(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
19. Januar 2017 (19.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/009151 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 51/41 (2006.01) *C07C 53/122* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/066019

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juli 2016 (06.07.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 212 984.5 10. Juli 2015 (10.07.2015) DE

(71) Anmelder: **ADDCON EUROPE GMBH** [DE/DE]; Säurestraße 1/Areal E, 06749 Bitterfoled-Wolfen (DE).

(72) Erfinder: **EDERLE-LERCH, Klaus**; Feichtenweg 4, 83229 Aschau im Chiemgau (DE). **KILLIAN, Norman**; Große Ulrich Straße 36, 06108 Halle (Saale) (DE). **KOCHANNEK, Bernd**; Schaumburg-Lippe Straße 4c, 53113 Bonn (DE). **STÜWE, Hans-Jürgen**; Scholis 1a, 06905 Bad Schmiedeberg (DE).

(74) Anwalt: **DOMPATENT VON KREISLER SELTING WERNER - PARTNERSCHAFT VON PATENTANWÄLTEN UND RECHTSANWÄLTEN MBB**; Deichmannhaus am Dom, Bahnhofsvorplatz 1, 50667 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

WO 2017/009151 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING CALCIUM DIPROPIONATE

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CALCIUMDIPROPIONAT

(57) **Abstract**: The invention relates to a solid-material method for producing calcium dipropionate.

(57) **Zusammenfassung**: Gegenstand der Erfindung ist ein Feststoff-Verfahren zur Herstellung von Calciumdipropionat.

Verfahren zur Herstellung von Calciumdipropionat

Gegenstand der Erfindung ist ein Feststoff-Verfahren zur Herstellung von Calciumdipropionat.

Calciumdipropionat, gelegentlich auch als Calciumpropionat bezeichnet, (Summenformel: $C_6H_{10}CaO_4$; CAS No. 4075-81-4) wird sowohl als Lebensmittelzusatzstoff (E 282) als auch bei der Formulierung von Futtermitteladditiven weltweit in industriellem Maßstab eingesetzt. Dazu wird typischerweise Calciumhydroxid in wässriger Suspension – entweder direkt aus Calciumoxid durch Hydratisierung hergestellt oder durch Suspendieren von Calciumhydroxid in Wasser – mit Propionsäure neutralisiert. Nach vollständiger Neutralisation löst sich das entstandene Calciumdipropionat im heißen Wasser auf und kann zur Entfernung von Verunreinigungen einer Klärfiltration unterzogen und darauffolgend aufkonzentriert werden. Die Abtrennung von Calciumdipropionat aus der wässrigen Lösung erfolgt entweder durch Eindampfung mit anschließender Abtrennung der gebildeten Kristalle in herkömmlichen Fest-/Flüssig Trennsystemen oder durch Sprühtrocknung. Diese Technologie führt zu Produkten mit hoher Reinheit, ist aber, nicht zuletzt aufgrund der niedrigen Wasserlöslichkeit von Calciumdipropionat, verbunden mit einem hohen Energiebedarf bei der Aufarbeitung und einer hohen Komplexität der benötigten Produktionsanlagen, sehr kostenintensiv.

