

(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  
25. Juli 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/056993 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 19/04**, C11D 3/32, 3/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00457
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
18. Januar 2002 (18.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
101 02 274.3 18. Januar 2001 (18.01.2001) DE
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, 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, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **GE BAYER SILICONES GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Gebäude V 7, 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **LANGE, Horst** [DE/DE]; Tiefbauweg 34, 44879 Bochum (DE). **ROOS, Christopher** [DE/DE]; Rybniker Strasse 6, 51065 Köln (DE). **KROPFGANS, Martin** [DE/DE]; Auf dem Broich 22, 51519 Odenthal (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 02/056993 A1**

(54) Title: COMPOSITIONS CONTAINING UREA, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: HARNSTOFFHALTIGE ZUSAMMENSETZUNGEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to compositions containing urea, a method for production and use thereof and products produced therefrom.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft harnstoffhaltige Zusammensetzungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, deren Verwendung sowie aus den Zusammensetzungen hergestellte Erzeugnisse.

## Harnstoffhaltige Zusammensetzungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft harnstoffhaltige Zusammensetzungen, ein  
5 Verfahren zu ihrer Herstellung, deren Verwendung sowie aus den  
Zusammensetzungen hergestellte Erzeugnisse.

Eine Vielzahl von Erzeugnissen benötigt zu ihrer Formulierung  
feste Zusätze wirksamer Bestandteile. Es kann sich bei solchen  
wirksamen Bestandteilen einerseits um flüssige Bestandteile handeln, die  
10 in eine feste Form überführt werden müssen oder generell um feste oder  
flüssige Bestandteile, die in eine feste Form gebracht werden müssen, die  
homogen in der gewünschten Formulierung verteilt werden müssen.

Bestimmte Zusätze, wie z.B. Silicone sind oftmals flüssig. Diese  
Eigenschaft erschwert ihre Einbindung in pulverförmige Substanzen, da  
15 Siliconanreicherungen auf der Oberfläche der einzelnen Pulverpartikel zur  
Verklebung derselben und damit zur Verminderung der  
Fließeigenschaften bis zum Zusammenbacken führen können. Silicone  
sind aufgrund ihrer niedrigen Oberflächenspannung geeignete Stoffe für  
eine Vielzahl von Modifikationsmittel bei der Herstellung von  
20 beispielsweise Waschmitteln, Textilhilfsmitteln, Kosmetika,  
Papierherstellungshilfsmittel etc. Oft ist eine pulverförmige Formulierung  
von Siliconkomponenten notwendig, z. B. in Waschmitteln als Additive zur  
Textilpflege (Weichmacher, Antiknittereffekte) oder als Entschäumer.

Die GB 2178444A beschreibt die Einarbeitung eines  
25 Siliconentschäumers in geschmolzenes Polyethylenoxid (8000 g/mol) mit  
einem geringen Anteil an Palmitinsäure. Aufgrund der wachsartigen Form  
des Polyethylenoxides kommt es hier besonders bei höheren  
Aktivgehalten unter Druck zu Verbackungen.

Die EP-A-0771864 beschreibt eine schaumunterdrückende  
30 Komponente, hergestellt über eine Vormischung aus anionischem Tensid,  
entschäumender Verbindung sowie einem strukturbildenden Agens aus  
der Gruppe der Phosphon- und Diphosphonsäure, Carboxyl- und

- 2 -

Polycarboxylsäure, Bernsteinsäure- und Dibernsteinsäure, und Salzen und Mischungen daraus, die auf Natriumaluminosilikate aufgebracht werden. Das Aufbringen auf saugfähige Substanzen birgt das Risiko nicht die gesamte Aktivkomponente wieder freisetzen zu können, da diese  
5 aufgrund der oben geschilderten Grenzflächenaktivität zum Teil auf dem absorbierenden Material verbleibt. Desweiteren sind die Natriumaluminosilikate in Wasser unlöslich und können als Rückstände Verfärbungen, zum Beispiel im Waschprozeß auf schwarzen Textilien, verursachen. Ersteres ist eine Verschwendung von Rohstoffen und damit  
10 ein Kostenfaktor und steht dem Trend der Kompaktierung entgegen, letzteres führt zu erhöhtem Rückstand und verminderter Aktivität aufgrund von in den Poren gefangenem Produkt.

Die EP-A-0997180 beschreibt die Verwendung von Zeolithen als Träger für Siliconentschäumerformulierungen. Bei der Verwendung von  
15 Zeolithen als Träger bestehen jedoch Begrenzungen hinsichtlich der Löslichkeit, Gehalt des wirksamen Bestandteil. Außerdem beobachtet man allgemein Verschleißerscheinungen an Oberflächen von Waschmaschinenteilen und Textilien durch die Reibung der mineralischen Pulvern, mit denen sie in Kontakt kommen, aufgrund ihrer Unlöslichkeit  
20 und Härte.

