(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
27. Januar 2011 (27.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/009572 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C05G 3/08 (2006.01) *C05G 3/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/004364

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juli 2010 (16.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 034 433.0 23. Juli 2009 (23.07.2009) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SKW STICKSTOFFWERKE PIESTERITZ GMBH** [DE/DE]; Möllensdorfer Strasse 13, 06886 Lutherstadt Wittenberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HUCKE, André** [DE/DE]; Merkurweg 8, 06889 Wittenberg (DE). **NICLAS, Hans-Joachim** [DE/DE]; Rethelstrasse 8, 12435 Berlin (DE). **REINHARDT, Petra** [DE/DE]; Köthener Strasse 18, 06847 Dessau (DE). **RADICS, Ute** [DE/DE]; Im Winkel 1a, 06888 Dabrun (DE).

(74) Anwälte: **SCHNEIDER, Michael** et al.; Heisse Kursawe Eversheds, Maximiliansplatz 5, 80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

— *mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1*

WO 2011/009572 A1

(54) **Title**: COMPOSITIONS CONSISTING OF A UREA-BASED FERTILIZER, A PHOSPHORIC ACID AMIDE DERIVATIVE AS UREASE INHIBITOR AND PARAFFIN-BASED WAX, AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF.

(54) **Bezeichnung** : ZUSAMMENSETZUNGEN, BESTEHEND AUS EINEM HARNSTOFFBASIERTEN DÜNGEMITTEL, EINEM PHOSPHORSÄUREAMIDDERIVATE ALS UREASE INHIBITOR UND EINES PARAFFINBASIERTES WACHSES, SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) **Abstract**: The invention relates to a fertilizer composition containing a urea-based fertilizer, at least one phosphoric acid amide derivative as urease inhibitor and a paraffin-based formulation agent. .

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft eine Düngemittelzusammensetzung, enthaltend ein harnstoffbasiertes Düngemittel, mindestens ein Phosphorsäureamidderivat als Ureaseinhibitor und ein paraffinbasiertes Formulierungsmittel.

ZUSAMMENSETZUNGEN, BESTEHEND AUS EINEM HARNSTOFFBASIERTEN DÜNGEMITTEL, EINEM PHOSPHORSÄUREAMIDDERIVATE ALS UREASE INHIBITOR UND EINES PARAFFINBASIERTES WACHSES, SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

Stand der Technik

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche Phosphorsäureamidderivate als Ureaseinhibitoren und ein harnstoffbasiertes Düngemittel enthalten sowie ein Formulierungsverfahren zur oberflächigen Applikation von Ureaseinhibitoren auf harnstoffbasierte Düngemittel mit Hilfe eines paraffinbasierten Wachses.

Harnstoff ist ein ursprünglich biogenes Stoffwechselprodukt, das durch das Enzym Urease in Ammoniak und Kohlendioxid gespalten wird. Die Reaktion verläuft außerordentlich schnell und effektiv und ist somit für N-Verluste bei der Anwendung von harnstoffbasierten Düngemitteln verantwortlich. Diese sind besonders hoch, wenn der Boden nicht über eine ausreichende Sorptionskraft verfügt, um das frei gewordene Ammoniak in Form von Ammoniumionen zu binden. Dadurch gehen der Landwirtschaft jährlich beträchtliche Mengen an Stickstoff verloren, die auf diese Weise zur Umweltbelastung beitragen und andererseits einen erhöhten Düngemittelbedarf erfordern.

Da Harnstoff das Stickstoffdüngemittel mit dem prozentual größten N-Gehalt und der weltweit mit Abstand dominierende N-Dünger ist, wird die Suche nach praktikablen Lösungen zur Reduzierung der ureasebedingten N-Verluste verständlich. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine Vielzahl von Lösungen vorgeschlagen worden. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang die saure Umhüllung von Harnstoffprills oder -granalien, um auf diese Weise entstehenden Ammoniak durch Salzbildung abfangen zu können oder das Coating mit Substanzen, wodurch Harnstoff verlangsamt freigesetzt wird und somit das entstehende Ammoniak problemlos »abgepuffert« werden kann.

Der Einsatz von Ureaseinhibitoren ist eine effektive Möglichkeit, die unter Normalbedingungen außerordentlich schnell verlaufende enzymatische Harnstoff-Hydrolyse

deutlich zu verlangsamen. Durch die Verzögerung dieser Enzymreaktion kann der Düngeharnstoff unzersetzt in tiefere Bodenschichten penetrieren.

Damit sind Ammoniakverluste durch das Sorptionspotential der darüber befindlichen Bodenschichten, anders als an der Bodenoberfläche, nahezu ausgeschlossen. Außerdem gelingt es auf diesem Wege, Harnstoff und harnstoffhaltige Dünger für leichte Bodenstandorte verlustfrei zur Anwendung zu bringen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass bestimmte organische, aber auch anorganische Verbindungen die ureasekatalysierte Harnstoff-Hydrolyse zu hemmen vermögen (vgl. S. Kiss, M. Simihăian, Improving Efficiency of Urea Fertilizers by Inhibition of Soil Urease Activity, Kluwer Academic Publishers (2002)).

Mit der Entdeckung der Phosphorsäureesterdiamide (DD 122 177) sind Verbindungen gefunden worden, die äußerst effektive Ureaseinhibitoren darstellen. Ähnlich wirksam ist eine Reihe von Derivaten des Phosphorsäuretriamids einschließlich des Grundkörpers (vgl. bspw. US 4,540,428, US 4,676,822, US 4,696,693, US 4,537,614, US 4,517,004, EP 0 119 487), von denen als einziger Vertreter bisher das N-(n-Butyl)thiophosphorsäuretriamid (NBTPT) kommerzialisiert wurde (IMC AGRICO Corp., Produktbezeichnung Agrotain®).

