

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1001472

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1001472

②2 Ingediend: 23.10.95

⑤1 Int.Cl.⁶

**C08G18/50, C08F20/28, C08F20/36,
C08G63/682, C08G65/00**

④1 Ingeschreven:
25.04.97

④7 Dagtekening:
25.04.97

④5 Uitgegeven:
01.07.97 I.E. 97/07

⑦3 Octrooihouder(s):
Océ-Nederland B.V. te Venlo.

⑦2 Uitvinder(s):
**Frans Willem Tazelaar te Venlo
Peter Richard Markies te Grubbenvorst
Johannes Adrianus van den Beek te Eindhoven
Cornelis Johannes Maria van der Stappen te
Nijmegen**

⑦4 Gemachtigde:
Dr.Ir. H.W.A.M. Hanneman te 5900 MA Venlo.

⑤4 **Verlengde difunctionele perfluorpolyether oliën en daarmee bereide rubbers.**

⑤7 De uitvoering heeft betrekking op een difunctionele perfluorpolyether olie, die bereid is door een perfluorpolyether diol olie met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht (Mw) tussen 1.500 en 3.000 met een ketenverlenger te laten reageren uit de groep dizuurchlorides en diisocyanaten en op met behulp van deze ketenverlengde oliën bereide perfluorpolyether rubbers.

NL C 1001472

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

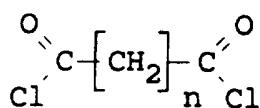
Océ-Nederland B.V., te Venlo

Verlengde difunctionele perfluorpolyether oliën en daarmee bereide rubbers

5 De uitvinding heeft betrekking op difunctionele perfluorpolyether oliën en met behulp van deze olie bereide rubbers. Dergelijke oliën zijn bekend uit D. Sianesi, Organofluorine Chemistry 1995, pagina 435. De eigenschappen van perfluorpolyether oliën zijn zeer gunstig voor gebruik als olies, smeermiddelen in autowassen, etc. De functionele oliën zijn geschikt als tussenprodukt bij de bereiding van rubbers, abhesieve coatings en dergelijke. Een nadeel echter is dat deze oliën een relatief laag molecuulgewicht hebben wat hun inzetbaarheid beperkt. Doel van de uitvinding is difunctionele perfluorpolyether diolen te verschaffen via een eenvoudige synthese route met beduidend hogere molecuulgewichten. Dit doel wordt bereikt doordat lager moleculaire difunctionele perfluorpolyether diolen 15 verlengd worden met een ketenverlenger gekozen uit de groep: diisocyanaten en dizuurchlorides.

In een uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt als diisocyanaat ketenverlenger een difunctionele diisocyanaat perfluorpolyether olie gebruikt. De resulterende difunctionele perfluorpolyether oliën kunnen afhankelijk van de 20 verhouding diol: diisocyanaat OH of NCO eindgroepen bezitten. Uitgaande van molecuulgewichten van 2.000-2.500 voor de uitgangsdil en de uitgangsdiiisocyanaat zijn molecuulgewichten van ketenverlengde perfluorpolyether oliën van ca. 6.000 tot ca. 25.000 mogelijk eenvoudig haalbaar.

In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt als dizuurchloride



25 met $n = 0-4$ en bij voorkeur glutoryldichloride gebruikt als ketenverlenger. Uitgaande van een molecuulgewicht tussen 2.000 en 2.500 van de uitgangsdil zijn molecuulgewichten van ketenverlengde perfluorpolyether oliën tussen 4.000 en 30 25.000 mogelijk.

