

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1008820

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1008820

⑤1 Int.Cl.⁸
C05D9/00, C01B17/98

②2 Ingediend: 06.04.98

④1 Ingeschreven:
07.10.99

④7 Dagtekening:
07.10.99

④5 Uitgegeven:
01.12.99 I.E. 99/12

⑦3 Octrooihouder(s):
Holland Chemical International N.V. te
Amsterdam Zuidoost.

⑦2 Uitvinder(s):
Hugo Harmannus Bolhuis te Santafe de Bogota
(CO)

⑦4 Gemachtigde:
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

⑤4 Mengsel geschikt als kunstmest.

⑤7 Een mengsel geschikt als kunstmest dat elementen stikstof, fosfor, kalium, calcium, magnesium en zwavel bevat, waarbij de elementen in hoge concentratie aanwezig zijn. Het mengsel bevat de zwavel als een polythionzuurverbinding met algemene formule $H_2S_nO_6$ of een zout ervan. Voorts is de zwavel aanwezig als een ammonium-, natrium-, kalium-, calcium- of magnesiumzout.

NL C 1008820

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

Mengsel geschikt als kunstmest

De uitvinding heeft betrekking op een mengsel dat geschikt is als kunstmest, welk mengsel de elementen stikstof, fosfor, kalium, calcium, magnesium en zwavel bevat, waarbij de elementen in hoge concentratie aanwezig zijn.

5 Zwavel is één van de vele elementen die essentieel zijn voor plantengroei. Evenals stikstof, fosfor, kalium, calcium en magnesium, is zwavel een macrovoedingsstof en deze moet in relatief grote hoeveelheden aanwezig zijn voor goede gewasgroei.

10 Gedurende de laatste jaren is de interesse in zwavel als een plantvoedingsstof aanzienlijk toegenomen, gedeeltelijk omdat vermeldingen van zwaveltekort over de gehele wereld steeds vaker voorkomen.

 De belangrijkste redenen voor het vaker voorkomen
15 van zwaveltekorten zijn:

 1. Toegenomen gebruik van nagenoeg zwavelvrije kunstmestsoorten met hoge analyse.

 2. Toegenomen gewasopbrengsten, die het onttrekken van plantvoedingsstoffen waaronder zwavel uit de grond doen
20 toenemen.

 3. Vermindering van brandstoffen met hoog zwavelgehalte en grotere nadruk op beheersing van luchtverontreiniging, waardoor deze atmosferische bron van de plantvoedingsstof zwavel wordt verminderd.

25 4. Verminderd gebruik van zwavel als fungicide en insecticide.

 Er zijn talrijke materialen beschikbaar, die als bronnen van de plantvoedingsstof zwavel kunnen worden gebruikt, waarbij de grote meerderheid bestaat uit zwavelzouten, ofschoon zwavel zelf als element natuurlijk de meest
30 geconcentreerde zwaveldrager is, in die mate, dat zwavel hetzij als een toevoeging aan kunstmest kan worden gebruikt, hetzij direct afzonderlijk kan worden toegepast.

 Gedurende het laatste decennium is de behoefte aan
35 heldere vloeibare geconcentreerde kunstmest in significante mate toegenomen, ten gevolge van het toenemende gebruik van

zogenaamde fertigatiesystemen voor sterk uiteenlopende gewassen. Vloeibare kunstmestsoorten worden gedefinieerd als materialen die één of meer plantvoedingsstoffen bevatten en die in vloeibare vorm in de bodem worden aangebracht.

5 Fertigatie is het aanbrengen van plantvoedingsstoffen in irrigatiewater. Fertigatie levert de mogelijkheid om de voedingsstoffen op de vereisten van de plant af te stemmen hetgeen de kunstmesteffectiviteit verhoogt, en hetgeen zich vertaalt in een betere kwaliteit, grotere produktie en uni-
10 formiteit van gewas.

Deze feiten, samen met het stijgende bewijs dat zwaveltekorten zelf op steeds grotere schaal voorkomen, hebben geleid tot een erkenning van de behoefte aan het ontwikkelen van de technologie en het optimaliseren van de efficiëntie
15 van het opnemen van de plantvoedingsstof zwavel in vloeibare kunstmestsoorten. De oplosbare zwavelverbindingen die de voorkeur verdienen, welke op de meest gebruikelijke wijze in vloeibare kunstmestsoorten worden gebruikt, zijn de zwavelzuurzouten; ofschoon zwavel als element duidelijk de meest
20 geconcentreerde en minst dure vorm van zwavel is, is het onoplosbaar in alle vloeibare kunstmestsoorten.

