waarbij een gekozen verhouding tussen de twee isomeer-componenten α -D-glucopyranosyl-1,1-D-mannitol (hierna aangeduid als GPM) en α -D-glucopyranosyl-1,6-D-sorbitol (hierna aangeduid als GPS) wordt verkregen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding
 10 van isomaltitol door de hydrogenering van een oplossing van isomaltulose met een concentratie in het traject van 20 gew.% tot 50 gew.%, bij een temperatuur tussen 80°C en 130°C, waarbij een katalysator wordt gebruikt die wordt gekozen uit ruthenium, nikkel en mengsels daarvan op een inerte drager, waarbij de druk die wordt uitgeoefend lager is dan 50 atmosfeer
 15 en de pH in het traject van 3 tot 8 ligt. Onder deze kritieke omstandigheden werd gevonden dat het geproduceerde isomaltitol in hoofdzaak vrij is van andere polyolen en dat de hydrogenering in minder dan ongeveer 3 uur is voltooid. Een belangrijk voordeel van de uitvinding is het feit dat het mogelijk is de gewenste verhouding tussen de twee isomeer-vormen
 20 te verkrijgen. De temperatuur die wordt toegepast kan op geschikte wijze rond 100°C liggen. Een traject van 95-105°C, bij voorkeur 98-102°C geeft goede resultaten. Een geschikte uitvoeringsvorm van de werkwijze omvat het toepassen van een temperatuur van 100°C.

Figuur 1 geeft het verband weer van de omzetting van isomaltulose in
 25 isomaltitol als een functie van de temperatuur.

Figuur 2 geeft de omzettingsgraad in isomaltitol als een functie van de hoeveelheid katalysator weer.

Figuur 3 geeft de omzettingsgraad in isomaltitol als een functie van de druk die wordt uitgeoefend tijdens de hydrogenering weer.

30 Isomaltitol, een meerwaardige alcohol die bestaat uit de twee polyolen die hiervoor zijn genoemd (GPM en GPS), wordt volgens de onderhavige uitvinding verkregen in een gewichtsverhouding van 38:62 tot 62:38, hetgeen het produkt met de meeste voorkeur is dat in de handel verkrijgbaar is. De verschillende factoren die de hydrogeneringsreactie beïnvloeden
 35 werden grondig onderzocht om de belangrijkste factoren te vinden die deze reactie beheersen teneinde de bovenstaande verhouding tussen de twee polyolen te verkrijgen.

Volgens de onderhavige uitvinding werd verrassenderwijs gevonden dat een verhoging van de reactietemperatuur hoger dan 130°C, hetgeen in de

stand der techniek is vermeld, de kwaliteit van het isomaltitol-produkt aanzienlijk beïnvloedt, doordat de verhouding tussen de twee polyolen wordt veranderd. In het bovenstaande Amerikaanse octrooischrift 2.868.847 (kolom 1, regels 67-69) wordt zelfs voorgesteld de hydrogenering bij een temperatuur hoger dan 200°C uit te voeren, waarbij erop wordt gewezen dat hoge temperaturen bruikbaar zijn bij een continu proces, hetgeen het voordeligst is in een industriële installatie. Bij deze hoge temperaturen bestaat echter het gevaar van karamelisatie.

In de bijgevoegde figuur 1 wordt een grafiek getoond die het verband weergeeft van de omzettingsgraad van isomaltulose in isomaltitol als een functie van de temperatuur. Zoals kan worden afgeleid bedraagt de omzetting bij een temperatuur van 100°C ongeveer 82%, terwijl bij een temperatuur van 120°C een omzetting hoger dan 99% wordt bereikt.

Tevens werd gevonden dat de toepassing van een druk lager dan 50 atmosfeer, in plaats van 100 atmosfeer zoals in de stand der techniek werd gesuggereerd, voldoende is bij het systeem volgens de onderhavige uitvinding teneinde de zeer hoge omzettingsgraden te verkrijgen. Daarnaast is dit vanuit technologisch oogpunt tevens een significant voordeel. De druk die de meeste voorkeur heeft ligt in het traject van 10 tot 20 atmosfeer. Zoals kan worden afgeleid uit figuur 3 wordt na 45 minuten bij een druk van 20 atmosfeer een omzetting van ongeveer 83% verkregen, terwijl de maximale omzetting wordt verkregen bij een druk van 25 atmosfeer.