Eine Vielzahl der bekannten Verfahren zur Herstellung von Alkali- und Erdalkalipropionaten basieren auf der Neutralisation von Alkali- und/ oder Erdalkalihydroxid in wässriger Phase mit Propionsäure. Die Verfahren werden drucklos oder unter erhöhtem Druck mit Propionsäure wasserfrei oder mit wässriger Propionsäure durchgeführt. DE 32 15 752 A1/ EP 0 093 317 A1/ US-Patent 4,700,000 beschreibt beispielhaft ein solches Verfahren. Die entstehenden Reaktionslösungen werden typischerweise durch Klärfiltration gleichfalls aufgrund der mäßigen Wasserlöslichkeit von Calciumdipropionat unter erhöhtem Druck und Temperatur gereinigt. Die Abtrennung und Aufarbeitung der erzeugten Alkali- und/ oder Erdalkalipropionate erfolgt in unterschiedlichen Trennverfahren. Im Falle von Calciumdipropionat wird eine wesentliche Menge des aktuell erzeugten Produktes durch ein Sprühtrocknungsverfahren aus der gereinigten Calciumdipropionat-Lösung oder aus einer Calciumdipropionat-Suspension erzeugt. Darüber hinaus hat auch die Eindampfung der Reaktionslösung und die Kristallisation von Calciumdipropionat aus der gesättigten Lösung mit anschließender Abtrennung durch Zentrifugierung eine große Bedeutung bei den derzeit angewendeten Technologien. Weiterhin wird auch die direkte Umsetzung von Calciumoxid und/ oder Calciumhydroxid mit Propionsäure in Reaktoren ohne Wasserzusatz praktiziert. Die Umsetzung findet dabei ausschließlich in der festen Phase statt. Probleme bei der Abführung der Reaktionswäre führen zu lokalen Überhitzungen, Zersetzungen und damit zur Farbveränderungen (Vergrauung) des Calciumdipropionats sowie zu Verlusten von Propionsäure durch die sich bildende Azeotrope bei noch nicht vollständiger Umsetzung. Diese Gründe und die inhomogene Reaktionsführung, bedingt durch die Exothermie der Neutralisation. Die

daraus resultierenden Qualitätsunterschiede führen bei den marktüblichen Calciumdipropionat-Produkten dazu, dass diese Feststoff-Verfahren nicht in großem Umfang praktiziert werden.

EP 1 072 581 A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Calciumpropionat und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Calciumpropionat unter Verwendung eines konvektiven Trockners, bei dem eine einteilige, pumpbare Suspension von Calciumpropionat in Wasser mit einem Calciumpropionat-Gehalt von größer oder gleich 30 % (w/w) einem konvektiven Trockner zugeführt wird sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einem Reaktor, einer Schlaufe, einer Dispergiermaschine und gegebenenfalls einem Vorlagebehälter mit einem Trockner.

In US 6,986,909 B2 wird der Versuch beschrieben, das Problem der schlechten Wärmeabfuhr durch das Auftragen der Propionsäure auf einen anorganischen inerten Carrier zu lösen, der bei der folgenden Umsetzung durch Zugabe von Calciumhydroxid eine günstigere Wärmeverteilung ermöglichen soll. Der inerte Carrier verbleibt aber dann im Endprodukt, welches demzufolge nur für Futtermittelapplikationen geeignet ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Feststoff-Verfahrens zur Herstellung von Calciumdipropionat ohne dass die freiwerdende Reaktionsenergie und das im Fall der Verwendung von Calciumcarbonat entstehende Kohlendioxid zu Verlusten an Propionsäure, zu sehr langen Reaktionszeiten aufgrund der schwierigen Kühlbarkeit von Feststoffen, zu der bei Feststoffverfahren

oft zu beobachtenden mangelnden Homogenität des Endproduktes und zu Energieverlusten führt

Die vorgenannte Aufgabe wird in einer ersten Ausführungsform gelöst durch ein carrierfreies Feststoff-Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Calciumpropionat in einem druckfesten Feststoffmischreaktor durch Vorlage von Calciumoxid, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat oder Gemischen dieser Calciumverbindungen und Zugabe von Propionsäure durch Umsetzung direkt in der Feststoffphase bei einem gegenüber Normaldruck erhöhten Druck.

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein carrierfreies Feststoff-Verfahren, bei dem Propionsäure unter Druck in einem entsprechenden Reaktor mit Gemischen aus Calciumoxid, Calciumoxid und Calciumhydroxid, Calciumoxid und Calciumcarbonat oder den jeweiligen reinen Calciumverbindungen direkt in der Feststoffphase zu Calciumdipropionat umgesetzt werden kann, ohne dass die freiwerdende Reaktionsenergie und das im Fall der Verwendung von Calciumcarbonat entstehende Kohlendioxid zu Verlusten an Propionsäure, zu sehr langen Reaktionszeiten aufgrund der schwierigen Kühlbarkeit von Feststoffen, zu der bei Feststoffverfahren oft zu beobachtenden mangelnden Homogenität des Endproduktes und zu Energieverlusten führt, da die freiwerdende Reaktionsenergie durch die Druckfahrweise im System verbleibt und nach abgeschlossener Reaktion unmittelbar zur Trocknung des Endproduktes genutzt werden kann.