Gedurende de laatste paar jaar zijn technieken ontwikkeld voor het bereiden van stabiele suspensies van zwavel als element in fluïda, waaronder heldere oplossingen; dergelijke suspensies in heldere vloeibare kunstmestmengsels kunnen echter niet op succesvolle wijze door een reguliere
25 vloeistofaanbrengingsuitrusting worden aangebracht, vanwege de mogelijkheid van blokkering van de druppel- of sproeisystemen.

30 Verder zal fertigatie normaliter kunstmestsamenstellingen vereisen met de juiste verhouding tussen de diverse plantvoedingsstoffen, waaronder zwavel. In dat geval moet de zwaveldrager fysiek en chemisch verenigbaar zijn met andere bestanddelen en dient het zwavelgehalte ervan aan de bodem af
35 te geven in de vorm die direct beschikbaar is voor planten.

Het is alom bekend dat fosfor en calcium niet zonder beperking kunnen worden vermengd; zij vormen onoplosbare neerslagen bij een te hoge pH, bovendien kunnen calcium en zwavel in de vorm van sulfaat niet worden gemengd bij enige

praktische concentratie, zonder de vorming van onoplosbaar calciumfosfaat.

Gedurende de laatste paar jaren zijn thiozwavelzuurzouten zoals ammonium- en kaliumthiosulfaten een bruikbare
 5 bron van zwavel voor gebruik in vloeibare kunstmestsoorten geworden, vanwege de oplosbaarheid en verenigbaarheid ervan met de meeste kationen, waaronder calcium. Bepaalde voorzorgsmaatregelen dienen echter in acht te worden genomen wanneer thiosulfaten worden gebruikt. Vloeibare kunstmestsoorten
 10 die zowel calcium als fosfor bevatten zullen zure oplossingen vereisen om de vorming van onoplosbaar calciumfosfaat te voorkomen, een omstandigheid waaronder thiosulfaten zullen ontbinden en zwavel als element zal worden afgescheiden.

Om die reden kunnen huidige in de handel verkrijgbare
 15 re geconcentreerde vloeibare kunstmestsoorten niet al de zes belangrijkste plantvoedingsstoffen in een enkel concentraat combineren. Als gevolg hiervan dienen in fertigatiesystemen normaliter twee gescheiden geconcentreerde standaardoplossingen te worden bereid om de vorming van onoplosbare neerslagen
 20 te voorkomen, welke standaardoplossingen slechts in de uiteindelijke eindoplossing kunnen worden vermengd, zoals het wordt opgenomen door de planten. Een dergelijk systeem zal twee stel opslagtanks, pompen en injectieleidingen vereisen en dit zal mogelijke neerslagen nog steeds niet uitsluiten
 25 ten gevolge van het feit dat aan het uiteinde van de druppeltoevoerleidingen het oplosbaarheidsprodukt wordt overschreden als gevolg van verdamping.

De onderhavige uitvinding heeft als doel deze nadelen te vermijden. Dit doel wordt volgens de onderhavige uit-
 30 vinding bereikt doordat het mengsel de zwavel bevat in de vorm van een polythionzuurverbinding met algemene formule $H_2S_nO_6$ of een zout ervan.

Hiermee wordt een kunstmestmengsel verschaft dat al de zes belangrijkste plantvoedingsstoffen stikstof, fosfor,
 35 kalium, calcium, magnesium en zwavel bevat. De polythionzuren combineren alle vereiste fysische en chemische eigenschappen, die deze zeer geschikt maken als de plantvoedingsstof zwavel in vloeibare kunstmestsoorten.

Het mengsel volgens de uitvinding bezit een uitstekende verenigbaarheid, dat wil zeggen oplosbaarheid, in combinatie met aardalkalimetalen alsmede goede stabiliteit onder zure omstandigheden.

