

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 781836 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 781836

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
A23K

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 08.06.1978

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 08.06.1978

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 11.12.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

10.06.1977 CH 7159/77

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Battelle Memorial Institute, 7, route de Drize 1227 Carouge, Switzerland, SVEITSI, (CH)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Regnault, Alain, France, RANSKA, (FR)

2 •Sachetto, Jean-Pierre, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Karjan rehuaine ja sen valmistus

Boskapsfoder och dess framställning

Battelle Memorial Institute, 7, route de Drize, 1227 Carouge,
Sveitsi.

Karjan rehuaine ja sen valmistus - Boskapsfoder och dess
framställning

Käsillä oleva keksintö koskee karjan rehuainetta, joka perustuu hiilihydraatteihin ja ureajohdannaiseen.

Keksintö koskee myös menetelmää tämän rehuaineen valmistamiseksi ja erikoisesti ureajohdannaisen valmistamiseksi, joka on osana ensiksi mainitussa.

Keksinnön mukainen rehuaine muodostaa edullisemman tyyppisen assimiloinnin yhdessä urean kanssa, ja samanaikaisesti parannetun rehuaineessa läsnäolevien hiilihydraattien assimiloinnin, kaiken tämän verrattuna olemassa oleviin tuotteisiin.

Tiedetään, että märehtijät tarvitsevat kasvaakseen normaalisti, kuten muutkin elävät olennot, hyvin tasapainotetun ravintovalion, joka käsittää erikoisesti sopivat määrät hiilihydraatteja ja tyypeä sisältäviä tuotteita. On myös tunnettua, että tällaiset eläimet ovat kykeneviä sulattamaan ja assimiloimaan merkittävän osan hiilihydraateista selluloosapohjaisten tuotteiden muodossa.

Lisäksi, johtuen eräiden mikro-organismien läsnäolosta

niiden ruuansulatuskanavassa, märehtijät kykenevät syntetisoimaan ammoniakista ja sokereista aminohappoja, joita tarvitaan niiden orgaanisten kudosten muodostamisessa. Tämä ammoniakki voi kehittyä märehtijöiden pötsissä typpiyhdisteiden entsyymaattisella hydrolyysillä, erikoisesti ureasta, joka on sekoitettu rehun kanssa. Kuitenkin ammoniakkin muodostumisnopeus ureasta märehtijäin vatsassa on paljon suurempi kuin se nopeus, jolla ne mikro-organismit käyttävät sitä proteiinin synteesiin, jotka kehittävät sanottuja aminohappoja. Siten urean sekoittaminen rehun kanssa saattaa eräissä tapauksissa johtaa eläinten ruuansulatuskanavassa tilapäiseen ammoniakkin liikamäärän vapautumiseen, ja näin aiheuttaa myrkytysvaaran eläimille.

Näiden haittojen parantamiseksi on tullut välttämättömäksi korvata urea eräillä sen johdannaisilla, joiden hitaampi hydrolyysi mahdollistaa ammoniakkin progressiivisemmän vapautumisen. Urea-yhdisteitä, joilla on erikoisen edulliset ominaisuudet tässä suhteessa, ovat glykosyylijohdannaiset. Nämä yhdisteet vapauttavat hajotessaan tehokkaasti ammoniakkia ja energialementtejä (hiilihydraatteja), jotka ovat välttämättömiä eläinten elämälle ja niiden kudosten muodostumiselle.

Niinpä US-patentissa 2 748 001 (1956) julkaistaan eläinten ravintolisän valmistaminen, joka käsittää seuraavien ainesten sekoittamisen (kuumentaan samalla n. 80°C lämpötilaan): melassia 50 % tai enemmän; ureaa 2-20 %; vettä 25-35 %; H_3PO_4 0,27 - 2 %; oligo-elementtejä hivenaineissa; pH 4-4,75.

Vaikkei patentissa osoiteta, että sellaisessa seoksessa muodostuu glukosyyliureaa, tämä muodostuminen on mahdollista, sillä eläimet assimiloivat paremmin rehuaineen ureaa kuin milloin tämä tapahtuu erillisenä.