Die DD 248600 beschreibt eine entschäumende Formulierung, die über einen Mischprozeß aus Harnstoff, bis zu 3 Gew.-% Siliconentschäumer, Pentanatriumtriphosphat und Wasser hergestellt wird. Hierbei bindet die Hydratation des Pentanatriumtriphosphats  
25 sämtliches Wasser und führt zur Verfestigung der Zusammensetzung, und die Siliconentschäumer binden an den Harnstoff und das Pentanatriumtriphosphat. Der Harnstoff dient dazu als hydrotrope Substanz Einfluß auf die Lösegeschwindigkeit von  
30 Waschmittelbestandteilen zu nehmen. Diese Methode erlaubt jedoch, wahrscheinlich aufgrund des nur oberflächlich gebundenen Siliconentschäumers nur eine geringe prozentuale Beladung des Trägers mit der Wirkkomponente. Außerdem führt der oberflächlich gebundene

Siliconentschäumer zum Verkleben der Pulver, wodurch die Fließigenschaften des Pulvers nachteilig beeinflusst werden. Weiterhin gelten Phosphate, die dem Mittel mit mindestens 28 Gew.-% zugesetzt werden und bei der Herstellung des Siliconentschäumers als  
5 Wasserentzugsmittel fungieren, als Waschmittelzusatz heute als unerwünscht.

Keine der im Stand der Technik aufgeführten Vorschläge löst das Problem gleichzeitig eine hohe Beladung (Gehalt des wirksamen Bestandteils), geringe Abriebneigung (Abrasion gegenüber Oberflächen),  
10 geringe Zusammenbackung unter Druck und hohe Fließfähigkeit bei gleichzeitig vollständiger Löslichkeit in Wasser und/oder polaren Medien zu garantieren.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung eine Zusammensetzung mit einem wirksamen Bestandteil bereitzustellen, die ein möglichst vollständig  
15 lösliches Pulver oder Granulat mit guter Fließfähigkeit, geringes Zusammenbackung unter Druck, einen hohen Beladungsgrad und eine geringe Abriebneigung ergibt. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für die erfindungsgemäße Zusammensetzung, deren Verwendung sowie daraus  
20 hergestellte Erzeugnisse.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird überraschend gelöst durch eine Zusammensetzung, enthaltend Harnstoff und mindestens einen wirksamen Bestandteil, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung erhältlich ist durch Dispergieren mindestens eines  
25 wirksamen Bestandteils in einer Schmelze des Harnstoffes.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem wirksamen Bestandteil um solche, die ausgewählt werden aus der Gruppe, die besteht aus Entschäumern, Entschäumerformulierungen und Oberflächenbehandlungsmitteln.

30 Der wirksame Bestandteil schließt ein: Faserbehandlungsmittel, Reinigungsmittelzusätze, Kosmetikzusätze und Papierherstellungszusätze.

Faserbehandlungsmittel schließen beispielsweise ein:  
Textilausrüstungszusätze beispielsweise zur Knitterfestausrüstung,  
Textilpflegezusätze, Weichspüler, Antistatika, Schrumpffestmittel, biozide  
Mittel, etc.

- 5 Reinigungsmittelzusätze schließen beispielsweise ein:  
Entschäumer, Entschäumerformulierungen, Politurzusätze, die  
vorstehend genannten Faserbehandlungsmittel, etc.

- Kosmetikzusätze schließen beispielsweise ein: Haarpflegezusätze,  
wie Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit und sonstige  
10 Haarkonditionierung zum Beispiel des Glanzes, des Volumens, des  
Griffes etc., oder zur Unterdrückung der Schuppenbildung, Antistatika, etc.

Papierherstellungszusätze schließen beispielsweise ein:  
Entschäumer, Entschäumerformulierungen, Papierherstellungshilfsmittel,  
wie Flotationshilfsmittel, etc.

- 15 Als wirksamer Bestandteil, wie zum Beispiel Entschäumer, eignen  
sich bevorzugt Polydialkylsiloxane, bestehend aus linearen und/oder  
verzweigten Siloxanstrukturen.

- Als Entschäumerformulierungen eignen sich bevorzugt  
Polydialkylsiloxane unter Zugabe von beispielsweise Kieselsäuren,  
20 Kieselsäuren mit Hydrophobierungsmitteln sowie Kohlenwasserstoffe  
(Paraffine), Fettsäuren, Fettalkohole, Fettalkohol-Polyether, etc.

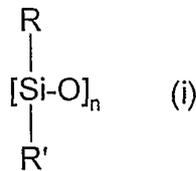
Bei den vorstehend genannten Polydialkylsiloxanen handelt es sich  
zweckmäßig um lineare oder verzweigte, trimethylsilyl- oder  
hydroxytermierte Polydimethylsiloxane.