5 Polythionzuren zijn, evenals de oxyzuren van zwavel, alle dibasische sterke zuren, die worden omvat door de algemene formule $H_2S_nO_6$, waarbij n de achtereenvolgende waarden 2, 3, 4, 5 en 6 aanneemt, ofschoon recent onderzoek heeft aangetoond dat n waarden van wel 80 kan aannemen in verschei-
10 dene zwavelsolen.

De polythionzuren zijn relatief stabiel in waterige oplossingen die zijn bereid door aanzuren van de oplossingen van de zouten ervan. Normale zouten van alle zuren waarbij $n = 3 - 6$ zijn goed gekarakteriseerd en stabiel en verschei-
15 dene werkwijzen voor het bereiden ervan zijn beschikbaar.

Dithionzuur, $H_2S_2O_6$, is, ofschoon vaak geassocieerd met polythionzuren, niet echt ermee verwant. Normale zouten van het zuur zijn tamelijk stabiel bij kamertemperatuur en zijn ook goed gekarakteriseerd. Zij worden normaliter bereid
20 door oxydatie van het overeenkomstige metaalsulfiet of waterstofsulfiet of zwaveldioxide. Voor de overblijvende polythionzuren, met name trithion-, tetrathion-, pentathion- en hexathionzuur zijn verscheidene werkwijzen voor het bereiden van de zouten ervan beschikbaar, welke normaliter een speci-
25 fieke reactie met zich meebrengen.

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm is de zwavel aanwezig als een zout van tetrathionzuur ($H_2S_4O_6$).

De stabiliteit van de polythionzuren in waterige oplossingen neemt toe met lagere pH-waarden en hoger zwavel-
30 gehalte, maar in het algemeen is tetrathionzuur het meest stabiel van de polythionaten, gevolgd door pentathion-, tri-
thion- en hexathionzuur.

Aldus zal bijvoorbeeld een vloeibare geconcentreerde kunstmest die is samengesteld uit de zes belangrijkste plant-
35 voedingsstoffen N - P - K - Ca - Mg en S, onder gebruikmaking van een polythionzuur of zouten ervan als de zwaveldrager, een stabiele en heldere oplossing blijven bij een breed pH-bereik en gedurende een langere tijdsspanne. Binnen dit bereik verdient het de voorkeur dat de geconcentreerde oplos-

sing wordt gehandhaafd bij een pH van 6 of lager en met bijzondere voorkeur bij een pH van 1 tot 3, in zekere mate ook afhankelijk van het calcium- en fosforgehalte van het kunstmestconcentraat. Zuren zoals zwavelzuur, salpeterzuur en fosforzuur kunnen in dit opzicht bruikbaar zijn. Melding kan ook worden gemaakt van ureumfosfaat en zoutzuur als geschikte zuren om de pH-waarde binnen het voorkeursbereik te houden.

De voorkeur voor gebruik in de praktijk van de onderhavige uitvinding verdienen dithion-, trithion-, tetrathion-, pentathion- en hexathionzuren of zouten ervan, de meeste voorkeur verdient tetrathionzuur of de zouten ervan, welke het meest stabiel en het gemakkelijkst te bereiden is van de polythionzuren.

Volgens een andere voorkeursuitvoeringsvorm is de zwavel aanwezig als een ammonium-, natrium-, kalium-, calcium- of magnesiumzout.

Het type polythionzuur is niet cruciaal en kan sterk uiteenlopen, de kationtypen die de voorkeur verdienen zijn echter Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} , welke geschikte kationen zijn voor gebruik in plantvoedingsstofoplossingen.

Volgens nog een andere voorkeursuitvoeringsvorm is de zwavel aanwezig als kaliumtetrathionaat.

Alkalimetaalzouten verdienen de meeste voorkeur voor de praktijk van de onderhavige uitvinding, maar de bijzondere voorkeur verdient het kaliumzout.

Volgens een ander kenmerk volgens de onderhavige uitvinding bevat het mengsel extra plant-microvoedingsstoffen, te weten mangaan, zink, koper, ijzer, boor of molybdeen en een mengsel ervan.

De uitvinding heeft ook betrekking op een mengsel, waarbij het mengsel de elementen uit conclusies 1, 2, 3, 4 en/of 5 bevat, waarbij het mengsel in de vorm van een vast, 100% in water oplosbaar concentraat is.