Deze verlengde difunctionele perfluorpolyether oliën zijn na vernetting tot een rubber uitermate geschikt als toplaag rubber in bijvoorbeeld fixeerinrichtingen in zogenaamde 'hot roll fusers', als toplaagrubber op een tussenmedium zoals beschreven in EP 0 581 355, als abhesieve coatings, als release coatings,

1 0 0 1 4 7 2

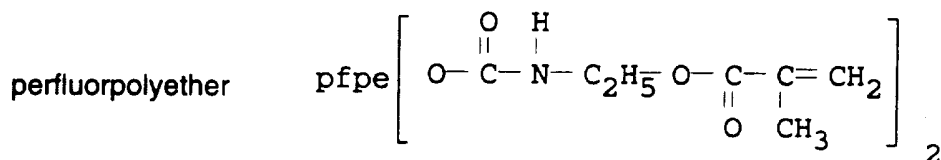
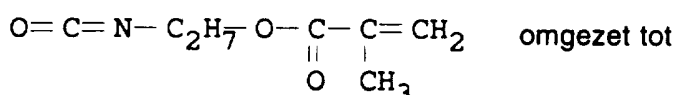
enzovoorts. Ook zijn ze na uitharding geschikt als antiwetting coating voor nozzle plates van inkjet printheads.

Deze vernetting kan op verschillende manieren plaatsvinden. Een van de manieren is de functionele eindgroepen van de ketens zodanig te derivatiseren, dat uitharding onder invloed van licht, warmte en/of vocht mogelijk wordt.

In een eerste uitvoeringsvorm van de werkwijze voor de rubbervernetting worden bij een ketenverlengde perfluorpolyether diol olie de OH-groepen met een acryloylchloride veresterd.

De vernetting vindt vervolgens plaats met UV-licht in aanwezigheid van een fotoinitiator by hogere temperaturen. De vernetting kan ook plaatsvinden door verwarming in aanwezigheid van een peroxide.

In een tweede uitvoeringsvorm van de werkwijze voor rubbervernetting worden bij een ketenverlengde perfluorpolyether diol HO-pfpe-OH de OH-groepen met een urethaanacrylaat verbinding, zoals



Vernetting vindt vervolgens op dezelfde wijze als bij de eerste uitvoeringsvorm plaats.

Geschikte katalysatoren voor de uitharding van urethaan-perfluorpolyethers zijn dibutyltindilauraat, ditbutyltinoxide, diverse ijzenderivaten zoals ferroacetylacetonaat, tertiaire amines etcetera in hoeveelheden van 0,001 tot 2 gewichtsprocent.

Perfluorpolyethers met (meth)acrylaat- of urethaan(meth)acrylaateindgroepen kunnen worden vernet met

- 1) met behulp van peroxides zoals dibenzoylperoxide, 2,5-bis(ter-ebutylperoxy)-2,5-dimethylexaan, ter-butylperoxybenzaat, benzofenon etcetera in hoeveelheden van 0,1 tot 3 gewichtsprocent in combinatie met warmte (> 100°C) en
- 2) met behulp van fotoinitiatoren zoals α,α -diethoxyacetofenon, o-nitrobenzeen-diazoniumhexafluorantimonaat, fluorenon, trifenylamine, benzoinalkylethers, carbazool, etcetera in combinatie met UV-licht.

1001472

Acrylaat reactieve perfluoropolyethers volgens de uitvinding zijn bijzonder geschikt als toevoeging ter verbetering van oppervlakte eigenschappen (non-wetting, antistatisch) in UV of EB (electron beam curing) uithardende coatings op basis van diverse acrylaten of methacrylaten. Toepassingen liggen op het gebied van papier coatings, coating van kunststoffen en glazen voorwerpen en dergelijke.

In een derde uitvoeringsvorm worden de OH-groepen van een ketenverlengd perfluoropolyether diol met

omgezet tot

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\left[\text{CH}_2\right]_3-\text{Si}\left[\text{OET}\right]_3$$

perfluoropolyether

$$\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\left[\text{CH}_2\right]_3-\text{Si}\left[\text{OET}\right]_3$$

Vervolgens vindt de vernetting plaats onder invloed van een katalysator zoals tinoctaat met water en onder temperatuursverhoging. Deze rubbers kunnen eenvoudig aan de lucht worden uitgehard. Een van de bijzondere voordelen van deze transparante rubbers is de goede geleidbaarheid. Een dunne laag perfluoropolyether rubber volgens de uitvinding is niet of nauwelijks oplaadbaar ook niet na langdurige oplading (tot 1 kV).