- 25 Eine bevorzugte Entschäumerformulierung ist diejenige, die in der  
noch nicht offengelegten Deutschen Patentanmeldung 10001945.5  
beschrieben ist. Dabei handelt es sich um eine Silicon-Entschäumer-  
Mischung, enthaltend

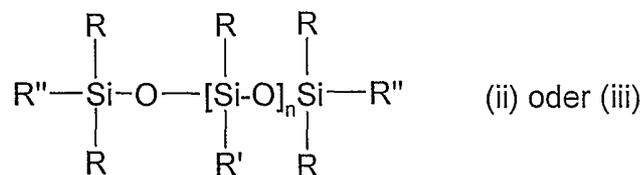
a) Umsetzungsprodukt, erhältlich durch Umsetzung von:

- 30 a1) 60 bis 99 Gewichtsteilen mindestens eines Polysiloxanes ausgewählt  
aus zyclischen Diorganosiloxanen (i) (z.B.  
Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan) und /oder

- 5 -

(ii)  $\alpha$ ,  $\omega$ -Triorganosilyl-endgestoppte Poly-diorganosiloxane und/oder(iii)  $\alpha$ ,  $\omega$ -Polydiorgano-siloxandiolen,

5



wobei

die organischen Gruppen R, R', R'' in den Formeln (i) bis (iii) Reste  
 10 typischer Polyorganosiloxane darstellen, nämlich H, OH oder  
 Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-,  
 Cyclohexyl, Cyclohexyl-ethyl, Limonyl, Ethylidennorbornyl oder  
 Arylreste, wie Phenyl-, Methylphenyl-, Ethylphenyl- oder Alkenylreste,  
 wie Vinyl-, Allyl oder Halogenalkylreste, wie 3,3,3-Trifluoropropyl,  
 15 Hydroxylalkylreste, Chlorpropyl sein können,

a2) 5-20000 ppm bezogen auf a) eines für die Siloxanpolymerisation  
 geeigneten basischen oder sauren Katalysators, vorzugsweise KOH,  
 CsOH, NR<sub>4</sub>OH, RSO<sub>3</sub>H oder deren Reaktionsprodukte mit cyclischen,  
 20 triorganosiloxan- oder hydroxyterminierten Siloxanen oder Mischungen  
 derselben, sowie

a3) 1 bis 20 Gewichtsteile eines anorganischen Füllstoffes, wie  
 Kieselsäuren (Silica) oder Al-, Ca- bzw. anderer Alkali oder  
 25 Erdalkalisilikate, Alkali- oder Erdalkalisulfate oder deren Carbonate,  
 andere Pigmente, wie Ruße, TiO<sub>2</sub>, Bentonite, vorzugsweise  
 feinverteilter, amorpher Kieselsäure, die eine Oberfläche von 50 bis

- 6 -

1000 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von 100 bis 300 m<sup>2</sup>/g (bestimmt nach BET), aufweist,

- 5 b) 1 bis 30 Gewichtsteile eines linearen Polydiorganosiloxans mit einer Viskosität von 10 Pa.s bis 50.000 Pa.s bei 23°C bei D= 1 sec<sup>-1</sup> oder eine Mischung aus Polyorganosiloxanen mehrerer Polyorganosiloxane, die diese Viskosität ergeben,
- 10 c) 0 bis 20 Gewichtsteile eines MQ-Siliconharzes das sich aus M=R<sub>3</sub>Si-O<sub>1/2</sub> und Q=SiO<sub>4/2</sub>-Gruppen zusammensetzt,
- d) 0,05 bis 10 Gewichtsteile eines Paraffines, eines Fettalkoholes oder einer Fettsäure oder eines Alkylpolyethers mit C<sub>5</sub>-C<sub>32</sub>-Kette,
- 15 e) 1 bis 20 Gewichtsteile eines geeigneten Hydrophobierungsmittels, wie kurzkettiger hydroxyterminierter Siloxane, Silanole, Alkoxysilane bzw. Siloxane oder Silazane,

20 vorzugsweise in dem man die Komponenten a1) und a2) mischt und auf 50 bis 300°C erhitzt, nach Erreichen des Equilibrierungs-/Polymerisationsgleichgewichtes die Komponente a3) in dem Sinne zugibt, daß der Katalysator a2) neutralisiert und die Umlagerungsreaktion beendet wird und anschließend die restlichen Komponenten b) bis e) zuführt und die Mischung unter Vakuum von verdampfenden Bestandteilen befreit.

25 Als Oberflächenbehandlungsmittel, wie zum Beispiel Faserbehandlungsmittel, Reinigungsmittelzusätze, Kosmetikzusätze eignen sich bevorzugt alle organofunktionellen Siloxanstrukturen, d.h. vorzugsweise Polydimethylsiloxane mit zusätzlichen organofunktionellen Gruppen. wie Aryl, Aminoalkyl, Hydroxyalkyl und Oligo-, bzw.

30 Polyhydroxyalkyl, Alkoxy, Halogenalkyl, Esteralkyl, Alkenyl, Alkyloxy, Polyalkylenoxy und/oder alkylenverbrückte Carbobetain-, Sulfobetain-, Aminoxid- oder quarternäre Ammoniumgruppen. Weiterhin eignen sich

Copolymere aus Polydimethylsiloxaneinheiten und organischen Monomer- oder Oligomereinheiten, wie polyalkylen- und polyoxyalkylenverbrückte Siloxane mit weiteren organofunktionellen Gruppen, wie quaternären Ammoniumgruppen oder Betaineinheiten. Diese Copolymere schließen  
5 beispielsweise  $\alpha,\omega$ -diquarternäre Polysiloxane, polyquarternäre Polysiloxan-Copolymere des Typs AB.

