

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2015 (21.05.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/070844 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C02F 1/52 (2006.01) *C02F 3/32* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2014/100400
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2014 (13.11.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2013 018 977.2
14. November 2013 (14.11.2013) DE
- (71) Anmelder: **LOSER, Ulrich** [DE/DE]; Talstraße 2, 04721
Rosswein / OT Grünau (DE).
- (72) Erfinder; und
- (71) Anmelder : **PALITZSCH, Wolfram** [DE/DE]; Heinrich
Heine Str. 1c, 09599 Freiberg (DE).
- (72) Erfinder: **SCHÖNHERR, Petra**; Lutherstrasse 4, 09224
Grüna (DE).
- (74) Anwalt: **RUMRICH/PATENTANWALTSKANZLEI
RUMRICH, Gabriele**; Limbacher Str. 305, 09116
Chemnitz (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING ALGAL BLOOM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM BEKÄMPFEN VON ALGENBLÜTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for controlling algal bloom, according to which cyanobacteria distributed throughout the water are isolated and are agglutinated and sedimented by the dosing of an acidic, cationic silica sol. The accretion of SiO₂ particles on the bacterial surface weighs down the cyanobacteria and they sink to the bottom, where photosynthetic growth is inhibited as a result of light deprivation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bekämpfen von Algenblüte, mit welchem eine Abtrennung von im Wasser verteilten Cyanobakterien erfolgt, wobei durch Dosierung eines sauren, kationischen Kieselsoles die Cyanobakterien gebunden und sedimentiert werden. Durch die Anlagerung der SiO₂-Partikel an die Bakterienhülle werden die Cyanobakterien beschwert und sinken zu Boden, wo die Photosynthetiker durch Lichtentzug an der Vermehrung gehindert werden.



WO 2015/070844 A1

Verfahren zum Bekämpfen von Algenblüte

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bekämpfen von Algenblüte, mit welchem eine direkte Bekämpfung sowohl von Algenblüte (Schwimmteppich) als auch von im Wasser verteilten Algen und/oder Bakterien (insbesondere Cyanobakterien bzw. Blaualgen) erfolgt. Das Verfahren stellt eine ökologisch vorteilhafte und wirksame Methode für die Reinhaltung von Oberflächengewässern dar.

In eutrophierten Gewässern wird in Abhängigkeit von der Jahreszeit regelmäßig eine starke Vermehrung von frei im Wasser lebender Organismen (besonders Grün- und Blaualgen) beobachtet, die sogenannte Algenblüte. Die entsprechenden Photosynthetiker, zum Beispiel Cyanobakterien, benötigen für ihr Überleben Nährstoffe und Licht. Bei höherem Nährstoffangebot ist auch ein schnelleres Anwachsen der Biomasse beobachtet worden. Aufgrund von Cyanobakterien wird häufig von gesundheitlichen Risiken gesprochen, weil die von den Cyanobakterien produzierten Substanzen giftig sind. Es werden Cyanotoxine freigesetzt, die für Menschen und Tiere schädlich sind oder gar tödlich wirken können. Deshalb wurde versucht, die Entstehung von Blaualgenmassen zu vermindern, indem man die für das Algenwachstum notwendigen anorganischen Phosphate minimiert. Ein wesentlicher Beitrag dafür sollten die strengen Einleitwerte für Phosphor auf Kläranlagen sein.

Da aber der Phosphorbedarf dieser Organismen sehr gering zu sein scheint und Phosphate mit allen kommunalen Abwässern, aber auch über Einträge aus der Landwirtschaft den Gewässern zugeführt werden, ist eine wirksame Steuerung in Richtung eines oligotrophen Gewässers kaum möglich. Die Algen durch Anwendung von Bioziden zu vernichten ist fragwürdig, da diese Substanzen natürlich auch für andere Wasserorganismen toxisch sind.

Als weiteres Beispiel findet sich in der Literatur das US Patent Nr. US 2593529. Es beschreibt den Einsatz eines Ethylamin-Acetates gegen Algen in offenen Gewässern mit Konzentrationen, die für Fische allerdings bereits schädlich sind. Immer wieder stößt man bei Recherchen auf Vorschläge, die im Wesentlichen auf Kupfer-, Bor- oder quartären Ammonium-Verbindungen beruhen, die allesamt nicht für eine Anwendung in offenen Gewässern geeignet sind, sondern allenfalls unter Aquarianern diskutiert werden.

Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, dass Kombinationen aus kolloidalem Kieselsäuresol und wasserlöslichem kationischen Polymeren zu einer Reduktion von Trüben führen (DE 696 18 029 T2), jedoch mit mässigem Erfolg, da Trübungswerte lediglich um 5NTU erreicht werden.

5

Aufgabe war es daher, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, eine Cyanobakterien enthaltende Biomasse elegant zu sammeln und zu verkapseln, und zwar ökologisch, ohne andere Wasserorganismen zu schädigen.

- 10 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, mit welchem eine Abtrennung von im Wasser verteilten Cyanobakterien erfolgt, wobei erfindungsgemäß durch Dosierung eines sauren, kationischen Kieselsoles die Cyanobakterien gebunden und sedimentiert werden.

- 15 Die im Wasser verteilten Cyanobakterien liegen dabei bevorzugt in Form von mit bloßem Auge erkennbaren Bakterienkolonien, besonders bevorzugt in Form von Teppichen und/oder frei schwimmenden Anhäufungen vor.

- 20 Dabei werden allein durch Dosierung eines sauren, kationischen Kieselsoles mit einer Konzentration von 0,1 bis 50% die Cyanobakterien gebunden und eingekapselt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es dabei, auch bei Vorhandensein einer fein verteilten, aber noch mit bloßem Auge erkennbaren Biomasse stabile Aggregate zu erzeugen, die gegebenenfalls mechanischen Kräften bei der Anwendung physikalischer Separationstechniken standhalten.

25

Die weiter verbreiteten anionischen Kieselsole, wie Sie beispielsweise für die Behandlung von Lebensmitteln zur Beseitigung von Trüben (DE 102 29 047 A1) oder für die Behandlung von Abwässern und Schlämmen (JP H04 – 45 900 A) eingesetzt werden, zeigen dagegen keine Wirkung.

30

Bevorzugt sind die Kieselsole wässrige Lösungen kolloid dispergierter amorpher Siliciumdioxid-Partikel, die mittlere SiO₂-Teilchendurchmesser von 1 bis 300 Nanometer aufweisen.

- 35 Weiterhin bevorzugt beträgt der SiO₂- bzw. Feststoffgehalt der Kieselsole in Abhängigkeit von der Teilchengröße etwa 0,1 bis 50%.

- Die positiv-geladenen, kolloidalen SiO_2 -Partikel des Kieselsoles docken direkt an der Oberfläche der Bakterienkolonien an und umhüllen diese fest, wodurch die gesamte Biomasse ausgefällt werden kann. Die kationischen SiO_2 -Partikel gehen dabei mit den Hüllproteinen oder S-Layern der Mikroorganismen feste Bindungen ein und beschweren dadurch die Mikroorganismen. Das behandelte Material beginnt sofort zu sedimentieren. Das schnelle Absinken der Biomasse bewirkt Lichtentzug für die Photosynthetiker und hemmt deren Vermehrung.
- Da anionische Kieselsole z.B. durch Versetzen mit einer Aluminiumsalz-Lösung im sauren pH-Bereich modifiziert werden, wobei die Partikeloberfläche durch Reaktion mit den höherwertigen Metall-Ionen eine Ladungsumkehr erfährt und die Partikeloberfläche demzufolge positiv geladen wird, sind die resultierenden kationischen Kieselsole insgesamt sauer, was ein zusätzlicher willkommener Nebeneffekt ist, da mit Auftreten von Algenblüte üblicherweise auch ein Anstieg des pH-Wertes einhergeht. Messwerte von pH 9 und höher sind dabei keine Seltenheit. Ein saures, kationisches Kieselisol wirkt dem entgegen und hilft nebenbei, den entgleitenden pH-Wert des Ökosystemes auf mildem Wege wieder zu normalisieren.
- Aufgrund der Zusammensetzung des Behandlungsmittels gelangen keine zusätzlichen Mengen an Chlorid oder Sulfat in das Ökosystem, so wie es beispielsweise beim Einsatz von Aluminium- oder Eisensalzlösungen zur Phosphatreduktion der Fall wäre. Ein Aufsalzen des Oberflächengewässers kann vermieden werden.
- Das erfindungsgemäß eingesetzte Kieselisol stellt eine wässrige Lösung von amorphen Siliziumdioxid dar. Daher kann ein Verkieseln der Biomasse mit natürlich vorkommenden Kieselalgen und deren Aktivitäten verglichen werden, so dass im Sedimentbereich eines Gewässers lediglich SiO_2 abgelagert wird, welches ohnehin natürlich vorliegt und somit am Grund des Gewässers verbleiben kann.
- Alternativ kann die behandelte Biomasse über handelsübliche Filter abgetrennt und dem System entnommen werden. Anschließend kann sie einer weiteren Verwertung zugänglich gemacht werden.
- Langzeitversuche mit derart behandelten Sedimenten bestätigten die Stabilität der silikatischen Hülle. Selbst über Monate hinweg konnte keine freie Blaualgenpopulation