Verrassenderwijs is gevonden dat perfluoropolyethers als boven beschreven met -NH-C(O)-sequenties in de eindgroep, zoals triethoxysilyl- en urethaanacrylaat, bij voorkeur ketenverlengend met een koppelaar die aanleiding geeft tot C=O- of andere polaire groepen in de hoofdketen, vertonen een oppervlakteweerstand in de orde grootte van 10^8 - 10^9 Ω .cm. Dit is een factor 100-1000 lager dan de oppervlakteweerstand van perfluoropolyethers op basis van urethaanvernetting (10^{12} Ω .cm) en diverse andere niet-gevulde elastomeren, zoals (fluor)siliconenrubber. Deze eigenschap maakt de lagen op basis van de genoemde perfluoropolyethers intrinsiek antistatisch.

Mogelijke toepassingen liggen op het gebied van het gebruik van deze lagen als transparante toplagen op intermediates zoals beschreven in EP 0 581 355, transparante geleidende toner coatings, transparante no-stick coatings op fotogeleiders en andere beeldvormende media, zoals bijvoorbeeld vermeld in US 5 319 334, op transportrollen en dergelijke. Ook toepassingen waar

1 0 0 1 4 7 2

transparantie en geleiding noodzakelijk is zoals bijvoorbeeld in de auto-industrie en de tapijtindustrie en bij optische instrumenten zijn mogelijk.

- 5 Ter verdere verbetering van de mechanische eigenschappen is het mogelijk mengsels van reactieve eindgroepen voorziene ketenverlengde perfluoropolyether oliën te vernetten. Door de juiste keuze van de reactanten kunnen de elastische eigenschappen en de scheursterkte worden gestuurd.

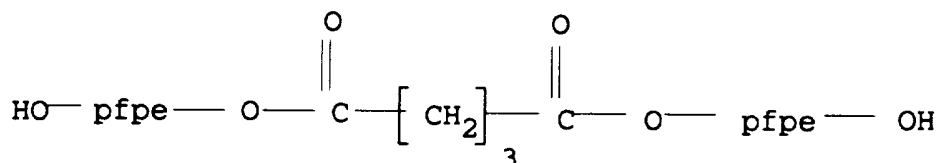
De uitvindingen zal nu verder aan de hand van enkele voorbeelden worden beschreven.

Voorbeeld 1

- 10 De ketenverlenging van lager moleculaire OH gedetermineerde perfluoropolyether olies wordt als volgt uitgevoerd in een driehalskolf voorzien van bovenroerder, druppeltrechter (met gasomloop) en een bolkoeler. De kolf wordt continue met stikstof gespoeld. In de driehalskolf wordt 500 gram OH getermineerde perfluoropolyether olie, HO-perfluoropolyether-OH, met een massagemiddeld
- 15 molecuulgewicht, $M_w = \text{ca. } 2150 \text{ g/mol}$ afgewogen. Via de druppeltrechters wordt in een uur druppelsgewijs 10,2 gram glutaryldichloride onder roeren bij 0°C toegevoegd.

Na 24 uur op 100°C werd een visceuse, bijna heldere, licht oranje vloeistof verkregen. Deze olie,

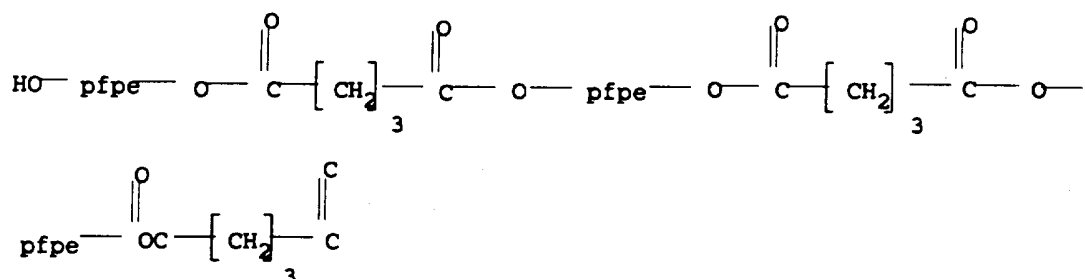
20



25

kan op dezelfde wijze als bij voorbeeld 2 in rubber worden omgezet. Ook kan de bovenstaande reactie herhaald worden door het produkt van de reactie nogmaals onder dezelfde omstandigheden met glutaryldichloride te laten reageren.