Als Papierherstellungszusätze eignen sich die vorstehend genannten Entschäumer- bzw. Entschäumerformulierungen sowie die vorstehend erwähnten Oberflächenbehandlungsmittel.

10 Die vorstehend genannten Polydialkylsiloxane und Polydialkylsiloxane mit organofunktionellen Gruppen weisen bevorzugt einen Polymerisationsgrad  $P_n$  von 2 bis 12000, bevorzugt 50 bis 1000 auf.

Der wirksame Bestandteil ist in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung bevorzugt in einer Menge von 3 bis 20, bevorzugt 5  
15 bis 15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält neben dem wirksamen Bestandteil als wesentlichen Bestandteil Harnstoff. Der Harnstoff erfüllt sowohl die Funktion als Träger als auch als  
20 Verkapselungsmittel. Im Sinne der Erfindung wird er nicht als wirksamer Bestandteil angesehen und ist von diesem verschieden. Bei der Nutzung eines festen Stoffes als Träger für einen wirksamen Bestandteil ist der Wirkstoffgehalt durch die Größe der Oberfläche des Trägers begrenzt. Die Oberfläche bleibt oft klebrig, was zu verschlechterten Fließeigenschaften  
25 der Pulver führt. Bei einer Verkapselung, wie sie in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mit Harnstoff als Träger aufgrund der gegenüber dem Stand der Technik unterschiedlichen Herstellungsweise überwiegend realisiert wird, werden diese Probleme überraschend gelöst. Verwendet man andere Stoffe als Harnstoff als  
30 Träger, wie zum Beispiel Oligomere oder Polymere, bei denen nach Aufnahme des wirksamen Bestandteile die äußere Hülle vernetzt wird, zur Verkapselung, kann die Freisetzung verzögert bzw. verhindert werden.

Im Falle von hochporösen, oberflächenreichen, unlöslichen Trägermaterialien, wie zum Beispiel Zeolithen oder Kieselsäuren, ist die Freisetzung des wirksamen Bestandteils aus den Poren durch die hohen Adhäsionskräfte verzögert bzw. erschwert. Bei Verwendung von löslichen Fettalkoholen, Polyethern oder sonstigen wasserlöslichen Polymeren sind die erzeugten Pulver leicht kompaktierbar und verlieren ihre Fließeigenschaften.

Der Unterschied zwischen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung und beispielsweise einer Zusammensetzung, die durch oberflächliches Auftragen des wirksamen Bestandteils an Harnstoff, zum Beispiel durch Trocknung einer Lösung, ggf. unter Zusatz eines Trocknungsmittels, lässt sich neben den unterschiedlichen Fließeigenschaften sehr gut durch Betrachtung der Pulver unter dem Mikroskop erkennen. Das erfindungsgemäße Pulver weist eingeschlossene Bereiche von Silikonphasen bzw.- tröpfchen auf.

In der Zusammensetzung der Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis von Harnstoff zu dem wirksamen Bestandteil bevorzugt von 70 : 30 bis 99,9 : 0,1. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis 80 : 20 bis 90 : 10.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Verdickungsmittel. Das Verdickungsmittel führt vorteilhaft zur Verdickung der Harnstoffschmelze, wodurch sich der wirksame Bestandteil besser in der Harnstoffschmelze dispergieren lässt. Gleichzeitig wird beobachtet, dass in Gegenwart der Verdickungsmittel eine schnellere Abkühlung und Erstarrung der Schmelze der Zusammensetzung stattfindet. Dies erlaubt eine größere Vielfalt bei der Auswahl der möglichen Granulationsverfahren, die zur Verarbeitung der Schmelze, wie unten dargelegt, angewendet werden können.

Die Verdickungsmittel werden zweckmäßig ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Kohlenhydraten wie Stärke, Kieselsäuren, insbesondere oberflächenreiche Kieselsäure, mineralischen Füllstoffen,

wie Silikate, Carbonate, und organischen Polymeren, wie Acrylate, Polyether etc..

Ein besonders bevorzugtes Verdickungsmittel stellt Stärke, insbesondere native Maisstärke dar.

5 Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt ein Gewichtsverhältnis von (Harnstoff und Verdickungsmittel) zu dem aktiven Bestandteil von 60 : 40 bis 99,9 : 0,1, bevorzugt 80 : 20 bis 90 : 10 auf.

Weiterhin weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung bevorzugt eine Menge des Verdickungsmittels bezogen auf die Menge  
10 des Harnstoffes von maximal 10 Gew.-% auf.