In den bisher praktizierten Feststoff-Verfahren zur Herstellung von Calciumdipropionat durch direkte Umsetzung von Calciumoxid oder Gemischen aus Calciumoxid und Calciumhydroxid und Propionsäure ist

in der Anfangsphase eine sehr effiziente Kühlung notwendig, um einen Temperaturanstieg, der zu Verlusten an Propionsäure und zu Produktzersetzung führt, zu verhindern. Nachdem das im Reaktor vorhandene Calciumoxid durch gebildetes Reaktionswasser hydrolisiert ist, klingt die Wärmeentwicklung spürbar ab. Die durch die Neutralisation von Calciumhydroxid gebildete Wärme reicht in der Praxis nicht mehr aus, um das sich bildende Reaktionswasser vollständig zu verdampfen. Es muss also durch Wärmezufuhr die Reaktionsführung sowie die Trocknung vollständig abgeschlossen werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird daher in einem druckfesten Edelstahl-Reaktor eine Mischung aus Calciumoxid und Calciumhydroxid oder eine Mischung aus Calciumoxid und Calciumcarbonat vorgelegt. Unter intensivem Mischen wird dann die stöchiometrisch notwendige Propionsäure in den Reaktor eindosiert, Temperatur und Druck steigen dabei deutlich an. Die Temperatur kann 150 °C bis 180 °C erreichen, der Druck steigt je nach den Größenverhältnissen zwischen Reaktorvolumen und der im Reaktor vorhandenen Einsatzstoffmenge auf 2 bis 10 bar. Nach vollständiger Propionsäure-Zugabe beginnt eine etwa ½ bis 2 stündige Nachreaktionszeit. Im Anschluss daran wird der Reaktorinhalt kontrolliert entspannt. Es entweicht in Abhängigkeit von den Einsatzstoffen und/ oder den Einsatzstoffmengen ein Wasserdampf- und/ oder ein Wasserdampf-/Kohlendioxidgemisch, das noch Spuren von Calciumhydroxid-Staub oder von Propionsäure enthalten kann. Je nach berechnetem Stoffmengen-Verhältnis von Calciumoxid zu Calciumhydroxid beziehungsweise Calciumoxid zu Calciumcarbonat kann die Reaktion so gesteuert werden, dass keine zusätzliche Energie zur vollständigen Trocknung des gebildeten Calciumdipropionats mehr zugeführt werden muss. Es wird ein homogenes Produkt erhalten, welches den üblichen Reinheitskriterien für Calciumdipropionat für

Lebensmittel- oder Futtermittelzwecke entspricht und homogen bezüglich pH-Wert und Partikelgrößenverteilung hergestellt werden kann.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1 – Herstellung von Calciumdipropionat aus Calciumoxid sowie Propionsäure

In einem 110 L Edelstahl-Reaktor wurden 15,8 kg Calciumoxid vorgelegt. Über einen Zeitraum von 4 Stunden wurden 41,7 kg Propionsäure zudosiert. Gegen Ende der Zugabe der Propionsäure musste durch vorsichtiges Entspannen die Reaktorinnentemperatur auf 180 °C und der Reaktordruck auf 5 bar gehalten werden. Das Reaktionsgemisch verblieb danach zur vollständigen Umsetzung noch 30 Minuten im Reaktor. Anschließend wurde durch vorsichtiges und kontrolliertes Entspannen das bei der Reaktion entstandene Wasser aus dem Reaktor über einen Brüdenfilter verdampft. Nachdem dabei die Reaktortemperatur unter den Taupunkt sank, konnte durch Nachheizen und Anlegen von Vakuum das Reaktionsprodukt bis zum gewünschten Wassergehalt getrocknet werden. Als Reaktionsprodukt entstanden 52,1 kg Calciumdipropionat als feines weißes Pulver mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 1,3 Gew.-% und einem Anteil von 0,48 Gew.-% an wasserunlöslichen Verbindungen. Der Reingehalt des getrockneten Produktes betrug 96,2 Gew.-%.