Vorteilhaft ist die Vermarktung von Düngemitteln, die ab Werk mit einem geeigneten Phosphorsäureamidderivat zur Unterdrückung der ureasekatalysierten Harnstoffhydrolyse behandelt sind. Voraussetzung dafür ist, dass der jeweilige Ureaseinhibitor im Zeitraum von der Herstellung des Düngemittels bis zu dessen Ausbringung stabil ist, d. h., der Wirkstoff sollte auch bei wechselnden klimatischen Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte) in oder auf dem Düngemittel mindestens drei Monate unverändert bleiben. Viele der in Frage kommenden Phosphorsäureamidderivate sind jedoch relativ hydrolyseanfällig, wodurch vor allem ihre Wirkungsdauer und somit ihre Anwendbarkeit erheblich eingeschränkt ist.

Darüber hinaus müssen Feststoffdünger mit zugesetzten Ureaseinhibitoren – ebenso wie Dünger ohne Zusatzstoffe – als stabile, abriebfeste und lose in unklimatisierten

Lagerhallen über mehrere Monate verbackungsfrei zu lagernde Granalien bereitgestellt werden.

Zur Kombination eines Ureaseinhibitors mit dem Harnstoff bietet sich die Zugabe des Inhibitors zur Harnstoffschmelze beim Prill- oder Granulierungsprozess an. Allerdings zersetzen sich dabei viele Inhibitoren aufgrund der hohen Temperaturen und der besonderen Bedingungen der Schmelze oder sind innerhalb der fertigen Prills oder Granalien nicht lagerstabil.

Ein einfaches Vermischen der Prills oder Granalien mit dem Ureaseinhibitor ist ungeeignet, da so eine gleichmäßige Verteilung im Düngemittel nicht gegeben ist und bei Transportprozessen eine Trennung von Granulat und Inhibitor erfolgen kann. Darüber hinaus ist der Inhibitor so nicht ausreichend gegen Feuchtigkeit und anderen Umwelteinflüssen geschützt. Im Fall des kommerziell eingesetzten N-(n-Butyl)thiophosphorsäuretriamids (NBTPT) besitzt der industriell hergestellte Wirkstoff aufgrund von Verunreinigungen eine wachsartige und pastöse Konsistenz, so dass ein Vermischen mit dem Düngemittel von vornherein ausgeschlossen ist.

Da es notwendig ist, ein Düngemittel zum Schutz gegen Verbacken oder Wasseraufnahme oberflächig zu konditionieren, bietet sich die Aufbringung des Wirkstoffes zusammen mit dem Konditionierungsmittel an.

Die oberflächig aufgebrachte Schicht des Konditionierungsmittels schützt die Feststoffdüngerteilchen bei Transport und Lagerung in nicht klimatisierten Räumen vor Umwelteinflüssen, z. B. vor der Aufnahme von Feuchte aus der Umgebungsluft.

Diese Schutzschicht ist für die Erhaltung der Qualität der Feststoffdünger über mehrere Monate auch bei ungünstigen klimatischen Gegebenheiten zwingend erforderlich. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Feststoffdünger und ihrer Formgebung, beispielsweise geprillt oder granuliert, variiert die sogenannte kritische Feuchte der Produkte. Die kritische Feuchte der Dünger ist eine temperaturabhängige charakteristische Größe. Es ist die Feuchte bei definierter Temperatur bei der weder Feuchte aufgenommen wird noch Trocknung des Produktes erfolgt. Für granulierten Harnstoff liegt die kritische Feuchte bei 70-75 % (30 °C), für Ammo-

niumsulfat bei 75 % (30 °C) (Fertilizer Manual S. 485, Kluwer Academic Publishers (1998)). Gemische aus unterschiedlichen Düngemitteln haben gewöhnlich eine niedrigere kritische Feuchte. So ist diese bei einem Mischdünger bestehend aus Harnstoff und Ammoniumsulfat im Verhältnis zwischen 1:1 bis 3:1 auf 55 % (30 °C) reduziert. Das heißt, dass diese Düngemittel viel leichter Wasser aufnehmen.

Solche Granalien müssen unbedingt mit einer hydrophobierenden Schicht umhüllt, d. h. konditioniert werden. Gleichzeitig kann mit dem Konditionierungsmittel einem Verbacken des Düngemittels entgegengewirkt werden.

Als Konditionierungsmittel sind eine Reihe verschiedener Stoffe im Einsatz, wie z. B. Mineralöle, Paraffinöle und –wachse, längerkettige Alkylamine und Alkylarylsulfonate (E. A. Bijpost, J. G. Korver: *Proceedings of the International Fertilizer Society* 584 (2006)). Da ein gutes Antibackmittel meist unzureichende hydrophobierende Eigenschaften aufweist und umgekehrt, werden Kombinationen mehrerer Stoffe verwendet.

Die eingesetzten Konditionierungsmittel sollten bei vertretbaren Aufwandmengen toxikologisch unbedenklich und biologisch abbaubar sein. Außerdem müssen diese preisgünstig verfügbar und mit geringem Aufwand applizierbar sein.