Bevorzugt setzt sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung wie folgt zusammen:

- a) 0,1 bis 30 Gew.-% wirksamer Bestandteil, vorzugsweise siliconhaltiger Entschäumer,
- 15 b) 54,5 bis 99,4 Gew.-% Harnstoff,
- c) 0,5 bis 20 Gew.-% Verdickungsmittel, bevorzugt Stärke,
- d) 0 bis 10 Gew.-% Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Pigmente, Stabilisatoren, Duftstoffe, etc., wobei die Summe der Gewichtsprozentangaben auf 100 Gew.-% aufaddiert.

20 Besonders bevorzugt setzt sich die erfindungsgemäße Zusammensetzung wie folgt zusammen:

- a) 5 bis 20 Gew.-% wirksamer Bestandteil, vorzugsweise siliconhaltiger Entschäumer,
- b) 65 bis 94,25 Gew.-% Harnstoff
- 25 c) 0,75 bis 10 Gew.-% Verdickungsmittel, bevorzugt Stärke,
- d) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Pigmente, Stabilisatoren, Duftstoffe, etc., wobei die Summe der Gewichtsprozentangaben auf 100 Gew.-% aufaddiert.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der  
30 erfindungsgemäßen Zusammensetzung, dass die Schritte umfaßt:

- a) Schmelzen von Harnstoff,

- b) Dispergieren mindestens eines wirksamen Bestandteils gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Verdickungsmittels in der Harnstoffschmelze,
- c) Abkühlen lassen der Dispersion unter Verfestigung.

5           Dabei kann zunächst der Harnstoff und das Verdickungsmittel aufgeschmolzen werden und anschließend der wirksame Bestandteil in der Schmelze dispergiert werden. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass man den Harnstoff aufschmilzt und anschließend das Verdickungsmittel und den aktiven Bestandteil darin gleichzeitig  
10       dispergiert.

          In die Schmelze oder beim Aufschmelzen kann gegebenenfalls Wasser in einer Menge von maximal etwa 10 Gew.-% bevorzugt maximal etwa 5 Gew.-%, noch bevorzugt maximal etwa 2 Gew.-% bezogen auf die Menge des Harnstoffes zugesetzt werden. Durch den Zusatz von  
15       Wasser wird die Schmelztemperatur des Harnstoffes herabgesetzt.

          Die Temperatur der Schmelze bei der Herstellung beträgt bevorzugt von 125° bis 175°C, bevorzugt 130°C bis 145°C.

          Der Zeitraum der für das Dispergieren vorzugsweise unter Rühren erforderlich ist, kann in Abhängigkeit von den Rührbedingungen von  
20       bevorzugt etwa 0,5 bis 15 Minuten betragen.

          Nach der Dispergierung, vorzugsweise unter Verwendung eines Rührers, des aktiven Bestandteils in der Schmelze kann man die Schmelze in einem Behälter unter schneller Abkühlung erstarren lassen und den Schmelzkuchen anschließend brechen, z. B. mittels eines  
25       Hackwerks, und mahlen.

          In einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch die Schmelze unmittelbar einer Granulation oder Prillung unter Abkühlen lassen unterworfen. Bevorzugt wird die Granulation, die beispielsweise einschließen kann: eine Strang-, Teller- oder Sprühgranulation, worunter  
30       die Sprühgranulation besonders bevorzugt ist, da sie zu einer raschen Wärmeabfuhr und besonders guten Pulvereigenschaften führt. In der Regel werden bei der Sprühgranulation sogenannte Saatkörner, bei

denen es sich um reines Trägermaterial oder ausklassiertes Produkt geeigneter Korngröße handelt, verwendet.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung fällt nach dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren in Form eines fließfähigen, festen Pulvers oder Granulats an. Das erhaltene Pulver bzw. Granulat kann gegebenenfalls noch mit Hilfsstoffen, wie zum Beispiel mineralischen Füllstoffen, wie Silikate, Carbonate etc. oder Trennmitteln, z.B. Wachse, Fettsäuren und deren Derivate etc., bepudert werden.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird bevorzugt als Reinigungsmittelzusatz, Kosmetikzusatz, Textilausrüstungszusatz, als Zusatz bei der Papierherstellung, bei der Abwasserbehandlung oder bei Färbeprozessen verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Waschmittelzusatz, beispielsweise in der Form von pulverförmigen oder tablettenförmigen Waschmitteln für Spülmaschinen oder Waschmaschinen.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um schaumdämpfende Mittel (Entschäumer), die detergenzienhaltigen Reinigungsformulierungen zugesetzt werden.

Die Erfindung betrifft schließlich auch Erzeugnisse, die die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Waschmittel, Kosmetika, Oberflächenbehandlungsmittel etc.

### Beispiele:

25

#### **Vergleichsbeispiel 1:**

In einem heizbaren Becherglas mit KPG-Rührer mit Dispergierscheibe werden 270g Polyethylenglycol einer Molmasse von 8000g/mol bei 80°C aufgeschmolzen und anschließend 30g eines trimethylsilylterminierten Poly(dimethylsiloxan)s ( $\eta = 60\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) 15Min. eingearbeitet. Die Mischung wird auf Alufolie erkalten gelassen und in einem Hackwerk vermahlen.

Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm werden durch Sieben abgetrennt

### Vergleichsbeispiel 2:

5

Zu einer wässrigen Aufschlämmung aus 40 g Wasser, 60 g eines trimethylsilylterminierten Poly(dimethylsiloxan)s ( $\eta = 60\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) und 620 g Harnstoff, werden 280 g Pentanatriumtriphosphat unter intensivem Rühren hinzugegeben. Das Produkt fällt als überwiegend verklebtes

10 Kristallinat in Form von Harnstoff- und Phosphatkristallen unterschiedlicher Größe an, an die das Siloxan fixiert ist. Durch Siebung konnten Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm abgetrennt werden, die im Fließtest jedoch ähnlich wie bei Vergleichsbeispiel 1 keine ausreichenden Fließeigenschaften zeigten.

15

### Beispiel 1:

In einem heizbaren Becherglas mit KPG-Rührer mit Dispergierscheibe werden 262,5g Harnstoff bei 145°C aufgeschmolzen und anschließend

20 7,5g native Maisstärke zugegeben und eingerührt. Daraufhin werden 30g eines trimethylsilylterminierten Poly(dimethylsiloxan)s ( $\eta = 60\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) 10Min. eingearbeitet. Die Mischung wird auf Alufolie erkalten gelassen und in einem Hackwerk vermahlen. Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm werden durch Sieben abgetrennt

25

### Beispiel 2:

In einem heizbaren Becherglas mit KPG-Rührer mit Dispergierscheibe werden 255g Harnstoff bei 145°C aufgeschmolzen und anschließend 15g

30 native Maisstärke zugegeben und eingerührt. Daraufhin werden 30g eines trimethylsilylterminierten Poly(dimethylsiloxan)s ( $\eta = 60\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) 10Min. eingearbeitet. Die Mischung wird auf Alufolie erkalten gelassen und in

einem Hackwerk vermahlen. Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm werden durch Sieben abgetrennt

**Beispiel 3:**

5

In einem heizbaren Becherglas mit KPG-Rührer mit Dispergierscheibe werden 247,5g Harnstoff bei 145°C aufgeschmolzen und anschließend 22,5g native Maisstärke zugegeben und eingerührt. Daraufhin werden 30g eines trimethylsilylterminierten Poly(dimethylsiloxan)s ( $\eta = 60\text{Pas}$ ) 10Min. eingearbeitet. Die Mischung wird auf Alufolie erkalten gelassen und in  
10 einem Hackwerk vermahlen. Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm werden durch Sieben abgetrennt

**Beispiel 4:**

15

In einem heizbaren Becherglas mit KPG-Rührer mit Dispergierscheibe werden 270g Harnstoff bei 145°C aufgeschmolzen und anschließend 15g native Maisstärke zugegeben und eingerührt. Anschließend 15g trimethylsilylterminiertes Poly(dimethylsiloxan) ( $\eta = 60\text{Pa.s}$ ) 10Min. eingearbeitet. Die Mischung wird auf Alufolie erkalten gelassen und in  
20 einem Hackwerk vermahlen. Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm werden durch Sieben abgetrennt

**Beispiel 5:**

25

In einem heizbaren Becherglas mit KPG-Rührer mit Dispergierscheibe werden 217,5g Harnstoff bei 145°C aufgeschmolzen und anschließend 22,5g native Maisstärke zugegeben und eingerührt. Anschließend 60g trimethylsilylterminiertes Poly(dimethylsiloxan) ( $\eta = 60\text{Pa.s}$ ) 10Min. eingearbeitet. Die Mischung wird auf Alufolie erkalten gelassen und in  
30 einem Hackwerk vermahlen. Partikel größer 1,6 mm und kleiner 0,425mm werden durch Sieben abgetrennt.

**Beispiel 6:**

Ein Granulat statistisch bestehend aus 10% Silicon, 3,5% Stärke und  
5 86,5% Harnstoff hergestellt durch Granulierung einer Schmelze  
bestehend aus 6,7% Stärke, 13,3% und 80% Harnstoff auf ein Flußbett  
aus kristallinem Harnstoff in einer Wirbelschichtgranulationsanlage AGT  
400 der Glatt GmbH. In einem separaten Schmelzkessel wurden Harnstoff  
aufgeschmolzen, mit Stärke verdickt und das Siliconöl zugegeben und in  
10 der Schmelze bei 145°C dispergiert. In einem Sprühgranulator der Firma  
Glatt AG des Typs AGT 400 wurde die Schmelze auf eine Saat,  
bestehend aus Harnstoff oder aus vorausgegangener Produktion mit  
Korngrößen von 500 bis 1400 µm aufgesprüht. Die Sprühschicht wurde  
dabei mittels Luftzufuhr auf einer Temperatur bei 60 bis 65°C gehalten.  
15 Der Durchsatz betrug 40 kg pro Stunde. Es wurde durch Sichtung im  
Fließbett ein Granulat mit einem mittleren Durchmesser von etwa 1500  
µm abgetrennt. Der Überstand wurde gebrochen und zurückgeführt.