Beispiel 2 – Herstellung von Calciumdipropionat aus einem Gemisch aus Calciumoxid und Calciumhydroxid sowie Propionsäure

In einem 110 L Edelstahl-Reaktor wurden 9,2 kg Calciumoxid und 8,6 kg Calciumhydroxid vorgelegt. Über einen Zeitraum von 2 Stunden

wurden 41,5 kg Propionsäure zudosiert. Am Ende der Zugabe der Propionsäure waren die Reaktorinnentemperatur auf 180 °C und der Reaktordruck auf 5 bar angestiegen. Das Reaktionsgemisch verblieb danach zur vollständigen Umsetzung noch 30 Minuten im Reaktor. Anschließend wurde durch vorsichtiges Entspannen das bei der Reaktion entstandene Wasser aus dem Reaktor über einen Brüdenfilter verdampft. Nachdem dabei die Reaktortemperatur unter den Taupunkt sank, konnte durch Nachheizen und Anlegen von Vakuum das Reaktionsprodukt bis zum gewünschten Wassergehalt getrocknet werden. Als Reaktionsprodukt entstanden 54,0 kg Calciumdipropionat als feines weißes Pulver. Das erzeugte Calciumdipropionat hatte einen Feuchtigkeitsgehalt von 1,3 Gew.-% und einem Anteil von 0,55 Gew.-% an wasserunlöslichen Verbindungen. Der Reingehalt des getrockneten Produktes betrug 96,1 Gew.-%.

Beispiel 3 – Herstellung von Calciumdipropionat aus einem Gemisch aus Calciumoxid und Calciumcarbonat sowie Propionsäure

In einem 110 L Edelstahl-Reaktor wurden 9,2 kg Calciumoxid und 11,7 kg Calciumcarbonat vorgelegt. Über einen Zeitraum von 2 Stunden wurden 41,5 kg Propionsäure zudosiert. Am Ende der Zugabe der Propionsäure waren die Reaktorinnentemperatur auf 160 °C und der Reaktordruck auf 3 bar angestiegen. Das Reaktionsgemisch verblieb danach zur vollständigen Umsetzung noch 300 Minuten im Reaktor. Anschließend wurde durch vorsichtiges Entspannen das bei der Reaktion entstandene Kohlendioxid und das gebildete Wasser aus dem Reaktor über einen Brüdenfilter verdampft. Nachdem dabei die Reaktortemperatur unter den Taupunkt sank, konnte durch Nachheizen und Anlegen von Vakuum das Reaktionsprodukt bis zum gewünschten Wassergehalt getrocknet werden. Als Reaktionsprodukt entstanden 54

kg Calciumdipropionat als feines weißes Pulver mit einem Reingehalt von 96,6 Gew.-% und einem Anteil an wasserunlöslichen Verbindungen in Höhe von 0,4 Gew.-% und einem Feuchtigkeitsgehalt von 1,6 Gew.-%.

Beispiel 4 – Herstellung von Calciumdipropionat aus Calciumcarbonat sowie Propionsäure

In einem 110 L Edelstahl-Reaktor werden 28,2 kg gemahlenes Calciumcarbonat vorgelegt. Über einen Zeitraum von 2 Stunden wurden 41,5 kg Propionsäure zudosiert. Am Ende der Zugabe der Propionsäure waren die Reaktorinnentemperatur auf 155 °C und der Reaktordruck auf 3 bar angestiegen. Das Reaktionsgemisch verblieb danach zur vollständigen Umsetzung noch 360 Minuten im Reaktor. Anschließend wurde durch vorsichtiges Entspannen das bei der Reaktion entstandene Kohlendioxid und das gebildete Wasser aus dem Reaktor über einen Brüdenfilter verdampft. Nachdem dabei die Reaktortemperatur unter den Taupunkt sank, konnte durch Nachheizen und Anlegen von Vakuum das Reaktionsprodukt bis zum gewünschten Wassergehalt getrocknet werden. Als Reaktionsprodukt entstanden 54 kg Calciumdipropionat als feines weißes Pulver mit einem Reingehalt von 96,2 Gew.-%, einem Anteil von 0,4 Gew.-% an wasserunlöslichen Verbindungen und einem Feuchtigkeitsgehalt von 1,5 Gew.-%.

