

(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

23. Dezember 2015 (23.12.2015)



WIPO | PCT



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/193377 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C05C 9/00 (2006.01) C05G 3/00 (2006.01)

C07C 273/14 (2006.01) B01J 2/30 (2006.01)

A23K 1/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/063599

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. Juni 2015 (17.06.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2014 108 703.8 20. Juni 2014 (20.06.2014) DE

(71) Anmelder: UHDE FERTILIZER TECHNOLOGY B.V.

[NL/NL]; Noordhoven 19, NL-6042 NW Roermond (NL).

THYSSENKRUPP AG [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1,
45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: KRAWCZYK, Thomas; Liebigstraße 38,
44139 Dortmund (DE). POTTHOFF, Matthias;

Knospenweg 9, 44265 Dortmund (DE). VANMARCKE,

Luc; Grav. Mad. d'Alcantaralaan 43, B-9971 Lembeke

(BE). BIJPOST, Erik Alexander; Donkeregaarde 45, NL-

3436 Nieuwegein (NL). MASLOW, Alexander;

Bagijnestraat 23, NL-7411 Deventer (NL).

(74) Anwalt: THYSSENKRUPP AG; CF-TIS/IPS,
ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen (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, 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)

(54) Title: UREA COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung : HARNSTOFFZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a particulate urea-containing composition, to a method and a device for producing same, to the use thereof as fertilizer, as technical urea, or as a feed additive, and to the use of an additive for producing a particulate urea-containing composition. The particulate composition contains (i) urea and an additive comprising one or both of the components (ii) and (iii): wherein (ii) is a combination of at least one amino group-containing polymer or oligomer and at least one functionalized polyvinyl compound; (iii) is at least one aliphatic C2-C8 dialdehyde; and the weight proportion of the component (i) is > 60 wt.% and the weight proportion of the sum of the components (ii) and (iii) in the composition is < 1 wt.%. The additive can also comprise a component (iv): wherein (iv) is at least one compound selected from the group of aliphatic dicarboxylic acids, the salts and anhydrides thereof, aliphatic tricarboxylic acids, the salts anhydrides thereof, aromatic dicarboxylic acids, the salts and anhydrides thereof, and aldehyde acids, and the salts and anhydrides thereof, and the weight proportion of the component (i) is > 60 wt.% and the weight proportion of the sum of the components (ii), (iii), and (iv) in the composition is < 1 wt.%.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine partikelförmige, Harnstoff-haltige Zusammensetzung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Düngemittel, als technischer Harnstoff oder Futterzusatz sowie die Verwendung eines Additivs zur Herstellung einer partikelförmigen, Harnstoff-haltigen Zusammensetzung. Die Partikelförmige Zusammensetzung enthält (i) Harnstoff; und ein Additiv umfassend eine oder beide der Komponenten (ii) und (iii): (ii) Kombination aus wenigstens einem Amino-Gruppen enthaltenden Polymer oder Oligomer und wenigstens einer funktionalisiertem Polyvinylverbindung; (iii) wenigstens einen aliphatischen C2-C8 Dialdehyd; wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 60 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii) und (iii) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt. Das Additiv kann auch eine Komponente (iv) umfassen: (iv) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aliphatischen Tricarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aromatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, sowie der Aldehydsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 60 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

WO 2015/193377 A1

Harnstoffzusammensetzung und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft eine partikelförmige, Harnstoff-haltige Zusammensetzung, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Düngemittel, als technischer Harnstoff oder Futterzusatz sowie die Verwendung eines Additivs zur Herstellung einer partikelförmigen, Harnstoff-haltigen Zusammensetzung.

Für die Herstellung von partikelförmigen, Harnstoff-haltigen Zusammensetzungen sind verschiedene Verfahren im Stand der Technik bekannt. In der Vergangenheit wurden Harnstoffpartikel üblicherweise mittels Sprühkristallisation hergestellt, wobei eine im wesentlichen wasserfreie Harnstoffschmelze (Wassergehalt von 0,1 bis 0,3 Gew.-%) vom oberen Teil eines Sprühkristallisationsturmes in einen aufsteigenden Strom von Luft bei Umgebungstemperatur gesprüht werden und sich die Tropfen zu Kristallen (Prills) verfestigen. Die so erhaltenen Prills weisen relativ kleine Durchmesser sowie eine geringe mechanische Festigkeit auf.

Harnstoffpartikel mit größeren Teilchendurchmessern und besseren mechanischen Eigenschaften werden heute zumeist durch Granulierung einer im wesentlichen wasserfreien Harnstoffschmelze oder einer wässrigen Harnstofflösung in einem Fließbett hergestellt, wie beispielsweise in der US 4,219,589 beschrieben. In diesen Granulierungsverfahren wird eine wässrige Harnstofflösung mit einer Harnstoffkonzentration von 70-99,9 Gew.-% in Form von sehr fein verteilten Tröpfchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20-120 µm in ein Fließbett von Harnstoffpartikeln gegeben, wobei die Temperatur so gewählt ist, dass das Wasser der auf die Harnstoffpartikel aufgesprühten Lösung verdampft und Harnstoff auf den Partikeln abgeschieden wird, so dass ein Granulat mit einer gewünschten Partikelgröße von 2,5 mm und mehr erhalten wird.