**Beispiel 7:**

20 Ein Granulat bestehend aus 15% Silicon, 5% Stärke 85% Harnstoff wurde  
wie in Beispiel 6 beschrieben hergestellt durch Granulierung einer  
Schmelze bestehend aus 15% Silicon, 5% Stärke 85% Harnstoff.

**25 Messung der Fließeigenschaften:**

Zur Messung wird ein trockenes Glasrohr mit einem Innendurchmesser  
von 3,6 cm und einer Höhe von 60 cm, das sich auf den letzten 2,5 cm  
auf einen Innendurchmesser von 2,3 cm verjüngt, verwendet, auf dem  
30 Markierungen auf 15 cm, 40 cm und 50 cm Höhe - von unten her  
gemessen - angebracht sind. Dieses wird unten mittels eines Schiebers  
verschlossen und auf 50 cm Höhe mit Pulver/Granulat befüllt. Nun wird

- 15 -

der Schieber entfernt und die Zeit gemessen, die der Pulverspiegel braucht um die Strecke von der 40 cm bis zur 15 cm Marke zu passieren. Es wurden jeweils 3 Versuche mit den in den oben beschriebenen Beispielen erhaltenen Pulvern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in

5 Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1:

Beispiel	Silicon- gehalt Gew.-%	Fließzeit [Sek.]				Kommentar
		1.	2.	3.	Mittel	
Vergleichsbeispiel 1 (Mahlgut)	10	-	-	-	-	Fließt nicht
Vergleichsbeispiel 2 (Kristallinat)	6	-	-	-	-	Fließt nicht
Beispiel 1 (Mahlgut)	10	6,0	6,1	6,3	6,1	Fließt
Beispiel 2 (Mahlgut)	10	4,6	4,5	4,5	4,5	Fließt
Beispiel 3 (Mahlgut)	10	6,5	6,3	6,6	6,5	Fließt
Beispiel 4 (Mahlgut)	5	9	8,0	8,0	8,33	Fließt leicht stockend Statisch aufgeladen
Beispiel 5 (Mahlgut)	20	6,5	6,5	6,2	6,4	Fließt
Beispiel 6 (Granulat)	10	2,0	2,0	2,0	2,0	Fließt
Beispiel 7 (Granulat)	15	1,8	2,0	2,0	2,0	Fließt

## Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, enthaltend Harnstoff und mindestens einen wirksamen Bestandteil, dadurch gekennzeichnet, dass die  
5 Zusammensetzung erhältlich ist durch Dispergieren mindestens eines wirksamen Bestandteils in einer Schmelze des Harnstoffes.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wirksame Bestandteil ausgewählt wird aus der Gruppe,  
10 die besteht aus Entschäumern, Entschäumerformulierungen und Oberflächenbehandlungsmitteln.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der wirksame Bestandteil ausgewählt wird,  
15 aus der Gruppe, die besteht aus Faserbehandlungsmitteln, Reinigungsmittelzusätzen, Kosmetikzusätzen und Papierherstellungszusätzen.
4. Zusammensetzung nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 3,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Harnstoff zu dem wirksamen Bestandteil von 60 : 40 bis 99,9 : 0,1 beträgt.
5. Zusammensetzung nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 4,  
25 dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens ein Verdickungsmittel enthält.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdickungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, die  
30 besteht aus Kohlenhydraten, Kieselsäuren, mineralischen Füllstoffen und organischen Polymeren.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Harnstoff und Verdickungsmittel zu dem aktiven Bestandteil 70 : 30 bis 99,9 : 0,1 beträgt.
- 5
8. Zusammensetzung nach irgend einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Verdickungsmittels bezogen auf die Menge des Harnstoffes maximal 10 Gew.-% beträgt.
- 10
9. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8, dass die Schritte umfaßt:
- a) Schmelzen von Harnstoff,
  - b) Dispergieren mindestens eines wirksamen Bestandteils gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Verdickungsmittels in der Harnstoffschmelze,
  - c) Abkühlen lassen der Dispersion unter Verfestigung.
- 15
10. Verwendung der Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 als Reinigungsmittelzusatz, Kosmetikzusatz, Textilausrüstungszusatz, als Zusatz bei der Papierherstellung, bei der Abwasserbehandlung oder bei Färbeprozessen.
- 20
11. Erzeugnis, enthaltend die Zusammensetzung nach irgend einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int      national Application No  
 PCT/EP 02/00457

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7    B01D19/04    C11D3/32    C11D3/00

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 7    B01D    C11D

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 028 113 A (W.H. SCEPANSKI) 22 February 2000 (2000-02-22) column 9, line 48 -column 10, line 6; claims 1,10	1-4,9-11
X	US 4 624 713 A (S. A MOGANSON) 25 November 1986 (1986-11-25) column 5, line 55 - line 68	1-3,9-11
X	US 4 289 525 A (N.R. PASARELA) 15 September 1981 (1981-09-15) column 2, line 24 - line 55	1,9
X	WO 95 18212 A (ECOLAB INC) 6 July 1995 (1995-07-06) page 2, line 13 - line 36	1-3,9-11