Patentansprüche:

1. Carrierfreies Feststoff-Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Calciumpropionat in einem druckfesten Feststoffmischreaktor durch Vorlage von Calciumoxid, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat oder Gemischen dieser Calciumverbindungen und Zugabe von Propionsäure durch Umsetzung direkt in der Feststoffphase bei einem gegenüber Normaldruck erhöhten Druck.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperatur während Umsetzung auf einen Bereich von 120 bis 180 °C einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den Überdruck im Reaktor auf bis zu 10 bar ansteigen läßt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung im Bereich von 0,5 bis 3 h durchführt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man im Anschluss an die Umsetzung durch Nachheizen und Vakuum das entstandene Produkt trocknet.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Stoffmengenverhältnisse von Calciumoxid zu Calciumhydroxid oder Calciumoxid zu Calciumcarbonat so einstellt, dass die entstehende Reaktionswärme ausreicht, um die Trocknung des Produktes ohne zusätzliche Zufuhr von Heizenergie zu gewährleisten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/066019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C51/41 C07C53/122
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)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, 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.
A	EP 1 072 581 A2 (BASF AG [DE]) 31 January 2001 (2001-01-31) cited in the application claims; examples paragraphs [0010] - [0012]	1-6
A	US 2003/032841 A1 (DYCK STEFAAN VAN [BE]) 13 February 2003 (2003-02-13) cited in the application claims; examples paragraph [0005]	1-6
A	WO 03/087028 A1 (TECHNICAL AND COMMERCIAL SERVI [GB]; FORUM PRODUCTS LTD [GB]; STEDMAN) 23 October 2003 (2003-10-23) examples 1-3	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 August 2016	02/09/2016

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	Kardinal, Siegmar

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2016/066019

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1072581 A2	31-01-2001	CN 1284495 A	21-02-2001
		DE 19935298 A1	01-02-2001
		EP 1072581 A2	31-01-2001
US 2003032841 A1	13-02-2003	AU 2002322728 A1	17-02-2003
		EP 1420761 A2	26-05-2004
		US 2003032841 A1	13-02-2003
		WO 03011822 A2	13-02-2003
WO 03087028 A1	23-10-2003	AU 2002258036 A1	27-10-2003
		EP 1494988 A1	12-01-2005
		US 2005131249 A1	16-06-2005
		WO 03087028 A1	23-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/066019

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C51/41 C07C53/122
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 072 581 A2 (BASF AG [DE]) 31. Januar 2001 (2001-01-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Absätze [0010] - [0012] -----	1-6
A	US 2003/032841 A1 (DYCK STEFAAN VAN [BE]) 13. Februar 2003 (2003-02-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele Absatz [0005] -----	1-6
A	WO 03/087028 A1 (TECHNICAL AND COMMERCIAL SERVI [GB]; FORUM PRODUCTS LTD [GB]; STEDMAN) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) Beispiele 1-3 -----	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. August 2016	02/09/2016

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	Kardinal, Siegmar

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/066019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1072581 A2	31-01-2001	CN 1284495 A	21-02-2001
		DE 19935298 A1	01-02-2001
		EP 1072581 A2	31-01-2001
US 2003032841 A1	13-02-2003	AU 2002322728 A1	17-02-2003
		EP 1420761 A2	26-05-2004
		US 2003032841 A1	13-02-2003
		WO 03011822 A2	13-02-2003
WO 03087028 A1	23-10-2003	AU 2002258036 A1	27-10-2003
		EP 1494988 A1	12-01-2005
		US 2005131249 A1	16-06-2005
		WO 03087028 A1	23-10-2003