Wanneer het mengsel in de vorm van een concentraat is levert dit een aanzienlijke besparing in transport- en opslagkosten.

Eventueel kan het droge concentraat zelfs als zodanig, dus zonder eerst oplossen in bijvoorbeeld water, over de

te bemesten grond worden gestrooid; aldus zal het concentraat in situ in bijvoorbeeld regen- of sproeiwater oplossen.

De uitvinding wordt nader toegelicht door verwijzing naar de volgende, niet beperkende voorbeelden.

5

VOORBEELD 1

Een geconcentreerde vloeibare kunstmestsamenstelling werd bereid, gebaseerd op de volgende uitgangsmaterialen:

10	H_3PO_4	(85%)	44,0 g
	NH_4NO_3	(60%)	73,8 g
	KOH	(90%)	20,4 g
	KNO_3	(98%)	117,0 g
	$Mg(NO_3)_2$	(32%)	110,0 g
15	$Ca(NO_3)_2$	(50%)	247,0 g
	$K_2S_4O_6$	(98%)	17,8 g
	Aangevuld tot 1 liter met water.		

De bestanddelen werden samengemengd onder oplevering van een vloeibaar kunstmestconcentraat met de volgende samenstelling in termen van plantvoedingsstoffen:

	N-totaal	58,80 g/l
	N- NH_4	7,10 g/l
25	N- NO_3	51,70 g/l
	P	11,72 g/l
	K	60,00 g/l
	Ca	30,00 g/l
	Mg	6,60 g/l
30	S	7,50 g/l

De geconcentreerde oplossing die een pH van 2,2 had werd gefiltreerd en vervolgens gedurende een periode van 90 dagen bij omgevingstemperatuur opgeslagen, waarna werd waargenomen dat de oplossing transparant bleef met slechts een kleine verlaging van de pH tot 2,05.

Analyse van vers bereide vloeibare kunstmest vergeleken met dezelfde oplossing na 90 dagen opslag onder gebruikmaking van een papierchromatografiewerkwijze, toonde dat

slechts een klein gedeelte van het tetrathionzuur was omgezet in tri- en pentathionzuur, volgens een alom bekende reactie:
 $2 \text{S}_4\text{O}_6^{2+} \rightarrow \text{S}_3\text{O}_6^{2-} + \text{S}_5\text{O}_6^{2-}$.

5 VOORBEELD 2

De geconcentreerde vloeibare kunstmest zoals beschreven in voorbeeld 1, werd verdund tot een concentratie van 3,33 ml per liter water, onder oplevering van een plantvoedingsstofoplossing, die vervolgens werd gebruikt in groei-
 10 tests en werd aangeduid als oplossing A.

De alkaliniteit van het verdunningswater, dat wil zeggen irrigatiewater, was 0,5 mmol CaCO_3 en de pH van de verkregen eindoplossing was 5,5. Twee bijkomstige verdunde controle-oplossingen werden ook bereid, met dezelfde concen-
 15 tratie plantvoedingsstoffen, echter één van de oplossingen werd vrij van zwavel gemaakt, aangegeven als oplossing B, en de andere bevatte zwavel in de vorm van sulfaat, welke oplossing werd aangeduid als oplossing C. De samenstelling, in termen van plantvoedingsstoffen, van elke oplossing, uitge-
 20 drukt in delen per miljoen, is getoond in tabel 1.

TABEL 1

Plantvoedingsstofoplossingen
 Concentratie plantvoedingsstoffen
 (delen per miljoen)

30	Plant voedings- stof	Oplossing A	Oplossing B	Oplossing C
	N-totaal	196	196	196
	N-NH ₄	25	23	33
	N-NO ₃	171	173	163
35	P	39	39	39
	K	200	200	200
	Ca	100	100	100
	Mg	22	22	22
	S	25	0	25
40		(tetrathionaat)		(sulfaat)
	pH	5,5	5,5	5,5
45	Elektro- geleid- baarheid	1,6 mS/cm	1,4 mS/cm	1,7 mS/cm

Aan alle 3 verdunde kunstmestoplossingen werden ook de volgende microvoedingsstoffen toegevoegd: Mn 0,54 dpm, Zn 0,23 dpm, Cu 0,05 dpm, Fe 0,50 dpm (alle in de vorm van nitraten), B 0,3 dpm (als boorzuur) en Mo 0,05 dpm (als ammoniummolybdaat).