Neuvostoliittolaisessa patentissa 264 155 (1970) julkaistaan rehuaineen valmistaminen eläimille, joka sisältää esim. glykosyyliureideja. Tämä rehuaine saadaan happohydrolyysillä (HCl tai H_2SO_4) kuumennettaessa kasvijätteitä, melassia tai tärkkelyksiä, sitten ureaa lisätään suhteessa 3 moolia yhtä sokerimoolia kohti, ja seosta kuumennetaan 45 - 50 h $55 - 65^{\circ}\text{C}$ lämpötilaan. Sen jälkeen happo neutraloidaan natriumhydroksidilla. Eräs rehuaine, joka on valmistettu vastaavalla tavalla, sisältää 14,2 % glukosyyliureaa, 10 % ureaa ja 27,4 % sokereita.

Neuvostoliittolainen patentti 302 092 on samanlainen kuin edelläoleva, siinä julkaistaan lisäksi, että rehuaineen (joka sisältää seuraavia glykosyyliureoita: mannosyyliurea, ksylosyyliurea ja glukosyyliurea) muodostumista kiihdytetään lisäämällä H_3PO_4 . Tällä hapolla on myös ominaisuutena urean ylimäärän kiinnittäminen fosfaatin muodossa, jolla ei ole samoja haittoja ravintovaliomielessä kuin vapaalla urealla.

US-patentissa 3 667 767 julkaistaan yksityiskohtaisesti ammoniakkin vapautumisen hidastamisvaikutus, joka saadaan aikaan käyttämällä rehuissa urean ja sakkariidien yhdisteitä, ja siinä myös julkaistaan eläinten rehuaine ja menetelmä sen valmistamiseksi. Tässä prosessissa kuumennetaan suhteessa 1:1 melassin ja urean seosta yli $65^{\circ}C$ lämpötilassa ja pH ollessa alle 4 (H_2SO_4 tai H_3PO_4) ajanjakson, joka on riittävä saamaan kokonais-"proteiiniekvivalentin" muuttumissuhteen "proteiiniekvivalentiksi", jota ureaasi ei hajoita, ylittämään 20 %. Tämä lähde osoittaa lisäksi, mainitsematta tarkemmin, että muitakin happoja kuin H_3PO_4 tai H_2SO_4 voidaan käyttää tässä prosessissa.

Ranskalaisessa patentissa 2 265 286 (75/09723 vuodelta 1975, prioriteetti 4/1974) julkaistaan eläinten rehuaine, joka sisältää reagoineutta urean, melassin ja hapon, josta ainakin 51 % on HCl, seosta.

Kaikki rehuainetuotteet, jotka on aikaansaatu viitatuilla tunnetulla tekniikalla, joissa glykosyyliureat ovat raakojen liuosten tai raskaiden siirappien muodossa, mahdollistavat (glykosyyliureoiden) urean edullisemman assimiloinnin verrattuna ekvivalentin urean assimilointiin, joka saataisiin aikaan rehussa kemiallisesti vapaassa muodossa. Kuitenkaan missään ei julkaista, että sellaisilla tuotteilla saattaa olla samanaikaisesti se ominaisuus, että se parantaa ja lisää selluloosaa olevien hiilihydraattien, jotka myös saattavat olla läsnä sellaisissa rehuaineissa, assimilointia.

Keksinnön mukaiselle rehuaineelle on tunnusomaista se tosiasia, että ureajohdannainen on kiinteä glukosyyliurea, puhtaudeltaan ainakin 90 %, jonka sitoutumattoman glukoosin ja urean kokonaismäärä on korkeintaan 10 %.

Huomattiin yllättäen, että tämän laatuksen glukosyyliurean yhdistämisestä hiilihydraattipohjaiseen rehuun oli tuloksena ei vain märehitijöiden suorittama edullisempi sitoutuneen urean typen assimilointi, vaan myös merkittävästi lisääntynyt tämän rehuaineen

selluloosaa ja hemiselluloosaa olevien hiilihydraattijakeiden assimilointi.