Als Hydrophobierungsmittel wurden häufig Mineralöle eingesetzt, die aber aufgrund des Gehaltes von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen weder toxikologisch unbedenklich noch leicht biologisch abbaubar sind. Deshalb werden verstärkt auch die leichter bioabbaubaren und toxikologisch unbedenklichen pflanzlichen Öle verwendet. Allerdings neigen diese aufgrund ihrer Doppelbindungen zu Oxidations- und Polymerisationsreaktionen und sind aufgrund der polaren Estergruppe häufig schlechtere Hydrophobierungsmittel, so dass sie in Kombination mit Paraffinen Anwendung finden (WO 0138263; US 6355083).

Neben den Antiback- und Hydrophobierungseigenschaften müssen die jeweiligen Konditionierungsmittel auch möglichst gleichmäßig und vollständig auf das Düngemittel aufziehen, um die gewünschte Wirkung zu erzielen.

Es ist also nicht trivial, ein Konditionierungsmittel zu finden, was allen Ansprüchen gerecht wird. Bei der Applikation eines Wirkstoffes wie z. B. eines Ureaseinhibitors zusammen mit dem Konditionierungsmittel auf die Oberfläche des harnstoffbasierten Düngemittels ergeben sich jedoch noch zusätzliche Probleme. Einerseits muss der Wirkstoff selbst auf dem Düngemittel gleichmäßig verteilt und mindestens drei Monate unverändert lagerfähig sein und andererseits darf die Anwesenheit des Wirkstoffes sich nicht nachteilig auf die Antiback- und Hydrophobierungswirkung des Konditionierungsmittels auswirken.

So sind die als Antibackmittel verwendeten längerkettigen Alkylamine im Fall von phosphorsäureamidbasierten Ureaseinhibitoren ungeeignet, da Amine nukleophil an diese angreifen und zu einem beschleunigten Abbau der Wirkstoffe führen. Auch wasserbasierte Antibackmittel, wie z. B. wässrige Polyvinylalkohollösungen, sind nicht geeignet, da bei der erforderlichen Trocknung des Düngemittels bereits eine partielle Hydrolyse des Phosphorsäureamids erfolgt. Darüber hinaus können freies Ammoniak im Düngemittel sowie eingesetzte Hilfsstoffe sich negativ auf die Wirkstoffstabilität auswirken. Neben der Antiback- und Hydrophobierungswirkung muss das Konditionierungsmittel also auch den Wirkstoff sowohl gegen Luftfeuchte als auch gegen aus dem Düngemittel resultierende schädliche Einflüsse schützen.

Trotz ihrer eingeschränkten Stabilität sind Phosphorsäureamidderivate aufgrund ihrer ausgezeichneten Hemmwirkung die Ureaseinhibitoren der Wahl zur Stickstoffstabilisierung harnstoffbasierter Düngemittel.

Im Fall des *N*-(n-Butyl)thiophosphorsäuretriamids (NBTPT) wird eine flüssige Formulierung aus N-Methylpyrrolidon und Glykolen eingesetzt (Handelsname AGROTAIN®). Abgesehen davon, dass der Einsatz von N-Methylpyrrolidon aus toxikologischer Sicht fragwürdig ist (Verdacht auf carcinogene und teratogene Wirkung), ist der Wirkstoff auf mit dieser Formulierung behandelten Granalien nur eingeschränkt lagerstabil und wird besonders bei erhöhter Temperatur rasch abgebaut. Darüber hinaus enthalten die eingesetzten Glykole oft etwas Wasser oder nehmen leicht Wasser auf, wodurch die Stabilität des NBTPT zusätzlich negativ beeinflusst wird. Außerdem schützen die Glykole den Prill oder die Granalie selbst nicht gegen Wasseraufnahme und Verbacken, was zur Verschlechterung der Lagereigenschaften des Düngemittels

führt. Gleiches gilt für den Einsatz von höhersiedenden Aminen, die als Zusatz zur Erhöhung der Stabilität von NBTPT auf harnstoffbasierten Düngemitteln vorgeschlagen wurden (DE 10 2007 062 614).

Gegenstand der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Formulierungsmittel zur Applikation von Phosphorsäureamidderivaten auf die Oberfläche von harnstoffbasierten Prills oder Granalien zu finden, das die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Beschreibung der Erfindung

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass zur Imprägnierung der Granalienoberfläche harnstoffhaltiger Düngemittel ein paraffinbasiertes Wachs eingesetzt wird. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass mit Hilfe eines paraffinbasierten Wachses eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Phosphorsäureamidderivate nicht nur einfach und gleichmäßig auf die Oberfläche harnstoffhaltiger Düngemittel aufgebracht werden können, sondern dass diese auch bei längerer Lagerung der Düngemittel unter praxisrelevanten Bedingungen eine überraschend gute Stabilität aufweisen und außerdem gegen Abrieb geschützt werden. So können sogar Düngemittel mit dem hydrolyseempfindlichen *N*-(n-Butyl)thiophosphorsäuretriamid (NBTPT) ohne Zusatz der in DE 10 2007 062 614 beschriebenen Stabilisierungsmittel (höhersiedende Amine) lange Zeit ohne nennenswerten Wirkstoffabbau gelagert werden. Unter optimalen Bedingungen sind sogar Lagerzeiten von bis zu einem Jahr kein Problem (vgl. NBTPT Beispiel 4). Aber auch in unklimatisierten Lagerhallen zeigen die erfindungsgemäßen Phosphorsäureamidderivate eine hervorragende Lagerstabilität auf harnstoffbasierten Düngemitteln.

In den erfindungsgemäßen Düngemittelzusammensetzungen weisen nicht nur die Wirkstoffe eine gute Lagerstabilität auf. Auch das harnstoffbasierte Düngemittel selbst bleibt unter praxisrelevanten klimatischen Bedingungen gut lagerfähig. Durch die erfindungsgemäße Formulierung wird das Düngemittel gegen den Einfluss von Luftfeuchtigkeit geschützt. Bei granulierten Düngemitteln bleibt die Granalienstruktur

intakt, die Granalien neigen nicht zum Verbacken und Verhärten, wodurch das Düngemittel rieselfähig bleibt.