Hierdoor ontstaat



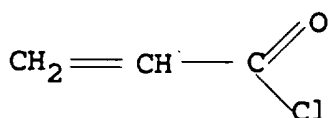
Deze verbinding heeft theoretisch een Mw van ca. 8900 g/mol. In de praktijk zijn afhankelijk van de reactie-temperatuur Mw's van 6.500 (100°C, 24 uur) en 11.000 (160°C, 24 uur) gevonden. Ook deze olie kan op dezelfde wijze verder verlengd worden door het produkt nogmaals gedurende 24 uur bij 100°C te laten reageren met glutaryldichloride.

Zo werd een OH getermineerde perfluoropolyether olie met een Mw van 11.000 en bij reageren bij 160°C met een Mw van 25.000 g/mol gesynthetiseerd.

Al deze olies kunnen op de wijze volgens voorbeeld 2 worden omgezet in een rubber.

Voorbeeld 2

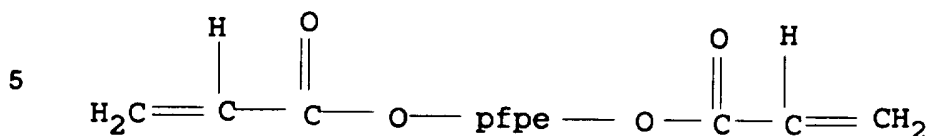
In een 250 ml vierhalskolf met roerder, stikstof-inlaat, afgesloten druppeltrechter (met gasomloop) en een bolkoeler werd 98,1 gram (11,2 mmol) perfluoropolyether diol (HO-perfluoropolyether-OH), 25 gram 1,1,2 trifluortrichloorethaan en 5 gram triethylamine in en ijsbad gekoeld tot 0°C. In de druppeltrechter werd 3 gram (33,1 mmol) acryloylchloride,



opgelost in 40 gram 1,1,2 trifluortrichloorethaan. Deze oplossing wordt druppelsgewijs onder roeren aan het mengsel in de vierhalskolf toegevoegd. De gevormde wit-gele dispersie wordt gedurende 1 uur op 55°C gehouden waarna 50 ml ethanol wordt toegevoegd. Het resulterende fel-gele mengsel wordt dan 15 min. bij 50°C geroerd waarna het wordt afgekoeld. De op deze wijze verkregen acrylaat getermineerde olie wordt gewassen met een 1,1,2 trifluortrichloorethaan/ethanol mengsel. Na afdampen van de oplosmiddelen blijft 87 gram (opbrengst 88%) van

1001472

een heldere lichtbruine acrylaat getermineerde olie over.



Deze olie wordt gemengd met een foto-initiator, 20 µl 2,2 diethoxyacetofenon per 10 gram acrylaat getermineerde olie.

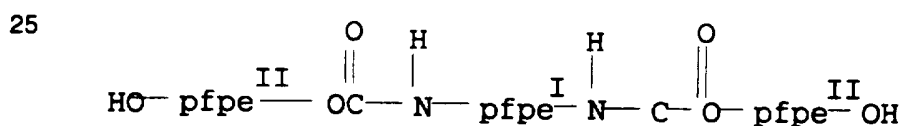
- 10 Dit mengsel wordt aangebracht als toplaag op een metalen cilinder, welke voorzien is van een ca. 20 mm dikke laag peroxyde geharde siliconenrubber. De ca. 60 µm dikke toplaag wordt vervolgens onder stikstofatmosfeer met behulp van een UV-lamp uitgehard. De resulterende heldere rubber is sterk en elastisch. De glasovergangstemperatuur van de rubber is ca. -125°C.

15 *Voorbeeld 3*

Ketenverlenging op basis van een urethaan reactie is uitgevoerd in en 250 ml reactievat met bovenroerder, stikstofinlaat en thermometer.

- 20 Vooraf werd 50,6 gram OCN-perfluorpolyether^I-NCO met een Mw van 2562 g/mol, 89,3 gram HO-perfluorpolyether^{II}-OH met een Mw van 2258 g/mol en 1,5 gram 1 Mn katalysatoroplossing 1W% oplossing (dibutyltindilaureaat in 1,1,2 trichloorfluorethaan).