De desbetreffende katalysator die wordt gebruikt bij de hydrogenering heeft een significante invloed op de reactie. In de stand der techniek wordt genoemd dat platina en palladium de voorkeur hebben bij deze hydrogenering, daar slechts kleine hoeveelheden worden vereist bij de reactie. Volgens de onderhavige uitvinding werd echter gevonden dat de toepassing daarvan een slechte invloed heeft op de verhouding van de twee polyolen van isomaltitol. De katalysator met de meeste voorkeur die toepasbaar is bij de onderhavige uitvinding is ruthenium op een inerte draager, waarbij de vereiste hoeveelheid in het traject ligt van 0,28 tot 1,1 gew.% van het reagens. Het ruthenium hoeft niet helemaal zuiver te zijn en kan kleine hoeveelheden andere metalen bevatten. Tevens is gevonden dat een mengsel van ruthenium en nikkel bruikbaar is bij de hydrogenering.

Het verband tussen de hoeveelheid katalysator en de omzettingsgraad is op duidelijke weergegeven in de bijgevoegde figuur 2, waarin wordt getoond dat met een hoeveelheid van slechts 0,86% katalysator een omzet-

ting in isomaltitol groter dan 85% wordt verkregen. Deze hoeveelheden katalysator volgens de onderhavige uitvinding zijn veel lager dan degene die worden gebruikt bij andere voorgestelde katalysatoren, zoals Raney-nikkel, waar de gebruikte hoeveelheden in de orde van 3% tot 10% liggen.

- 5 Het hiervoor genoemde Britse octrooischrift 1.429.224 vermeldt in een voorbeeld zelfs een hoeveelheid van 8% van deze katalysator.

De inerte drager voor de katalysator kan worden gekozen uit aluminiumoxide, koolstof, siliciumoxide, kiezelgoer, zeolieten en dergelijke, waarbij koolstof de meeste voorkeur heeft.

- 10 Een ander voordeel van de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding is het feit dat de pH in het systeem tussen 3 en 8 en in het algemeen tussen 4 en 6 ligt, terwijl volgens de stand der techniek een pH tussen 7 en 9 moet worden aangehouden, waarbij externe reagentia worden toegevoegd.

- 15 De oplossing van isomaltitol wordt gezuiverd, na affiltreren van de katalysatorresten, met behulp van actieve koolstof of door middel van een ionuitwisselings-bewerking. Bij de concentratie daarvan hoger dan 90% door verdamping wordt een smelt verkregen die verder kan worden omgezet in een kristallijn produkt. Het geproduceerde isomaltitol wordt verkregen
20 als een reukloze, witte en niet hygroscopische stof met een smeltpunt in het traject van 145-155°C. Het wordt beschouwd als een calorie-arm middel en met betrekking tot zijn eigenschap als zoetstof wordt het met succes voor vele doeleinden gebruikt: zoals: snoepgoed, ijsco's, melkprodukten, gebakken produkten, geconserveerde produkten en vrucht-preparaten, enz.
25 Het wordt in het bijzonder als een dieet-voedingsstof en voedingsmiddel, alsook als een drager voor kunstmatige zoetstoffen gebruikt.

- De uitvinding wordt hierna geïllustreerd aan de hand van een aantal voorbeelden, waarbij deze voorbeelden alleen worden gegeven voor een beter begrip van de uitvinding zonder de omvang daarvan, zoals omvat door
30 de bijgevoegde conclusies, te beperken. Een deskundige kan kleine wijzigingen aanbrengen in de beschrijving, zoals weergegeven in de voorbeelden, zonder af te wijken van de bijgevoegde conclusies.

In de volgende voorbeelden zijn de concentraties, tenzij anders weergegeven, in gewichtspercentages gegeven.

35

Voorbeeld I

De volgende reagentia werden toegevoegd aan een van een roerinrichting voorziene autoclaaf:

325 g water;

125,6 g isomaltulose en

1,58 g ruthenium op koolstof (op droge basis) als katalysator.

De autoclaaf werd gesloten en met stikstof gespoeld, waarna waterstofgas tot een druk van 16 atmosfeer werd toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd tot 120°C. De reactie stopte na 60 minuten en er werd een volledige omzetting in isomaltitol, bestaande uit 42,9% GPM en 57,1% GPS, verkregen.