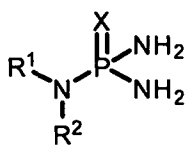
Als zur Formulierung besonders geeignetes erwies sich ein Formulierungsmittel, welches neben Wachsen aus n- und iso-Paraffinen auch pflanzliche Triglyceride enthält. Unter Paraffinen versteht man Alkane oder Gemische aus Alkanen mit 18-75 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Kettenlängen der Paraffine im Rahmen der Erfindung liegen im Bereich C_{18} bis C_{40}, besonders zwischen C_{20} und C_{32}. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht das Formulierungsmittel aus 25-35% n-Paraffinen, 40-55 % Isoparaffinen und 15-20% pflanzlichen Triglyceriden. Das eingesetzte Paraffinwachs ist kostengünstig verfügbar sowie toxikologisch unbedenklich und biologisch abbaubar. Als pflanzliche Triglyceride werden vorzugsweise Glyceride der Linol-, Linolen-, Öl-, Palmitin- und Stearin-Fettsäure eingesetzt.

Weiterhin überraschend war die Beobachtung, dass durch Zusatz von pflanzlichen Harzen oder deren Derivaten zum paraffinbasierten Wachs eine besonders gleichmäßige Bedeckung des harnstoffhaltigen Düngemittels mit Formulierungsmittel und Ureaseinhibitor erreicht werden kann, was die Lagereigenschaften positiv beeinflusst.

Als besonders vorteilhaft erwies sich dabei der Zusatz von Abietinsäurederivaten, die mit mehrwertigen Alkoholen verestert wurden, vorzugsweise Abietinsäure verestert mit Pentaerythrit. So kann bei einem Harnstoff/Ammoniumsulfat-Granulat durch Zusatz von veresterter Abietinsäure zum Konditionierungsmittel die Wasseraufnahme um mehr als die Hälfte reduziert werden (s. Beispiel 7).

Zur Formulierung können noch weitere, nichttoxische und physiologisch geeignete Hilfs- und Trägerstoffe, Emulgier- oder Dispergiermittel oder Streckmittel (ggf. jeweils in Kombination) eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Phosphorsäureamidderivate als Ureaseinhibitoren besitzen die allgemeine Formel (I):



(I)

in der :

X = Sauerstoff oder Schwefel;

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, jeweils substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl/Heterocycloalkyl, C_6-C_{10}-Aryl; C_5-C_{10}-Heteroaryl, $COOR^3$ mit $R^3 = R^1$, R^2 bedeuten.

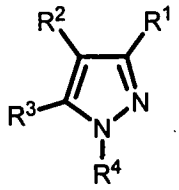
Außerdem können Salze, Tautomere, Polymorphe und Metallkomplexe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die ureaseinhibierende Wirkung haben, eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Ureaseinhibitoren Verbindungen der allgemeinen Struktur (I) mit X = O, R^1 = H und R^2 = 2-Nitrophenyl oder substituiertes 2-Nitrophenyl eingesetzt.

Zur weiteren Minimierung der Stickstoffverluste bietet sich der Einsatz von Nitrifikationsinhibitoren an, die den weiteren Abbau des Ammoniums zum leicht auswaschbaren Nitrat hemmen.

Der Nitrifikationsinhibitor ist unter einer oder mehreren der folgenden Verbindungen ausgewählt:

a) Pyrazol-Derivate der allgemeinen Formel (II), oder Salze oder Komplexverbindungen davon:



(II)

in der

R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_8-Alkyl, oder C_3-C_8-Cycloalkyl und R^4 = Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, CH_2NHCOR^5, $CH_2OC(O)R^5$, CH_2OR^5 mit R^5 = Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_6-C_{10}-Aryl bedeuten,

b) 1H-1,2,4-Triazole, oder deren Salze oder Komplexverbindungen,

c) Dicyandiamid.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Düngemittelzusammensetzung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass,

a) Prills oder Granalien eines harnstoffhaltigen Düngemittels mit einer Suspension aus dem aufgeschmolzenen paraffinbasierten Formulierungsmittel und einem Ureaseinhibitor imprägniert werden

oder

b) Prills oder Granalien eines harnstoffbasierten Düngemittels mit dem aufgeschmolzenen paraffinbasierten Formulierungsmittel und anschließend mit einem Ureaseinhibitor imprägniert werden,

und dass gegebenenfalls in einem vor- oder nachgelagerten Schritt eine weitere Schicht des paraffinbasierten Formulierungsmittels aufgetragen wird.

Das paraffinbasierte Formulierungsmittel wird bei 40-90 °C aufgeschmolzen und in einer Menge von 0,05-1%, vorzugsweise 0,1-0,5% und der Ureaseinhibitor in einer Menge von 0,01-1%, vorzugsweise 0,02-0,2%, bezogen auf das Gewicht des harnstoffhaltigen Düngemittels, eingesetzt.

Nach dem gleichen Verfahren kann gleichzeitig mit dem Ureaseinhibitor oder in einer separaten Schicht ein Nitrifikationsinhibitor aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Düngemittelzusammensetzungen können in Mischeinheiten, in Wirbelschichtapparaturen oder auf Förderbändern hergestellt werden. Eine abschließende Behandlung mit z. B. einem Antibackmittel oder weiteren Hilfsstoffen ist möglich.