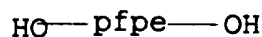
Dit reactiemengsel wordt gedurende een uur verwarmd op 75°C onder stikstof. De resulterende verlengde perfluorpolyether olie,



- 30 werd vervolgens via de methode van voorbeeld 1 voorzien van acrylaat-eindgroepen. Met behulp van benzoylperoxyde en warmte werd de olie, voorzien van 2,5% carbon black tenslotte omgezet tot een toplaagrubber. Het mengsel met benzoylperoxide werd hiertoe in een ca. 60 µm dikke laag op een substraat gezet. De laag werd vervolgens bij een temperatuur van ca. 140°C uitgehard.

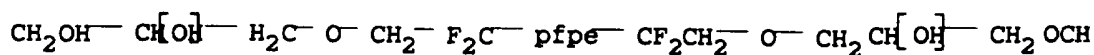
Voorbeeld 4

- 35 Op dezelfde wijze als in voorbeeld 3 wordt een rubber gemaakt waarbij de perfluorpolyether diol een 80:20 mengsel wordt gebruikt van een perfluorpolyether



1 0 0 1 4 7 2

en een perfluoropolyether tetraol.

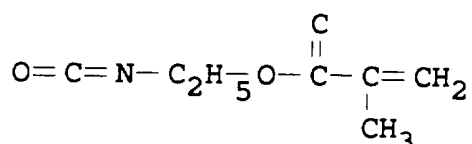


Door de aanwezigheid van de tetraol perfluoropolyether wordt de crosslink dichtheid na vernetting met bijvoorbeeld acrylaatgroepen in de resulterende rubber verhoogd, waardoor de rubberhardheid hoger wordt.

5 *Voorbeeld 5*

In een driehalskolf met koeler, roerder en stikstofilaat wordt 184,1 gram perfluoropolyether diol met een Mw van circa 2.200, 19,55 gram 2-iso cyanatoethylmethacrylaat

10



15 en 0,11 gram dibutyldilaureaat gedurende 4,5 uur geroerd bij kamertemperatuur. Het verkregen produkt wordt via opwerken met 1,1,2 trifluortrichloorethaan gevoerd met 20 µl diethoxy acetofenon per 10 gram perfluoropolyether olie. Het produkt wordt vervolgens in een mal onder stikstof atmosfeer uitgehard met behulp van een UV-lamp (UV-C: golflengte circa 360 nm).

20 Na circa 15 minuten wordt een goed uitgeharde heldere, antistatische rubber verkregen.

Voorbeeld 6

61,85 gram ketenverlengde perfluoropolyether diol volgens voorbeeld 2 met een Mw van circa 11.000, 2,95 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanaat en 0,65 gram

25 katalysatoroplossing (1w% dibutyl tindilaureaat in tetrahydrofuraan) wordt bij kamertemperatuur geroerd gedurende 15 uur. NMR analyse aan de resulterende heldere olie geeft aan dat de OH-groepen van de ketenverlengde perfluoropolyether diol volledig zijn omgezet.

30 De olie werd vervolgens gemengd met 1w% tinoclaat. Het resulterende mengsel werd in een circa 60 µm dikke laag aangebracht op een weefselband voorzien van ca. 2,5 mm peroxyde geharde siliconenrubber. Deze perfluoropolyether laag werd gedurende circa 4 uur aan de lucht uitgehard. De resulterende plakvrije heldere rubber had goede viscoelastische eigenschappen.

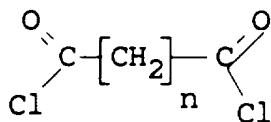
1 0 0 1 4 7 2

CONCLUSIES

1. Difunctionele perfluoropolyether olie, met het kenmerk, dat de olie bereid is door een perfluoropolyether diol olie met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht (mw) tussen 1.500 en 3.000 met een ketenverlenger te laten reageren uit de groep

2. Difunctionele perfluoropolyether olie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als diisocynaat een difunctionele diisocynaat perfluoropolyether olie is gebruikt.