Voorbeeld II

De volgende reagentia werden toegevoegd aan een van een roerinrichting voorziene autoclaaf:

325 g water;

125,6 g isomaltulose en

1,9 g 5% ruthenium op koolstof (op droge basis) als katalysator.

De autoclaaf werd gesloten en met stikstof gespoeld, waarna waterstof tot een druk van 16 atmosfeer werd toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd tot 120°C. De reactie stopte na 90 minuten en er werd een volledige omzetting in isomaltitol, bestaande uit 47,8% GPM en 52,2% GPS, verkregen.

20

Voorbeeld III

De volgende reagentia werden toegevoegd aan een van een roerinrichting voorziene autoclaaf:

227,6 g water;

91,4 g isomaltulose en

0,86 g 5% ruthenium op koolstof (op droge basis) en 1,83 g 54% nikkel op koolstof als katalysatoren.

De autoclaaf werd gesloten en met stikstof gespoeld, waarna waterstof tot een druk van 16 atmosfeer werd toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd tot 120°C. De reactie stopte na 120 minuten en er werd een volledige omzetting in isomaltitol, bestaande uit 56,1% GPM en 43,9% GPS, verkregen.

Voorbeeld IV

De volgende reagentia werden toegevoegd aan een van een roerinrichting voorziene autoclaaf:

275 g water;

225 g isomaltulose en

1,25 g 5% ruthenium op koolstof (op droge basis) als katalysator.

De autoclaaf werd gesloten en met stikstof gespoeld, waarna waterstof tot een druk van 16 atmosfeer werd toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd tot 120°C. De reactie stopte na 45 minuten en er werd een volledige omzetting in isomaltitol, bestaande uit 46,3% GPM en 53,7% GPS, verkregen.

Voorbeeld V

De volgende reagentia werden toegevoegd aan een van een roerinrichting voorziene autoclaaf:

- 10 443 g water;
- 110 g isomaltulose en
- 1,39 g 5% ruthenium op koolstof (op droge basis) en 0,55 g nikkel (54%) op koolstof als katalysatoren.

De autoclaaf werd gesloten en met stikstof gespoeld, waarna waterstof tot een druk van 10 atmosfeer werd toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd tot 120°C. De reactie stopte na 150 minuten en er werd een volledige omzetting in isomaltitol, bestaande uit 50,5% GPM en 49,5% GPS, verkregen.

20 Voorbeeld VI

De volgende reagentia werden toegevoegd aan een van een roerinrichting voorziene autoclaaf:

- 700 g water;
- 300 g isomaltulose en
- 25 1 g 5% ruthenium op koolstof (op droge basis) als katalysator.

De autoclaaf werd gesloten en met stikstof gespoeld, waarna waterstof tot een druk van 14 atmosfeer werd toegevoegd. De temperatuur werd verhoogd tot 100°C. De reactie stopte na 90 minuten en er werd een volledige omzetting in isomaltitol, bestaande uit 44,1% GPM en 55,9% GPS, verkregen.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van isomaltitol door de hydrogenering van een oplossing van isomaltulose met een concentratie in het traject van 20 gew.% tot 50 gew.%, bij een temperatuur van 80°C tot 130°C, onder toepassing van een katalysator die is gekozen uit ruthenium en nikkel en mengsels daarvan op een inerte drager, waarbij de druk die wordt uitgeoefend lager is dan 50 atmosfeer en de pH in het traject ligt van 3 tot 8, waarbij een gewichtsverhouding tussen de twee polyolen α -D-glucopyranosyl-1,1-D-mannitol (GPM) en α -D-glucopyranosyl-1,6-D-sorbitol (GPS) verkregen wordt die in het traject ligt van 38:62 tot 62:38.