Bis zur Ausbringung der erfindungsgemäßen Düngemittelzusammensetzung auf einer landwirtschaftlich genutzten Fläche sind die enthaltenen Ureaseinhibitoren über einen Zeitraum von mindestens drei Monaten lagerstabil.

Zu den harnstoffbasierten Düngemitteln im Sinne der Erfindung zählt zunächst der Harnstoff selbst, der geprillt, granuliert oder in irgendeiner anderen Form kompaktiert vorliegen kann. Neben Harnstoff können aber auch weitere Stickstoffdünger wie Ammoniumsulfat oder Ammoniumnitrat im harnstoffbasierten Düngemittel enthalten sein. Daneben zusätzliche Nährstoffe wie Phosphor oder Kalium sowie auch Wirk-

stoffe wie z. B. Nitrifikationsinhibitoren (z. B. Dicyandiamid, 1,2,4-Triazol, 3-Methylpyrazol) oder Pflanzenschutzmittel. Daneben kann das harnstoffbasierte Düngemittel auch Hilfsstoffe wie Haftvermittler, Antistaub- oder Antibackmittel enthalten.

Die vorliegende Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele ohne Beschränkung und somit lediglich zur Veranschaulichung erläutert werden.

Beispiele

In den folgenden Beispielen bedeuten:

NBTPT = *N*-(n-Butyl)thiophosphorsäuretriamid
2NPT = *N*-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid
4Me2NPT = *N*-(4-Methyl-2-nitrophenyl)phosphorsäuretriamid
iPrPDPC = Isopropyl(diaminophosphoryl)carbamat
3MPD = 3-Methypyrazolderivat
DCD = Dicyandimid
TZ = 1,2,4-Triazol

Beispiel 1

- Separate Applikation von Wachs und Wirkstoff auf die Oberfläche des Düngemittels

In einer Mischtrommel werden 15 kg granulierter Harnstoff auf 40-50 °C erwärmt und unter Mischen 38 g (0,25%) bei 80 °C aufgeschmolzenes Wachs in dünnem Strahl zugegeben. Nach 5 min wird der Ureaseinhibitor als Pulver aufgestäubt und die behandelten Granalien ohne weitere Erwärmung 30 min gemischt.

Beispiel 2

- Gleichzeitige Applikation von Wachs und Wirkstoff auf die Oberfläche des Düngemittels

In einer Mischtrommel werden 15 kg granulierter Harnstoff auf 40-50 °C erwärmt und unter Mischen 38 g (0,25%) bei 80 °C aufgeschmolzenes Wachs mit darin suspendiertem Ureaseinhibitor in dünnem Strahl zugegeben. Anschließend wird ohne weitere Erwärmung 30 min gemischt.

Beispiel 3

- Wirkstoffverteilung auf dem Düngemittel

Die gleichmäßige Verteilung des Ureaseinhibitors auf der Oberfläche der Düngemittelgranalien wurde mittels HPLC untersucht.

Basisdünger	*Wirkstoff*		*Wirkstoff-gehalt (gef.)*
20 kg Harnstoff, granuliert	0,2 %NBTPT	Messung 1: Messung 2: Messung 3: Messung 4:	0,184% 0,182% 0,184% 0,182%
60 kg Harnstoff, granuliert	0,05 2NPT	Messung 1: Messung 2: Messung 3: Messung 4:	0,047% 0,047% 0,052% 0,052%
75 kg Harnstoff, granuliert, mit DCD/TZ	0,075% 2NPT	Messung 1: Messung 2: Messung 3:	0,074% 0,078% 0,079%

Beispiel 4

- Verschlossene Lagerung (Raumtemperatur) von 1 kg nach Beispiel 1 hergestellten Harnstoffformulierungen mit folgenden Wirkstoffen

Basisdünger	*Startgehalt Wirkstoff*	*Wirkstoffabbau nach 3 Monaten*
Harnstoff granuliert	0,09% NBTPT	0%
Harnstoff granuliert	0,023% 2NPT	2%
Harnstoff granuliert	0,033% 2NPT	0%
Harnstoff granuliert	0,046% 2NPT	6%
Harnstoff granuliert	0,035% 2NPT 0,046% 3MPD	3% 0%
Harnstoff granuliert	0,023% 4Me2NPT	2%
Harnstoff granuliert	0,036% 4Me2NPT	3%
Harnstoff granuliert	0,046% 4Me2NPT	0%
Harnstoff granuliert	0,092% iPrDPC	8%
Harnstoff granuliert, mit DCD/TZ	0,035% 2NPT	0%

Harnstoff granuliert, mit DCD/TZ	0,046% 4Me2NPT	0%

Beispiel 5

- Offene Lagerung (unklimatisierter Lagerraum mit wechselnder Temperatur/Luftfeuchte) von 5 kg nach Beispiel 1 und 2 hergestellten Harnstoffformulierungen

Basisdünger	*Startgehalt Wirkstoff*	*Wirkstoffabbau nach 3 Monaten*
Harnstoff granuliert	0,046% 2NPT	5%
Harnstoff granuliert	0,046% 2NPT	8%

Beispiel 6

- Offene Lagerung (unklimatisierte Lagerhalle mit wechselnder Temperatur/Luftfeuchte) von 350 t einer nach Beispiel 2 hergestellten Harnstoffformulierung

Basisdünger: Harnstoffgranulat
Wirkstoff: 0,03% *N*-(2-Nitrophenyl)phosphorsäuretriamid (2NPT)

	Wirkstoffgehalt 2NPT		
	nach 3 Mon.	*nach 7 Mon.*	*nach 8 Mon.*
Abbau in 20 cm Tiefe	7%	23%	
Abbau in 50 cm Tiefe	10%	13%	
Abbau in 80 cm Tiefe	7%	10%	
Abbau in 2 m Tiefe	0%	0%	0%

Beispiel 7

Die hydrophobierende Wirkung des erfindungsgemäßen Konditionierungsmittels auf einem Harnstoff-Ammoniumsulfatgranulat (50 % Harnstoff/50 % Ammoniumsulfat) wurde in einem Wasseraufnahmetest bei definierter Temperatur und Luftfeuchte nachgewiesen.