Elke oplossing werd vervolgens gebruikt in een groeitest van een relatief veel zwavel vragende plant, witte waterkers (*Nasturtium officinale* N.O. Cruciferae), de bladeren van deze plant bevatten een scherpe sulfostikstofhoudende olie.

De zaden liet men ontkiemen, welke zaden waren opgenomen in een inert polyurethaanschuimagglomeraat, dat men de voedingsstofoplossing had laten absorberen (zoals getoond in fig. 1).

De groeittests werden uitgevoerd onder gebruikmaking van oplossingen A, B en C, waarbij oplossing A was bereid uit een vers bereid concentraat, alsmede uit een concentraat dat 90 dagen was opgeslagen (aangeduid als respectievelijk oplossing A1 en A2).

Ca. 45 dagen na ontkiemen van de zaden werd gekweekt plantmateriaal geoogst en geanalyseerd op de volgende plantvoedingsstoffen: N, P, K, Ca, Mg en S alsmede de bijkomstige microvoedingsstoffen.

De analyseresultaten zijn getoond in tabel 2.

De resultaten tonen duidelijk de doelmatigheid van het polythionaat anion dat door de plantenwortels moet worden geassimileerd en in de plant in sulfaat moet worden omgezet.

TABEL 2

Bladanalyse van witte waterkers dat in voedingsstofoplossingen zoals getoond in tabel 1 was gegroeid

Oplossing	Elementen (%)											
	N	P	K	Ca	Mg	S*	Mn	Zn	Cu	Fe	B	Mo
A 1	4,6	0,80	5,20	2,20	0,25	0,48	0,0158	0,0040	0,0012	0,0130	0,0037	0,0004
A 2	4,7	0,72	5,40	2,00	0,28	0,44	0,0178	0,0032	0,0016	0,0150	0,0046	0,0006
B	4,6	0,77	5,50	2,00	0,24	0,0032	0,0136	0,0052	0,0010	0,0180	0,0032	0,0006
C	4,8	0,74	5,20	2,30	0,22	0,44	0,0166	0,0044	0,0018	0,0155	0,0050	0,0006

* geanalyseerd als SO_4^{2-}

VOORBEELD 3

Een kunstmestconcentraat, zoals beschreven in voorbeeld 1, werd bereid met een 5 keer hoger zwavelgehalte, om een mogelijke toxiciteitsgrens vast te stellen. Het concentraat werd gebaseerd op de volgende uitgangsmaterialen:

	H_3PO_4	(85%)	44,0 g
	NH_4NO_3	(60%)	105,4 g
	KOH	(90%)	20,4 g
10	KNO_3	(98%)	67,2 g
	$Mg(NO_3)_2$	(32%)	110,0 g
	$Ca(NO_3)_2$	(50%)	247,0 g
	$K_2S_4O_6$	(98%)	89,0 g
	Aangevuld tot 1 liter met water.		

15

De bestanddelen werden op dezelfde wijze als beschreven in voorbeeld 1 samengemengd en vervolgens verdund tot een concentratie van 3,33 ml per liter water, onder oplevering van een verdunde plantvoedingsstofoplossing met een pH van 5,4 (oplossing A). Een bijkomstige verdunde oplossing van dezelfde samenstelling, maar welke sulfaat als zwavel bevatte, werd ook bereid (oplossing B). Zie tabel 3.

TABEL 3

25 Plantvoedingsstofoplossingen
Concentratie
(delen per miljoen)

30 Plant-voedingsstof	<u>Oplossing A</u>	<u>Oplossing B</u>
N-totaal	196	196
N- NH_4	36	48
35 N- NO_3	160	148
P	39	39
K	200	200
Ca	100	100
Mg	22	22
40 S	125	125
	(tetrathionaat)	(sulfaat)
pH	5,4	5,4
45 Elektrogeleidbaarheid	2,2 mS/cm	2,2 mS/cm

Beide oplossingen werden gebruikt als voedingsstofoplossingen in de witte waterkers-groeitests, zoals beschreven in voorbeeld 2, waarbij dezelfde hoeveelheden microvoedingsstoffen werden toegevoegd. Tijdens de navolgende groei-
 5 tests werden geen fytotoxische verschijnselen waargenomen en planten uit beide oplossingen toonden vrijwel identieke groei.