 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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 2002

Date of mailing of the international search report

07/06/2002

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

Hilgenga, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00457

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6028113	A	22-02-2000	US 5977183 A	02-11-1999
US 4624713	A	25-11-1986	AT 39127 T	15-12-1988
			AU 586826 B2	27-07-1989
			AU 4625785 A	22-05-1986
			BR 8504818 A	22-07-1986
			CA 1237042 A1	24-05-1988
			DE 3566677 D1	12-01-1989
			DK 437185 A ,B,	16-05-1986
			EP 0182461 A1	28-05-1986
			FI 853795 A ,B,	16-05-1986
			GR 852060 A1	11-03-1986
			IE 58203 B1	28-07-1993
			JP 1987403 C	08-11-1995
			JP 7008996 B	01-02-1995
			JP 61120900 A	07-06-1986
			MC 1703 A	22-09-1986
			MX 166798 B	08-02-1993
			NO 853513 A ,B,	16-05-1986
			NZ 213083 A	28-07-1988
			SG 41589 G	06-07-1990
US 4289525	A	15-09-1981	AU 532784 B2	13-10-1983
			AU 5928480 A	22-01-1981
			CA 1126047 A1	22-06-1982
WO 9518212	A	06-07-1995	AU 682244 B2	25-09-1997
			AU 1514095 A	17-07-1995
			BR 9407721 A	04-03-1997
			CA 2170501 A1	06-07-1995
			CN 1139452 A	01-01-1997
			DE 69417922 D1	20-05-1999
			DE 69417922 T2	30-09-1999
			EP 0740698 A1	06-11-1996
			ES 2133728 T3	16-09-1999
			JP 9507260 T	22-07-1997
			NZ 278722 A	24-03-1997
			WO 9518212 A1	06-07-1995
			US 5674831 A	07-10-1997
			US 5698513 A	16-12-1997
			ZA 9410376 A	01-07-1996
			ZA 9410379 A	01-07-1996

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00457

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 B01D19/04 C11D3/32 C11D3/00

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 B01D C11D

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)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 028 113 A (W.H. SCEPANSKI) 22. Februar 2000 (2000-02-22) Spalte 9, Zeile 48 - Spalte 10, Zeile 6; Ansprüche 1,10 ----	1-4,9-11
X	US 4 624 713 A (S. A MOGANSON) 25. November 1986 (1986-11-25) Spalte 5, Zeile 55 - Zeile 68 ----	1-3,9-11
X	US 4 289 525 A (N.R. PASARELA) 15. September 1981 (1981-09-15) Spalte 2, Zeile 24 - Zeile 55 ----	1,9
X	WO 95 18212 A (ECOLAB INC) 6. Juli 1995 (1995-07-06) Seite 2, Zeile 13 - Zeile 36 -----	1-3,9-11

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\* 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

\*J\* 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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2002

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

Hilgenga, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/00457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
US 6028113	A	22-02-2000	US 5977183 A	02-11-1999
US 4624713	A	25-11-1986	AT 39127 T	15-12-1988
			AU 586826 B2	27-07-1989
			AU 4625785 A	22-05-1986
			BR 8504818 A	22-07-1986
			CA 1237042 A1	24-05-1988
			DE 3566677 D1	12-01-1989
			DK 437185 A ,B,	16-05-1986
			EP 0182461 A1	28-05-1986
			FI 853795 A ,B,	16-05-1986
			GR 852060 A1	11-03-1986
			IE 58203 B1	28-07-1993
			JP 1987403 C	08-11-1995
			JP 7008996 B	01-02-1995
			JP 61120900 A	07-06-1986
			MC 1703 A	22-09-1986
			MX 166798 B	08-02-1993
			NO 853513 A ,B,	16-05-1986
			NZ 213083 A	28-07-1988
			SG 41589 G	06-07-1990
US 4289525	A	15-09-1981	AU 532784 B2	13-10-1983
			AU 5928480 A	22-01-1981
			CA 1126047 A1	22-06-1982
WO 9518212	A	06-07-1995	AU 682244 B2	25-09-1997
			AU 1514095 A	17-07-1995
			BR 9407721 A	04-03-1997
			CA 2170501 A1	06-07-1995
			CN 1139452 A	01-01-1997
			DE 69417922 D1	20-05-1999
			DE 69417922 T2	30-09-1999
			EP 0740698 A1	06-11-1996
			ES 2133728 T3	16-09-1999
			JP 9507260 T	22-07-1997
			NZ 278722 A	24-03-1997
			WO 9518212 A1	06-07-1995
			US 5674831 A	07-10-1997
			US 5698513 A	16-12-1997
			ZA 9410376 A	01-07-1996
			ZA 9410379 A	01-07-1996