Dazu wurden in einer Doppelbestimmung je 50 g der mit 0,3 % Konditionierungsmittel hydrophobierten Granalien in kleine Kristallisierschalen eingewogen und im Klimaschrank gelagert und die Wasseraufnahme gravimetrisch bestimmt.

Wasseraufnahme nach 24 h bei 25 °C und 80 % Luftfeuchte

Konditionierungsmittel	*Massezuwachs (Wasseraufnahme)*
unkonditioniert	32,8%
Gemisch aus n-/iso Paraffinen und Triglycerid	5,4%
Gemisch aus n-/ iso Paraffinen; Triglycerid und veresterter Abietinsäure	2,2%

Wasseraufnahme nach 2 Wochen bei 25 °C und 60 % Luftfeuchte

Konditionierungsmittel	*Massezuwachs (Wasseraufnahme)*
unkonditioniert	27,2%
Gemisch aus n-/iso Paraffinen	15,2%
Gemisch aus n-/ iso Paraffinen und Triglycerid	3,6%
Gemisch aus n-/ iso Paraffinen; Triglycerid und veresterter Abietinsäure	2,5%

Patentansprüche

1. Düngemittelzusammensetzung, enthaltend ein harnstoffhaltiges Düngemittel, mindestens ein Phosphorsäureamidderivat als Ureaseinhibitor und ein paraffinbasiertes Formulierungsmittel.

2. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Formulierungsmittel paraffinbasierte Wachse und pflanzliche Triglyceride umfasst.

3. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die paraffinbasierten Wachse 25-35 % n-Paraffine und 40-55 % iso-Paraffine enthalten und die Kohlenstoffanzahl der Paraffine zwischen C_{18} und C_{40}, vorzugsweise zwischen C_{20} und C_{32} liegt.

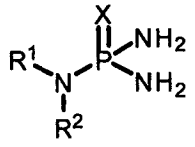
4. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei als pflanzliches Triglycerid Glyceride der Linol-, Linolen-, Öl-, Palmitin- und Stearin-Fettsäure in einem Gehalt von 15-20% eingesetzt werden.

5. Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Formulierungsmittel noch 1-5 % pflanzliche Harze oder deren Bestandteile und Derivate enthält.

6. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei das pflanzliche Harz Abietinsäure, deren Isomere sowie deren Derivate umfasst.

7. Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 5 und 6, wobei Abietinsäure verestert mit Pentaerythrit eingesetzt wird.

8. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Ureaseinhibitor eine Verbindung der allgemeinen Struktur (I) ist



(I)

,

in der :

X = Sauerstoff oder Schwefel;

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, jeweils substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl/Heterocycloalkyl, C_6-C_{10}-Aryl, C_5-C_{10}-Heteroaryl, $COOR^3$ mit $R^3 = R^1$, R^2 bedeuten,

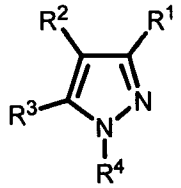
sowie Salze, Tautomere, Polymorphe und Metallkomplexe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die ureaseinhibierende Wirkung haben.

9. Düngemittelzusammensetzung mit einem Ureaseinhibitor entsprechend Anspruch 8, wobei in der allgemeinen Struktur (I) X = O, R^1 = H und R^2 = 2-Nitrophenyl oder substituiertes 2-Nitrophenyl bedeuten.

10. Düngemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass als weiterer Wirkstoff mindestens ein Nitrifikationsinhibitor in einer zur Nitrifikationsinhibition wirksamen Menge enthalten ist.

11. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Nitrifikationsinhibitor unter einer oder mehreren der folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

a) Pyrazol-Derivate der allgemeinen Formel (II), oder Salze oder Komplexverbindungen davon:



(II)

in der

R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_8-Alkyl, oder C_3-C_8-Cycloalkyl und R^4 = Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, CH_2NHCOR^5, $CH_2OC(O)R^5$, CH_2OR^5 mit R^5 = Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_6-C_{10}-Aryl bedeuten

b) 1H-1,2,4-Triazole, oder deren Salze oder Komplexverbindungen,

c) Dicyandiamid.

12. Verfahren zur Herstellung der Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

a) Prills oder Granalien eines harnstoffbasierten Düngemittels mit einer Suspension aus dem aufgeschmolzenen paraffinbasierten Formulierungsmittel entsprechend den Ansprüchen 2-7 und einem Ureaseinhibitor entsprechend den Ansprüchen 8 oder 9 imprägniert werden

oder

b) Prills oder Granalien eines harnstoffbasierten Düngemittels mit dem aufgeschmolzenen paraffinbasierten Formulierungsmittel entsprechend den Ansprüchen 2-7 und anschließend mit einem Ureaseinhibitor entsprechend den Ansprüchen 8 oder 9 imprägniert werden

und das gegebenenfalls in einem vor- oder nachgelagerten Schritt eine weitere Schicht des paraffinbasierten Formulierungsmittels aufgetragen wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12 dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung in Mischeinheiten, in Wirbelschichtapparaturen oder auf Förderbändern durchgeführt wird.