De analyseresultaten van het geoogste plantmateriaal zijn getoond in tabel 4.

10 De resultaten tonen ook een zeer vergelijkbare assimilatie door de plantenwortels van sulfaat en polythionaat.

TABEL 4

15 Bladanalyse van witte waterkers dat in voedingsstofoplossingen zoals getoond in tabel 3 was gegroeid

Oplos- sing	Elementen (%)											
	N	P	K	Ca	Mg	S*	Mn	Zn	Cu	Fe	B	Mo
A	4,3	0,72	5,60	2,40	0,20	0,93	0,0125	0,0065	0,0018	0,0205	0,0062	0,0010
B	4,6	0,74	5,10	2,20	0,24	1,02	0,0160	0,0042	0,0010	0,0180	0,0050	0,0006

25 * geanalyseerd als SO_4^{2-}

VOORBEELD 4

Een geconcentreerde droge, 100% in water oplosbare kunstmest werd bereid, onder gebruikmaking van de volgende
 30 uitgangsverbindingen:

35	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	(98%)	8,64%
	NH_4NO_3	(97%)	11,95%
	KNO_3	(98%)	30,16%
	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(99%)	20,47%
	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(99%)	26,15%
	$\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$	(98%)	2,63%

			100,00%

40

De droge bestanddelen, alle 100% in water oplosbaar, werden samengemengd onder oplevering van een droog kunstmest-

concentraat met de volgende samenstellingen in termen van
plantvoedingsstoffen:

5	N-totaal	13,25%
	N-NH ₄	1,24%
	N-organisch	1,55%
	N-NO ₃	10,46%
	K	12,15%
10	Ca	4,40%
	Mg	1,90%
	S	1,10%

Het droge mengsel werd gedurende een periode van 60
dagen bij omgevingstemperatuur opgeslagen, waarna het werd
15 opgelost in water (alkaliniteit 0,5 mmol) bij een concentra-
tie van 200 g/l om de bereiding van een geconcentreerde
kunstmeststandaardoplossing te simuleren.

De aldus bereide transparante standaardoplossing
werd gedurende nog eens 60 dagen opgeslagen en bleef tijdens
20 die periode volledig stabiel, zonder tekenen van neerslag.

CONCLUSIES

1. Mengsel geschikt als kunstmest dat elementen stikstof, fosfor, kalium, calcium, magnesium en zwavel bevat, waarbij de elementen in hoge concentratie aanwezig zijn, met het kenmerk, dat het mengsel de zwavel bevat als een polythi-
5 onzuurverbinding met algemene formule $H_2S_nO_6$ of een zout ervan.

2. Mengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de zwavel aanwezig is als een zout van tetrathionzuur ($H_2S_4O_6$).

10 3. Mengsel volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de zwavel aanwezig is als een ammonium-, natrium-, kalium-, calcium- of magnesiumzout.

4. Mengsel volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de zwavel aanwezig is als kaliumtetrathionaat.

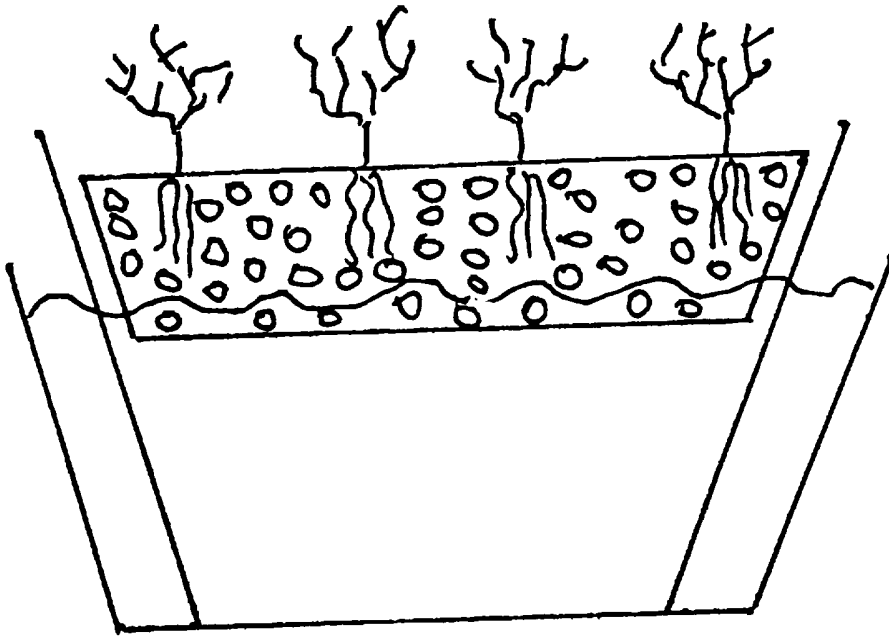
15 5. Mengsel volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het mengsel extra plantmicrovoedingsstoffen bevat, te weten mangaan, zink, koper, ijzer, boor of molybdeen en een mengsel ervan.