Yleisinä hiilihydraatteina tämä rehuaine voi sisältää tärkelyksiä, esim. maissia, ohraa tai muita viljalajeja, fecula-tärkelystä jne, osuuksina, jotka käsittävät 30-70 %. Ne voivat myös käsittää 20-50 % selluloosapohjaisista tuotteista, kuten oljet, heinä, karkea vihannesrehu, öljysiemenkakut jne. Loput rehuaineesta käsittää kiinteää glukosyyliureaa n. 2-10 % määrinä, joka on hajuttomien valkoisten kiteiden muodossa hieman makealle maistuvaa, ja mahdollisesti muita lisäaineita, kuten vettä, sideaineita, vitamiinien esisekoituksia, rasvoja, aromiaineita jne. Tällaisia lisäaineita on runsaasti kuvattu alan kirjallisuudessa. (Ks. esim. US-patentit 3 677 767, 2 748 001, 3 753 722, 3 684 518 ja niihin liittyviä julkaisuja).

On selvää, että edellämainitut kokoomukset annetaan vain kuvaamisesimerkkeinä ja, jos vaaditaan, aineiden vastaava pitoisuus voi olla edellä annettujen rajojen ulkopuolella.

Prosessille keksinnön mukaisen rehuaineen valmistamiseksi, joka käsittää edellä mainittujen erilaisten aineiden sekoittamisen yhteen kiinteän glukosyyliurean kanssa, on tunnusomaista se, että viimeksi mainittu saadaan seuraavasti: Yksi ekvivalentti glukosia kuumentetaan yhdessä yhden ekvivalentin kanssa ureaa $60-70^{\circ}\text{C}$ välillä olevaan lämpötilaan mineraalihapon läsnäollessa dehydraavana aineena, ja sen jälkeen lisätään n. 30-50 % vettä seoksen kokonaispainon mukaan laskien, josta on seurauksena, väkevöitymisen ja jäädyttämisen jälkeen, melko puhtaan glukosyyliurean kiteytyminen.

Sopivina happoina voidaan käyttää H_2SO_4 , H_3PO_4 tai muita vahvoja happoja.

Tämä prosessi on erotettava US-patentissa 2 612 497 julkaisusta, jossa julkaistaan glukosyyliureoiden valmistus glukosista, galaktoosista, arabinoosista, mannoosista, fruktoosista ja heksoosilähtöaineista, nimittäin polysakkarideista ja disakkarideista, kuten sakkaroosista, maltoosista ja laktoosista. Erikoisesti siinä julkaistaan glukosyyliurean ja glukosyyliitiurean saanti käyttäen hiilihydraattilähteenä joko puhdasta glukosia tai ruokosokeria ja kondensatioaineina H_2SO_4 tai H_3PO_4 . Toimintaolosuhteet

ovat: 60-100°C; happoa enintään 20 %; vettä enintään 20 %. Kuitenkin tämä tunnettu prosessi johtaa vahamaisen, suhteellisen epäpuhtaan glukosyyliurean (joka täytyy edelleen puhdistaa ennen käyttöä) saostumiseen, kun taas käsillä oleva prosessi antaa tuotteen, jonka puhtaus on yli 90 %, ja jota voidaan käyttää sellaiseenaan käsillä olevan keksinnön rehussa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä yksityiskohtaisesti.

Esimerkki 1

Rehuaineen valmistus ja sen käyttö märehitjään ruokinnassa.

Keksinnön mukainen rehuaine (B) ja vertailurehuaine (A) ilman glukosyyliureaa valmistettiin sekoittamalla seuraavat ainekset myllyssä ja sen jälkeen jauhamalla seokset sopivalla koneella.