14. Verfahren zur Herstellung der Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 12 und 13 dadurch gekennzeichnet, dass das aufgeschmolzene paraffinbasierte Formulierungsmittel eine Temperatur von 40-90 °C aufweist und in einer Menge von 0,05-1 %, vorzugsweise 0,1-0,5 %, bezogen auf das Gewicht des harnstoffbasierten Düngemittels, eingesetzt wird und der Ureaseinhibitor nach den Ansprüchen 8 oder 9 in einer Menge von 0,01-1 %, vorzugsweise 0,02-0,2 %.

15. Verfahren zur Herstellung der Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 12 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass zusammen mit dem Ureaseinhibitor oder in einer separaten Schicht ein Nitrifikationsinhibitor entsprechend den Ansprüchen 10 oder 11 aufgebracht oder bereits in die Schmelze des harnstoffhaltigen Düngemittels vor dem Formgebungsprozess zugesetzt wird.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am 19 November 2010 (19.11.2010)

1. Düngemittelzusammensetzung, enthaltend ein harnstoffhaltiges Düngemittel, mindestens ein Phosphorsäureamidderivat als Ureaseinhibitor und ein Formulierungsmittel, das paraffinbasierte Wachse und pflanzliche Triglyceride umfasst.

2. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die paraffinbasierten Wachse 25-35 % n-Paraffine und 40-55 % iso-Paraffine enthalten und die Kohlenstoffanzahl der Paraffine zwischen C_{18} und C_{40}, vorzugsweise zwischen C_{20} und C_{32} liegt.

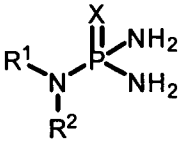
3. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 2, wobei als pflanzliches Triglycerid Glyceride der Linol-, Linolen-, Öl-, Palmitin- und Stearin-Fettsäure in einem Gehalt von 15-20% eingesetzt werden.

4. Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Formulierungsmittel noch 1-5 % pflanzliche Harze oder deren Bestandteile und Derivate enthält.

5. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das pflanzliche Harz Abietinsäure, deren Isomere sowie deren Derivate umfasst.

6. Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 4 und 5, wobei Abietinsäure verestert mit Pentaerythrit eingesetzt wird.

7. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der Ureaseinhibitor eine Verbindung der allgemeinen Struktur (I) ist



(I)

in der :

X = Sauerstoff oder Schwefel;

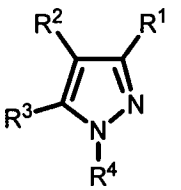
R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, jeweils substituiertes oder unsubstituiertes C_1-C_8-Alkyl, C_3-C_8-Cycloalkyl/Heterocycloalkyl, C_6-C_{10}-Aryl, C_5-C_{10}-Heteroaryl, $COOR^3$ mit $R^3 = R^1$, R^2 bedeuten,
sowie Salze, Tautomere, Polymorphe und Metallkomplexe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die ureaseinhibierende Wirkung haben.

8. Düngemittelzusammensetzung mit einem Ureaseinhibitor entsprechend Anspruch 7, wobei in der allgemeinen Struktur (I) X = O, R^1 = H und R^2 = 2-Nitrophenyl oder substituiertes 2-Nitrophenyl bedeuten.

9. Düngemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, dass als weiterer Wirkstoff mindestens ein Nitrifikationsinhibitor in einer zur Nitrifikationsinhibition wirksamen Menge enthalten ist.

10. Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Nitrifikationsinhibitor unter einer oder mehreren der folgenden Verbindungen ausgewählt ist:

a) Pyrazol-Derivate der allgemeinen Formel (II), oder Salze oder Komplexverbindungen davon:



(II)

in der
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, C_1-C_8-Alkyl, oder C_3-C_8-Cycloalkyl und R^4 = Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, CH_2NHCOR^5, $CH_2OC(O)R^5$, CH_2OR^5 mit R^5 = Wasserstoff, C_1-C_8-Alkyl, C_6-C_{10}-Aryl
bedeuten

b) 1H-1,2,4-Triazole, oder deren Salze oder Komplexverbindungen,

c) Dicyandiamid.

11. Verfahren zur Herstellung der Düngemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

a) Prills oder Granalien eines harnstoffbasierten Düngemittels mit einer Suspension aus dem aufgeschmolzenen paraffinbasierten Formulierungsmittel entsprechend den Ansprüchen 1-6 und einem Ureaseinhibitor entsprechend den Ansprüchen 7 oder 8 imprägniert werden

oder

b) Prills oder Granalien eines harnstoffbasierten Düngemittels mit dem aufgeschmolzenen paraffinbasierten Formulierungsmittel entsprechend den Ansprüchen 1-6 und anschließend mit einem Ureaseinhibitor entsprechend den Ansprüchen 7 oder 8 imprägniert werden und das gegebenenfalls in einem vor- oder nachgelagerten Schritt eine weitere Schicht des paraffinbasierten Formulierungsmittels aufgetragen wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11 dadurch gekennzeichnet, dass die Formulierung in Mischeinheiten, in Wirbelschichtapparaturen oder auf Förderbändern durchgeführt wird.

13. Verfahren zur Herstellung der Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 11 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass das aufgeschmolzene paraffinbasierte Formulierungsmittel eine Temperatur von 40-90 °C aufweist und in einer Menge von 0,05-1 %, vorzugsweise 0,1-0,5 %, bezogen auf das Gewicht des harnstoffbasierten Düngemittels, eingesetzt wird und der Ureaseinhibitor nach den Ansprüchen 7 oder 8 in einer Menge von 0,01-1 %, vorzugsweise 0,02-0,2 %.