außerhalb des Sedimentes nachgewiesen werden, obwohl das Material durch Schütteln mehrfach gestresst wurde. In allen Fällen blieb das Material kompakt und schwer genug für eine rasche erneute Sedimentation. Das Risiko von Rücklöseeffekten, wie etwa für Phosphat aus eisen- bzw. aluminiumhaltigen Sedimenten wird minimiert.

5

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, ohne dabei auf dieses beschränkt zu sein.

- 10 Zwei Bechergläser mit jeweils 1000 ml eines realen Oberflächenwassers mit einer Blaualgenpopulation (Trübung über Messbereich) wurden mit 0,5 ml einer 15%igen kationischen Kieselsole Lösung mit den Parametern Dichte: 1,22g/l, 30% Feststoffgehalt, pH 4, spezifische Oberfläche 160 - 210 m²/g behandelt. Die Biomasse agglomerierte sofort und sank zu Boden. Unter dem Mikroskop konnte direkt in-situ beobachtet werden, wie sich die SiO₂-Partikel an den Zellwänden der Algen bzw. Proteinhüllen der Blaualgen
15 anlagern und diese komplett umhüllen. Ein Becherglas wurde einen Monat lang bei 6°C im Kühlschrank beobachtet, mit dem Ergebnis, dass die Sedimentationsschicht nicht wieder aufschwamm. Die Trübung des Überstandes wurde mit 0,6 TE/F bestimmt. Das zweite Becherglas wurde bei Zimmertemperatur unter Lichteinfluss einen Monat beobachtet. Auch hier kam es zu keiner Veränderung. Der Niederschlag blieb über die
20 gesamte Zeit am Boden. Der optisch klare Überstand hatte lediglich eine Trübung von 0,5 TE/F. Beide Gläser wurden gelegentlich geschüttelt, wobei sich nach wenigen Minuten der vorherige Zustand wieder einstellte. Nach der Beobachtungsphase wurden die Proben aufgerührt und über Papierfilter filtriert. Die klaren Filtrate blieben den folgenden Monat unter Beobachtung – es bildeten sich keine neuen Algen- bzw.
25 Cyanoobakterienpopulationen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bekämpfen von Algenblüte, mit welchem eine Abtrennung von im Wasser verteilten Cyanobakterien erfolgt, gekennzeichnet dadurch, dass durch
5 Dosierung eines sauren, kationischen Kieselsoles die Cyanobakterien gebunden und sedimentiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kieselsole wässrige Lösungen kolloid dispergierter amorpher Siliciumdioxid-Partikel sind, die
10 mittlere SiO₂-Teilchendurchmesser von 1 bis 300 Nanometer aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der SiO₂- bzw. Feststoffgehalt der Kieselsole in Abhängigkeit von der Teilchengröße etwa 0,1 bis 50% beträgt.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die behandelte Biomasse abfiltriert und dem System entnommen wird.
5. Behandlung von schwimmenden Teppichen aus blualgenhaltiger Biomasse auf
20 Oberflächengewässern durch Aufsprühen oder Untermischen eines kationischen Kieselsoles mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/DE2014/100400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C02F1/52 C02F3/32
 ADD.