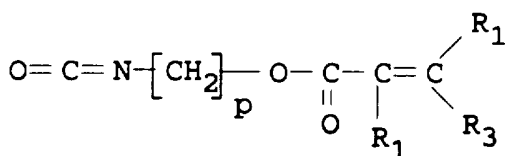
3. Difunctionele perfluoropolyether olie volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als ketenverlenger een dizuurchloride met de molecuulformule



met $n = 0-4$ is gebruikt.

4. Difunctionele perfluoropolyether olie die volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat als dizuurchloride glutaryl dichloride is gebruikt.

5. Perfluoropolyether rubber, met het kenmerk, dat de rubber is bereid uit gederivatiseerde, volgens een der conclusies 1-4 ketenverlengde perfluoropolyether diol olie, waarbij de OH-eindgroepen zijn gederivatiseerd met een verbinding uit de groep acryloylchlorides isocyanatocrylaten volgens de molecuulformule



waarbij $p = 1-5$ en R_1 , R_2 en R_3 gezamenlijk er onafhankelijk gekozen kunnen worden uit H en een lagere alkylgroep gekozen uit de groep methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl en t-butyl en waarbij $p = 1-3$, of met een verbinding uit de reeks $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_q-\text{Si}(\text{OR}_4)_3$ waarbij $q = 1-4$ en R_4 gekozen kan worden uit de groep methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl waarna deze gederivatiseerde perfluoropolyether oliën onder invloed van een geschikte katalysator worden vernet.

1 0 0 1 4 7 2

**RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde 9527
Nederlandse aanvraag nr. 1001472	Indieningsdatum 23 oktober 1995
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) OCE-NEDERLAND B.V.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 26620 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int.Cl.6: C 08 G 18/50, C 08 F 20/28, C 08 F 20/36, C 08 G 63/682, C 08 G 65/00	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.6:	C 08 G
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1001472

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP

IPC 6 C08G18/50 C08F20/28 C08F20/36 C08G63/682 C08G65/00

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)

IPC 6 C08G

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US,A,4 933 408 (GOLDENBERG MERRILL) 12 Juni 1990 zie conclusie 1 zie kolom 4, regel 41 - regel 68 zie kolom 5, regel 34 - regel 54 zie kolom 7, regel 49 - regel 62 ---	1,2
X	EP,A,0 621 298 (AUSIMONT SPA) 26 Oktober 1994 zie conclusies 1,4-9 zie bladzijde 3, regel 6 - regel 33 zie voorbeeld 1 ---	1,2
A	EP,A,0 322 624 (SIEMENS AG) 5 Juli 1989 zie conclusies 1-3 zie bladzijde 2, regel 12 - regel 39 --- -/--	1



Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.



Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

- "A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
- "E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
- "L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publicatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
- "O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
- "P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

7 Juni 1996

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

10 JULI 1996

Naam en adres van de instantie

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

De bevoegde ambtenaar

Van Puymbroeck, M

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	EP,A,0 622 391 (AUSIMONT SPA) 2 November 1994 zie conclusies 1-3,6 zie bladzijde 3, regel 8 - bladzijde 4, regel 6 -----	1

In het rapport genoemd octrooigescrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US-A-4933408	12-06-90	AT-T- 118797	15-03-95
		AU-B- 630652	05-11-92
		AU-B- 4788790	19-07-90
		CA-A- 2007352	11-07-90
		DE-D- 69017055	30-03-95
		DE-T- 69017055	29-06-95
		EP-A- 0379462	25-07-90
		ES-T- 2068373	16-04-95
		JP-A- 2258834	19-10-90
		PT-B- 92818	29-12-95
		US-A- 4994504	19-02-91
		US-A- 5075106	24-12-91
EP-A-0621298	26-10-94	CA-A- 2122739	20-10-94
		JP-A- 7018083	20-01-95
		US-A- 5508380	16-04-96
EP-A-0322624	05-07-89	GEEN	
EP-A-0622391	02-11-94	CA-A- 2122410	29-10-94
		JP-A- 7025997	27-01-95
		US-A- 5476721	19-12-95