14. Verfahren zur Herstellung der Düngemittelzusammensetzung nach den Ansprüchen 11 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass zusammen mit dem Ureaseinhibitor oder in einer separaten Schicht ein Nitrifikationsinhibitor entsprechend den Ansprüchen 9 oder 10 aufgebracht oder bereits in die Schmelze des harnstoffhaltigen Düngemittels vor dem Formgebungsprozess zugesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/004364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C05G3/08 C05G3/00
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)
C05G

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)
EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5 256 181 A (MANALASTAS PACIFICO V [US] ET AL) 26 October 1993 (1993-10-26) column 13, line 53 - line 59 figure 1	1,8, 10-12 2-7
A	WO 00/58317 A1 (PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]; MICHEL HANS JUERGEN [DE]; NICLAS HANS JOAC) 5 October 2000 (2000-10-05) claims	1-15
A	DE 103 42 551 A1 (PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]) 7 April 2005 (2005-04-07) last sentence, paragraph 18 last sentence, paragraph 26 paragraph [0046]; example 6	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 September 2010	07/10/2010

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Rodriguez Fontao, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/004364

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 164 640 A (H R H SDN BHD HIGHLANDS RESEAR) 26 March 1986 (1986-03-26)	2-4
A	page 1, line 56 - page 2, line 4 page 4, line 5 - line 9 page 5, line 25 - line 35	5-15
Y	WO 2007/016788 A1 (AGRIUM INC [CA]; XING BAOZHONG [CA]; CARSTENS LESLIE L [CA]; WYNNYK NI) 15 February 2007 (2007-02-15)	2-4
A	claims 1,4,6 page 10, line 4 - line 12	5-15
Y	US 3 252 786 A (BOZZELLI ANDREW J ET AL) 24 May 1966 (1966-05-24) claim 1 column 5, line 46 - line 52 column 11, line 52 - line 55	5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2010/004364

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5256181 A	26-10-1993	CA 2106780 A1	29-09-1992
		EP 0576469 A1	05-01-1994
		NO 933439 A	26-11-1993
		WO 9217423 A1	15-10-1992
WO 0058317 A1	05-10-2000	AT 239740 T	15-05-2003
		AU 4290200 A	16-10-2000
		DE 10014532 A1	26-10-2000
		EP 1163245 A1	19-12-2001
		ES 2198304 T3	01-02-2004
DE 10342551 A1	07-04-2005	EP 1663910 A1	07-06-2006
		WO 2005033046 A1	14-04-2005
GB 2164640 A	26-03-1986	NONE	
WO 2007016788 A1	15-02-2007	CA 2618592 A1	15-02-2007
		CN 101282919 A	08-10-2008
		EP 1937612 A1	02-07-2008
		JP 2009504546 T	05-02-2009
US 3252786 A	24-05-1966	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/004364

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C05G3/08 C05G3/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C05G

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, BIOSIS, COMPENDEX, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 5 256 181 A (MANALASTAS PACIFICO V [US] ET AL) 26. Oktober 1993 (1993-10-26) Spalte 13, Zeile 53 - Zeile 59 Abbildung 1	1,8, 10-12 2-7
A	WO 00/58317 A1 (PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]; MICHEL HANS JUERGEN [DE]; NICLAS HANS JOAC) 5. Oktober 2000 (2000-10-05) Ansprüche	1-15
A	DE 103 42 551 A1 (PIESTERITZ STICKSTOFF [DE]) 7. April 2005 (2005-04-07) letzte Satz, Absatz 18 letzte Satz, Absatz 26 Absatz [0046]; Beispiel 6	1-15

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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
"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 anderen 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. September 2010	07/10/2010

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/004364

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 2 164 640 A (H R H SDN BHD HIGHLANDS RESEAR) 26. März 1986 (1986-03-26)	2-4
A	Seite 1, Zeile 56 - Seite 2, Zeile 4 Seite 4, Zeile 5 - Zeile 9 Seite 5, Zeile 25 - Zeile 35	5-15
Y	WO 2007/016788 A1 (AGRIUM INC [CA]; XING BAOZHONG [CA]; CARSTENS LESLIE L [CA]; WYNNYK NI) 15. Februar 2007 (2007-02-15)	2-4
A	Ansprüche 1,4,6 Seite 10, Zeile 4 - Zeile 12	5-15
Y	US 3 252 786 A (BOZZELLI ANDREW J ET AL) 24. Mai 1966 (1966-05-24) Anspruch 1 Spalte 5, Zeile 46 - Zeile 52 Spalte 11, Zeile 52 - Zeile 55	5-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/004364

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5256181 A	26-10-1993	CA 2106780 A1	29-09-1992
		EP 0576469 A1	05-01-1994
		NO 933439 A	26-11-1993
		WO 9217423 A1	15-10-1992
WO 0058317 A1	05-10-2000	AT 239740 T	15-05-2003
		AU 4290200 A	16-10-2000
		DE 10014532 A1	26-10-2000
		EP 1163245 A1	19-12-2001
		ES 2198304 T3	01-02-2004
DE 10342551 A1	07-04-2005	EP 1663910 A1	07-06-2006
		WO 2005033046 A1	14-04-2005
GB 2164640 A	26-03-1986	KEINE	
WO 2007016788 A1	15-02-2007	CA 2618592 A1	15-02-2007
		CN 101282919 A	08-10-2008
		EP 1937612 A1	02-07-2008
		JP 2009504546 T	05-02-2009
US 3252786 A	24-05-1966	KEINE	