Kokoonpanot ovat seuraavat:

<u>Ainekset</u>	<u>Paino-osat</u>
	(A) (B)
Hienoksi jauhettu maissi	54,5 54,5
Ohra	10,0 6,5
Wika ? Silppu	25,0 25,0
Hedelmäsakka	5,0 5,0
Rasva	1,5 1,5
Urea	1,5 -
Glukosyyliurea	- 5,0
Sideaine	1,5 1,5
Esisekoitettu vitamiini	1,0 1,0

Huomattakoon, että ekvivalentteina 5,0 g glukosyyliureaa edustaa 1,4 g vapaata ureaa. Ekvivalentin urean määrä näytteessä (B) oli siksi hieman vähemmän kuin vertailussa (A).

Likimääräiset ravintoarvot laskettuina (A):lle ja (B):lle olivat: sulava energia 12,7 MJ/kg; raaka proteiini 11,3 %.

Kanta ryhmää, kussakin 10 lammasta, syötettiin, yhtä ryhmää rehuaineella (A) ja toista rehuaineella (B), kumpaakin 3 viikkoa, ja jälkeensä huomattiin, että keskimääräinen painon lisäys eläimillä oli 2 % rehuaineen (A) tapauksessa ja 3,5 % rehuaineen (B) tapauksessa, joka sisälsi glukosyyliureaa. Ero painonnousussa rehuaineen (B) eduksi verrattuna rehuaineeseen (A) on siten 75 %. Tätä lukua voidaan verrata samanlaisiin lukuihin, joita on saatu nuorilla härillä niillä syötön lisäaineilla, jotka sisältävät tähän

asti tunnettuja glykosyyliureideja. Esimerkiksi hydrolysoidun tärkkelyksen glukosyyliurean tapauksessa (ks. US-patentti 4 044 156) painonnousu ei glukosyyliureaa sisältävään ruokavalioon nähden oli 20 %, tai ns. "melassiurea"-seoksilla (ks. US-patentti 3 667 767) nousu vapaan urean dieettiin verrattuna oli n. 6,7 % ja vertailukokeeseen verrattuna, jossa käytettiin vain luonnon proteiineja, nousu oli n. 7,5 %.

Lisäksi kokeen koko keston ajan otettiin pötsinesteen näytteitä muutamilta lampailla ja analysoitiin ne. Analyysit koskivat ensin pH muutoksia ja ammoniakin pitoisuutta, jotka arvot muodostavat suoran mitan rehuaineen tyyppä sisältävien aineiden hajoamiselle. Tulokset on merkitty taulukoihin I ja II, seuraavassa, kuluneen ajan funktiona rehuaineen syömisen jälkeen.

Taulukko I

pH muutos

<u>Aika (min)</u>	<u>(A)</u>	<u>(B)</u>
0	7,30	7,08
20	7,16	6,78
40	6,98	6,55
60	6,70	6,37
120	5,88	6,18
240	6,10	6,04
360	6,53	6,16
480	6,80	6,40

Taulukko II

Ammoniakkipitoisuuden (%) vaihtelu

<u>Aika (min)</u>	<u>(A)</u>	<u>(B)</u>
0	4,37	6,43
20	33,72	11,88
40	26,54	12,02
60	20,80	10,32
120	4,05	9,53
240	0,93	3,33

Tuloksista taulukoissa I ja II voidaan nähdä, että ammoniakin pääsy rehuaineista on hitaampaa näytteen (B) tapauksessa, joka sisältää glukosyyliureaa, kuin näytteellä (A), joka sisältää vapaata ureaa.

Analyttiset mittaukset koskivat myös, sulamisajan kuluessa, haihtuvien happojen muodostumista. Tämä mitta on tärkeä, koska se korreloi suoraan hiilihydraattien hajoamisnopeuden kanssa, ja vastaavasti niiden assimiloitavuuden kanssa. Tulokset on merkitty taulukkoon III koskien rehuainetta (B) ja taulukkoon IV koskien rehuainetta (A).