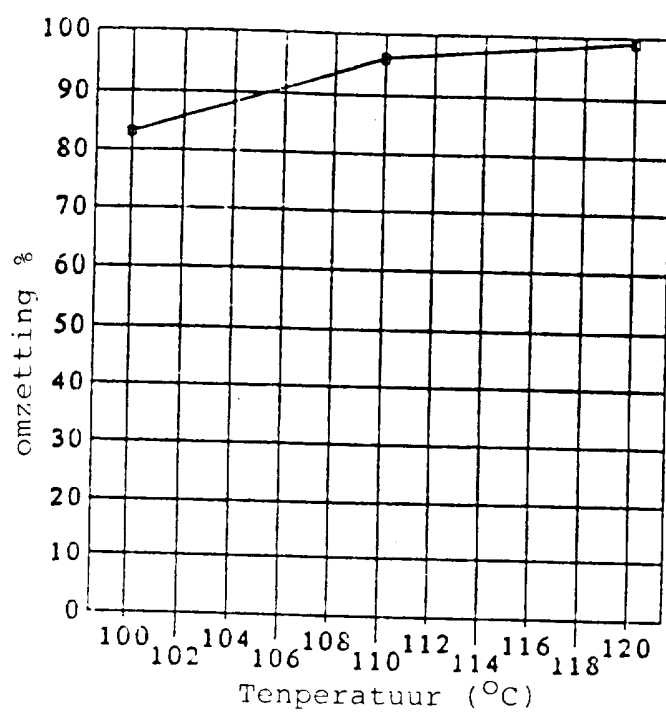
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydrogenering wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 95-105°C, bij voorkeur 98-102°C, met de meeste voorkeur 100°C.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de heersende druk tijdens de hydrogenering in het traject ligt van 10 tot 30 atmosfeer.

4. Werkwijze volgens een der conclusies 1 tot en met 3, waarbij de pH in het systeem in het traject ligt van 4 tot 6.

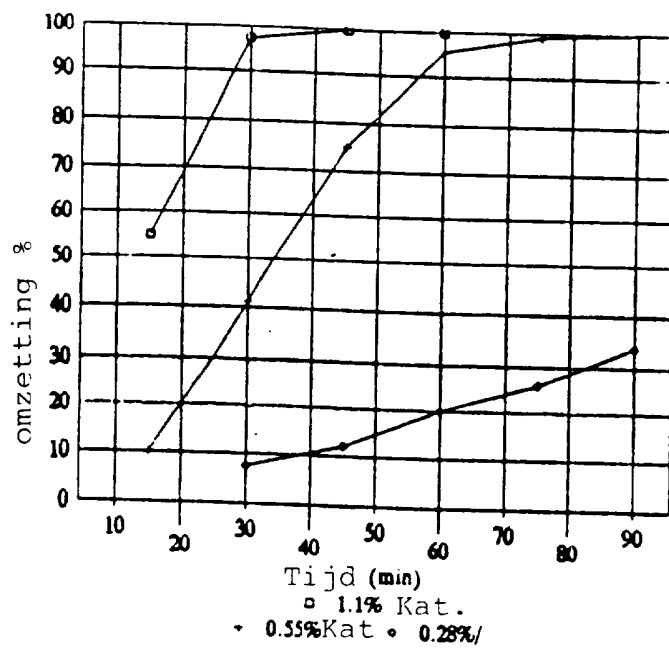
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1 tot en met 4, waarbij de hoeveelheid katalysator in het traject ligt van 0,28 gew.% tot 1,1 gew.% van de reactanten.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de katalysator zich op een inerte drager bevindt die is gekozen uit koolstof, siliciumdioxide en aluminiumoxide.



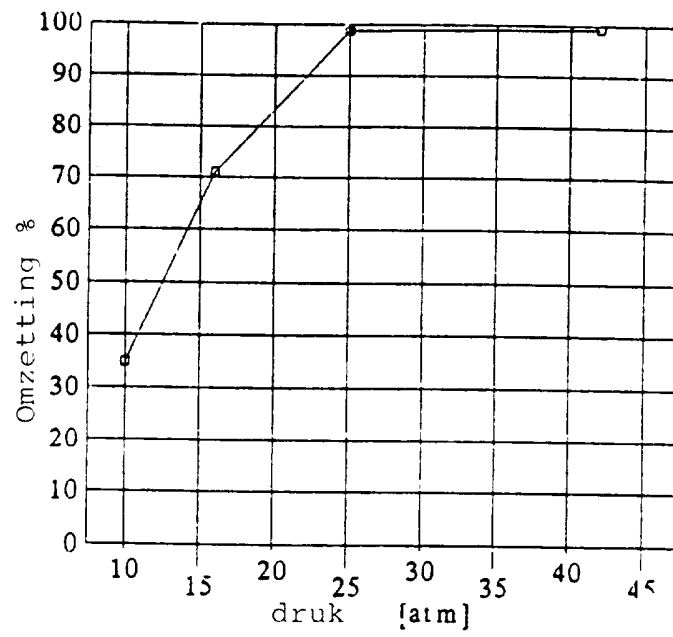
Figuur 1: De omzetting in isomaltitol als een functie van de temperatuur

1000511.