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)
 C02F

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 946 557 A (SVENDING PER J [SE]) 7 August 1990 (1990-08-07) column 1, line 39 - column 2, line 57; examples 1-6 column 3, lines 11-15, 50-55 -----	1-4
A	US 6 132 625 A (MOFFETT ROBERT HARVEY [US]) 17 October 2000 (2000-10-17) the whole document -----	1-5
A	US 5 607 552 A (ANDERSSON KJELL [SE] ET AL) 4 March 1997 (1997-03-04) the whole document -----	1-5
A	US 2010/300962 A1 (SEMENZA REED [US]) 2 December 2010 (2010-12-02) the whole document -----	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

17 March 2015

Date of mailing of the international search report

27/03/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wolf, Gundula

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2014/100400

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4946557	A	07-08-1990	NONE
US 6132625	A	17-10-2000	AR 019593 A1 27-02-2002 MY 121412 A 28-01-2006 TW 467870 B 11-12-2001 US 6132625 A 17-10-2000 US 7048859 B1 23-05-2006
US 5607552	A	04-03-1997	AT 150427 T 15-04-1997 AU 665651 B2 11-01-1996 BR 9306825 A 08-12-1998 CA 2141550 A1 17-03-1994 CN 1089675 A 20-07-1994 CZ 9500495 A3 14-02-1996 DE 69309073 D1 24-04-1997 DE 69309073 T2 10-07-1997 DK 0656871 T3 22-09-1997 EP 0656871 A1 14-06-1995 ES 2098774 T3 01-05-1997 FI 950585 A 10-02-1995 JP 2751085 B2 18-05-1998 JP H08500573 A 23-01-1996 NO 950737 A 27-02-1995 NZ 255616 A 26-09-1995 PL 307681 A1 12-06-1995 RU 2108970 C1 20-04-1998 TW 256862 B 11-09-1995 US 5607552 A 04-03-1997 WO 9405595 A1 17-03-1994 ZA 9306355 A 25-03-1994
US 2010300962	A1	02-12-2010	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C02F1/52 C02F3/32
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C02F

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 946 557 A (SVENDING PER J [SE]) 7. August 1990 (1990-08-07) Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 2, Zeile 57; Beispiele 1-6 Spalte 3, Zeilen 11-15, 50-55 -----	1-4
A	US 6 132 625 A (MOFFETT ROBERT HARVEY [US]) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) das ganze Dokument -----	1-5
A	US 5 607 552 A (ANDERSSON KJELL [SE] ET AL) 4. März 1997 (1997-03-04) das ganze Dokument -----	1-5
A	US 2010/300962 A1 (SEMENZA REED [US]) 2. Dezember 2010 (2010-12-02) das ganze Dokument -----	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

17. März 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/03/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wolf, Gundula

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2014/100400

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4946557	A	07-08-1990	KEINE
US 6132625	A	17-10-2000	AR 019593 A1 27-02-2002 MY 121412 A 28-01-2006 TW 467870 B 11-12-2001 US 6132625 A 17-10-2000 US 7048859 B1 23-05-2006
US 5607552	A	04-03-1997	AT 150427 T 15-04-1997 AU 665651 B2 11-01-1996 BR 9306825 A 08-12-1998 CA 2141550 A1 17-03-1994 CN 1089675 A 20-07-1994 CZ 9500495 A3 14-02-1996 DE 69309073 D1 24-04-1997 DE 69309073 T2 10-07-1997 DK 0656871 T3 22-09-1997 EP 0656871 A1 14-06-1995 ES 2098774 T3 01-05-1997 FI 950585 A 10-02-1995 JP 2751085 B2 18-05-1998 JP H08500573 A 23-01-1996 NO 950737 A 27-02-1995 NZ 255616 A 26-09-1995 PL 307681 A1 12-06-1995 RU 2108970 C1 20-04-1998 TW 256862 B 11-09-1995 US 5607552 A 04-03-1997 WO 9405595 A1 17-03-1994 ZA 9306355 A 25-03-1994
US 2010300962	A1	02-12-2010	KEINE