Taulukko III

Haihtuvia happoja mM/l: rehuaine (B)

Aika aterian jälkeen (min)	0	60	120	240	360	480
<u>Hapot</u>						
etikka-	22,72	37,44	47,02	55,14	45,71	43,09
propioni-	8,26	19,80	26,97	31,51	27,05	25,47
isobutyryri-	0,71	0,49	0,52	0,49	0,46	0,38
butyryri-	4,01	9,04	12,03	14,91	8,05	7,30
isovaleriaana-	0,91	0,50	0,37	0,59	0,49	0,57
valeriaana-	0,67	1,43	1,31	1,91	0,94	0,79
kaproni-	0,24	0,28	0,45	0,61	0,35	0,20
Yhteensä	37,51	68,96	88,67	105,14	83,02	77,78

Taulukko IV

Haihtuvia happoja mM/l: rehuaine (A)

Aika aterian jälkeen (min)	0	50	120	240	360	480
<u>Hapot</u>						
etikka-	16,87	36,69	45,88	39,52	35,40	32,26
propiooni-	5,82	20,55	31,29	31,18	23,55	17,41
isobutyryri-	0,52	0,43	0,40	0,38	0,39	0,49
butyryri-	1,75	4,86	8,22	9,03	8,12	6,51
isovaleriaana-	0,64	0,36	0,21	0,40	0,56	0,65
valeriaana-	0,46	1,06	1,35	1,43	1,08	0,74
kaproni-	0,06	0,14	0,27	0,25	0,36	0,32
Yhteensä	26,11	64,08	87,61	82,17	69,45	58,36

Glukosyyliurealla, jota käytettiin tässä esimerkissä, oli seuraavat fysikaaliset ominaisuudet:

Aspekti ja maku

Esimerkki 2Kiteisen glukosyyliurean valmistus.

Glukoosimonohydraattia (204 g) ja vettä (60 ml) asetettiin 6 litran dekanterilasiin, joka oli varustettu voimakkaalla hämmennimellä ja kuumentimella, joka oli asetettu termostaatilla 60°C lämpötilaan.

3 min. hämmennyksen jälkeen lisättiin 680 g ureaa. 10 min jälkeen 60°C lämpötilassa massa oli sulanut paksuksi siirapiksi. Sitten, vielä hämmennettäessä, lisättiin vielä 1836 g glukosimonohydraattia n. 200 g osissa 10 min välein. Tämän lisäyksen jälkeen (1,5 h) lisättiin liuos, joka käsitti 33 ml 98 % H_2SO_4 60 ml:ssa H_2O .

Seosta hämmennettiin 8 h 68°C lämpötilassa, sitten 2 l H_2O lisättiin viskoosiin massaun. Mitattiin pH, joka oli 1. Kuumennus lopetettiin, lisättiin vielä 67 g $CaCO_3$, ja seosta hämmennettiin yli yön 15 g kanssa aktiivisia puuhiiltä, jolloin lämpötila laski huoneenlämpöiseksi. Seuraavana päivänä tuloksena oleva siirappi suodatettiin suodatinpaperin läpi, sitten se väkevöitiin alennetussa paineessa, kunnes kiteet alkoivat muodostua. Kerättiin vaalean keltaiset kiteet Büchnerin suppiloon ja kuivattiin tyhjiössä P_2O_5 läsnäollessa. Ensimmäinen tuotos oli 850 g, sp. 190°C (dec). Ensimmäisen käsittelyn nesteitä väkevöitiin lisää, ja ne antoivat kiteytämisen jälkeen toisen tuotoksen 1100 g hieman voimakkaamman värisiä kiteitä; sp. 180-200°C pesun jälkeen kiehuvalle etanolille ja kuivauksen tapahduttua P_2O_5 päällä. Toinen tuotos oli yli 90 % puhdas ja voitiin käyttää suoraan keksinnön rehuaineen valmistuksessa. 1 kiteyttämisen jälkeen vedessä saatiin seuraavat analyytiset tulokset (tuotosta 1 ei kiteytetty):

Analyysi

	<u>1. tuotos</u>	<u>2. tuotos</u>
% N kokon.	12,9	12,5
% vapaata ureaa	3,1	2,2
% vapaata glukosia	2,3	1,3
% puhtaus	94,6	96,5

Patenttivaatimukset.