20 6. Mengsel volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het mengsel een geconcentreerde oplossing is.

7. Mengsel volgens conclusien 6, met het kenmerk, dat de oplossing een pH van 1-3 heeft.

25 8. Mengsel volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de pH is ingesteld met behulp van een stof, te weten fosforzuur, salpeterzuur, zwavelzuur, zoutzuur of ureumfosfaat.

9. Mengsel, met het kenmerk, dat het mengsel de elementen uit conclusies 1, 2, 3, 4 en/of 5 bevat, waarbij het mengsel in de vorm van een vast, 100% in water oplosbaar
30 concentraat is.



FIGUUR 1

**SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE**

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE		Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde NL 43.509-Kp/DP/mo	
Nederlandse aanvraag nr. 1008820		Indieningsdatum 6 april 1998	
		Ingeroepen voorrangsdatum	
Aanvrager (Naam) HOLLAND CHEMICAL INTERNATIONAL B.V.			
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type		Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 31028 NL	
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)			
Volgens de internationale classificatie (IPC) Int. Cl. ⁶ : C 05 D 9/00			
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK			
Onderzochte minimum documentatie			
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen		
Int. Cl. ⁶	C 05 D		
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen			
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)			
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)			

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1008820

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C05D9/00

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

B. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C05D

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

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

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie °	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US 4 265 653 A (HOYT TH HAZEN L ET AL) 5 Mei 1981 zie het gehele document ---	1,5,6,9
X	DE 196 41 247 A (OESTE FRANZ DIETRICH DIPL ING) 24 Juli 1997 zie conclusies zie kolom 14, regel 45 - kolom 22, regel 34 zie kolom 39, regel 58 - kolom 45, regel 13 ---	1,3-5
A	GB 2 241 498 A (NAT ENERGY COUNCIL) 4 September 1991 zie het gehele document --- -/--	1-9

☒ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

° Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

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

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

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

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid

31 Augustus 1998

Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type

Naam en adres van de instantie

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

De bevoegde ambtenaar

RODRIGUEZ FONTAO, M

**VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE**

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1008820

C.(Vervolg). VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN		
Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel metaanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
A	US 5 492 553 A (VETANOVETZ RICHARD P ET AL) 20 Februari 1996 zie het gehele document -----	1-9

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1008820

In het rapport genoemd octrooigeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)		Datum van publicatie
US 4265653	A	05-05-1981	GEEN		
DE 19641247	A	24-07-1997	GEEN		
GB 2241498	A	04-09-1991	AU 634025 B		11-02-1993
			AU 7124191 A		29-08-1991
			DE 4105247 A		29-08-1991
			FR 2658810 A		30-08-1991
			IT 1249342 B		23-02-1995
			JP 4214085 A		05-08-1992
US 5492553	A	20-02-1996	US 5171349 A		15-12-1992
			US 5454850 A		03-10-1995
			US 5395418 A		07-03-1995
			AT 160138 T		15-11-1997
			AU 663306 B		05-10-1995
			AU 1354892 A		07-09-1992
			CA 2101554 A		01-08-1992
			DE 69223136 D		18-12-1997
			DE 69223136 T		02-04-1998
			DK 569513 T		27-04-1998
			EP 0569513 A		18-11-1993
			EP 0771774 A		07-05-1997
			ES 2109345 T		16-01-1998
			WO 9213813 A		20-08-1992