Figuur 2: De omzettingsgraad in isomaltitol als een functie van de hoeveelheid katalysator

1000511.



Figuur 3: De omzettingsgraad in isomaltitol als een functie van de waterstofdruk

1000511.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 132873
NL 1000511

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad)
Y	US 4 233 439 A (SCHIWECK HUBERT ET AL.) * conclusies 1-3 *	1-7	C07H15/04
D	& DE 25 20 173 A ---		
D,Y	US 2 868 847 A (SUEDEDEUTSCHE ZUCKER AG) * het gehele document *	1-7	
D,Y	GB 1 429 334 A (SUEDEDEUTSCHE ZUCKER AG) * het gehele document *	1-7	
Y	US 3 865 957 A (SCHIWECK HUBERT ET AL.) * het gehele document *	1-7	
Y	US 3 912 804 A (SCHIWECK HUBERT ET AL.) * voorbeeld 3 *	1-7	
A	US 4 843 154 A (KLEIN JOACHIM ET AL.) * voorbeelden 1-3 * -----	1	
			Onderzochte gebieden van de techniek
			C07H
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	Vooronderzoeker (EOB)
'S-GRAVENHAGE		7 Mei 1998	Scott, J
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR			
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document	

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 132873
NL 1000511

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

07-05-1998

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 4233439 A	11-11-80	DE 2520173 A	02-12-76
		AT 345855 B	10-10-78
		BE 841178 A	16-08-76
		CA 1039718 A	03-10-78
		CH 597254 A	31-03-78
		DD 125937 A	01-06-77
		DK 118276 A,B,	07-11-76
		FI 761068 A,B,	07-11-76
		FR 2310354 A	03-12-76
		GB 1483998 A	24-08-77
		JP 51133217 A	18-11-76
		JP 57036916 B	06-08-82
		JP 1488665 C	23-03-89
		JP 59036694 A	28-02-84
		JP 63038359 B	29-07-88
		JP 1435223 C	07-04-88
		JP 57094271 A	11-06-82
		JP 59041384 B	06-10-84
		MX 3274 E	14-08-80
		NL 7603870 A,B,	09-11-76
		SE 429970 B	10-10-83
		SE 7604128 A	07-11-76
		SE 424692 B	09-08-82
		SE 8005510 A	01-08-80
		US 4117173 A	26-09-78

US 2868847 A	13-01-59	GEEN	

GB 1429334 A	24-03-76	AT 330204 B	25-06-76
		BE 797458 A	16-07-73
		CA 1003774 A	18-01-77
		CH 592141 A	14-10-77
		DD 108323 A	12-09-74
		DD 111803 A	12-03-75
		DE 2217628 B	31-10-73
		DK 46776 A	04-02-76
		DK 152384 B	22-02-88
		FI 51714 B	30-11-76
		FI 761388 A,B,	17-05-76
		FR 2179966 A	23-11-73

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 132873
NL 1000511

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

07-05-1998

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
GB 1429334 A		JP 1124674 C	30-11-82
		JP 55108271 A	20-08-80
		JP 57010720 B	27-02-82
		NL 7305163 A,B,	16-10-73
		SE 393808 B	23-05-77
		SE 405064 B	20-11-78
		SE 7508323 A	22-07-75
		US 3865957 A	11-02-75
US 3865957 A	11-02-75	AT 330204 B	25-06-76
		BE 797458 A	16-07-73
		CA 1003774 A	18-01-77
		CH 592141 A	14-10-77
		DD 108323 A	12-09-74
		DD 111803 A	12-03-75
		DE 2217628 B	31-10-73
		DK 46776 A	04-02-76
		DK 152384 B	22-02-88
		FI 51714 B	30-11-76
		FI 761388 A,B,	17-05-76
		FR 2179966 A	23-11-73
		GB 1429334 A	24-03-76
		JP 1124674 C	30-11-82
		JP 55108271 A	20-08-80
		JP 57010720 B	27-02-82
		NL 7305163 A,B,	16-10-73
		SE 393808 B	23-05-77
		SE 405064 B	20-11-78
		SE 7508323 A	22-07-75
US 3912804 A	14-10-75	GEEN	
US 4843154 A	27-06-89	DE 3625931 A	04-02-88
		DE 3789526 D	11-05-94
		EP 0255033 A	03-02-88