1. Karjan rehuaine, joka perustuu hiilihydraatteihin ja ureajohdannaiseen, t u n n e t t u siitä, että viimeainittu on kiteytetty glukosyyliurea, jonka puhtaus on ainakin 90 % ja jonka kemiallisesti sitoutumattoman urean ja glukoosin kokonaismäärä on korkeintaan 10 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen rehuaine, t u n n e t t u siitä, että sen hiilihydraatti käsittävät a) tärkkelyksiä ja b) selluloosaa ja hemiselluloosalajeja, ja että pitoisuus a) on 30-70 % ja pitoisuus b) on 20-50 %, kaikki rehuaineen painosta.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen rehuaine, t u n n e t t u siitä, että se käsittää lisäksi ainakin yhden seuraavista lisäaineista: vesi, sideaineet, esisekoitetut (vitamiinit), rasvat, aromiaineet.

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen rehuaineen valmistamiseksi, joka käsittää sen erilaisten ainesosien sekoittamisen glukosyyliurean kanssa, t u n n e t t u siitä, että ~~viimeainittu~~ ^{g' u. Viimeainittu} on saatu kuumentamalla n. 60-70°C lämpötilaan yhtä ekvivalenttia glukoosia yhden ekvivalentin kanssa ureaa hämmentäen voimakkaan hapon, kuten H_2SO_4 , läsnäollessa dehydraavana aineena, ja laimentamalla 30-50 paino-% kanssa vettä, siten että lopullisen väkevöinnin ja jäädyttämisen jälkeen eroaa 90-98 % puhtaita glukosyyliurean kiteitä, ja keräämällä tällaiset kiteet.

5. Kiteytetyn, yli 90 % puhtaan glukosyyliurean käyttö syötön lisäaineena märehelijälle selluloosa- ja hemiselluloosatuotteita sisältävässä ruokavaliossa, ~~sanottu~~ glukosyyliurean toimiessa sellaisten tuotteiden sulamisen ja assimiloinnin kiihdytysaineena eläimillä.

Patentkrav:

1. Foder för boskap och baserat på kolhydrater och ett ureaderivat, k ä n n e t e c k n a t därav, att det senare är ett kristalliserat glukosylurea med en renhet av åtminstone 90 % och att totalmängden kemiskt obundet urea och glukos ej överstiger 10 vikt-%.

2. Foder enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att karbohydraterna däri omfattar a) stärkelse och b) cellulosa och hemicellulosa, och att halten för a) är 30-70 % och halten för b) 20-50 %, beräknat per vikt foder.

3. Foder enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ytterligare omfattar åtminstone någon av tillsatserna vatten, bindemedel, förblandningar (vitaminer), fett, aromämnen.

4. Förfarande för framställning av fodret enligt patentkravet 1 och omfattande blandande av de skilda beståndsdelarna med glukosylurea, k ä n n e t e c k n a t därav, att sistnämnda erhålls genom uppvärmning av en ekvivalent glukos med en ekvivalent urea till ca. 60-70°C under omröring i närvaro av en stark syra, såsom H_2SO_4 , som dehydratiseringsmedel och genom utspändning med ca. 30-50 vikt-% vatten på sådant sätt, att efter slutlig koncentration och avkylning, kristaller av glukosylureamed en renhet av 90-98 % kommer att utfällas, varefter nämnda kristaller tillvaratages.

5. Användning av kristalliserad glykosylurea med en renhet överstigande 90 % som fodertillsats för idisslare i en föda som innehåller cellulosa- och hemicellulosaprodukter, varvid nämnda glukosylurea verkar som stimulans för ämnesomsättningen och för djurens upptagande av dylika produkter.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige P 406.692 (A23K 1/02)

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 2.612.497 (260-211), P 3.677.767 (A23K 1/02)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Chemical Abstracts vol. 87 (1977), 21065 m, Rol Uglekislöty
 Ammoninogo Azota Protsessakh Biosint., Mater. Uses. Simp., 1976,
 s. 128-31 (venäjänkiel.).

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Maija Tamminen

Allekirjoitus