Da in diesem Verfahren relativ große Mengen an feinem Staub anfallen, insbesondere wenn die eingesetzte Harnstofflösung einen Wassergehalt von mehr als 5 Gew.-% aufweist, werden häufig Granulierungsadditive eingesetzt, die diese Staubbildung reduzieren. Die Zugabe dieser Additive führt dazu, dass die Granulatpartikel und insbesondere deren Oberfläche plastisch bleiben, so dass infolge ihrer Rollbewegungen und Zusammenstöße runde Partikel mit einer glatten Oberfläche und einer guten mechanischen Stabilität erhalten werden. Das so erhaltene Granulat weist daher eine hohe Druck- und Stoßfestigkeit auf, eine geringe Tendenz zur Staubbildung durch Abrieb sowie darüber hinaus selbst bei längerer Lagerung nur eine geringe Neigung zur Verklumpung. Entsprechende Granulierungsadditive

finden aber nicht nur in der Fließbettgranulierung ihre Anwendung, sondern auch in anderen Verfahren, wie beispielsweise der Sprühkristallisation oder der Trommelgranulierung.

Als Granulierungsadditive werden üblicherweise Formaldehyd bzw. wasserlösliche Additions- und/oder Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Harnstoff eingesetzt, die aber in relativ großen Mengen zugegeben werden müssen und aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften in ihrer Handhabung nicht unproblematisch sind. Austritte von Formaldehyd stellen ein akutes Gesundheits- und Umweltrisiko dar, obwohl die Einführung von Harnstoff-Formaldehyd Präpolymeren wie UF80 oder UF85 derartige Risiken verringert hat. Zudem stellt sich die Frage von Gesundheitsrisiken auch im Zusammenhang mit der chronischen Exposition gegenüber Formaldehyddämpfen, die auch durch die Verwendung derartiger Präpolymere nicht gänzlich vermieden werden.

Ein weiteres Problem bei der Granulierung von Harnstoff stellt die Entstehung von Staub dar, wobei hierunter Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 0,5 mm verstanden werden. Diese Entstehung von Staub ist im Wesentlichen auf drei Quellen zurückzuführen. Zunächst ist der Abrieb des Granulats aufgrund von Bewegungen und Zusammenstößen der Partikel zu nennen, beispielsweise im Fließbett, wobei die Menge des anfallenden Staubs wesentlich von den mechanischen Eigenschaften des Granulats abhängt. Des Weiteren erzeugen die Düsen jeweils Tropfen mit einer gewissen Verteilung an Durchmessern, wobei sich die feinsten Tropfen dann verfestigen bevor sie auf die Harnstoffpartikel treffen, so dass der so gebildete Staub den Granulator mit der Abluft wieder verlässt. Schließlich ist als dritte Quelle der aus der Zerkleinerung zu großer Granulatpartikel gewonnene Staub zu nennen, der in den Verfahren und Anlagen nach dem Stand der Technik üblicherweise direkt wieder in den Granulator überführt wird. 10 bis 20 Gew.-% der zerkleinerten Partikel haben einen Durchmesser von weniger als 1 mm und ein großer Anteil davon ist Staub. So werden über diesen Anteil an zerkleinerten Partikel 1 bis 1,5 % Staub pro Tonne des Endproduktes wieder in den Granulator zurückgeführt und 3-5 % des Gesamtstaubes pro Tonne des Endproduktes einer Industrieanlage sind auf den Granulator zurückzuführen.

Zur Vermeidung bzw. Reduzierung der vorstehend genannten Nachteile wurden unterschiedliche Alternativen zu Formaldehyd und dessen wasserlöslichen Additions- und/oder Kondensationsprodukten untersucht, die aber jeweils auch mit Einschränkungen bzw. Nachteilen behaftet sind.

Beispielhaft sei auf die Verwendung von Alkalimetalllignosulfonaten verwiesen, wie in der US 5,766,302 beschrieben oder auf die Verwendung von Glyoxal oder Kohlenhydraten. Diese

führen aber in dem erhaltenen Harnstoffprodukt in Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren zu einer gelblichen oder bräunlichen Färbung, die in vielen Fällen, beispielsweise bei der Herstellung von Melamin nicht erwünscht ist. Auf der anderen Seite führt die Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen wie beispielsweise Mischungen aus Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol als Granulierungsadditive ebenfalls zu Problemen, da diese zum Schäumen neigen, beispielsweise wenn das Additiv mit der Schmelze gemischt wird oder in den Wäschern, wo der behandelte Harnstoffstaub aufgelöst wird und den Wirkungsgrad der Wäscher beeinträchtigt. Die Neigung dieser Substanzen zur Schaumbildung hat zudem auch Auswirkungen auf das Endprodukt, das eine geringere Dichte aufweist und vom Markt nicht akzeptiert wird. Insgesamt ist daher eine Neigung zur Schaumbildung bei industrieller Anwendung der Harnstoffgranulate nicht akzeptabel.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von partikelförmigen Harnstoff-haltigen Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht oder zumindest in verringerter Form aufweist.

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Beschreibung und der Patentansprüche gelöst.

Es wurde überraschend gefunden, dass unter Verwendung bestimmter Additive eine Harnstoff-haltige, partikuläre Zusammensetzung mit zufriedenstellenden Eigenschaften ohne den Einsatz von Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten erhalten werden kann. Insbesondere können so

- die mit dem Einsatz von Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten verbundenen Gesundheits- und Umweltrisiken vermieden werden; und/oder
- eine kostengünstigere Alternative zur Herstellung der Zusammensetzungen gegenüber von unter Verwendung von Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten hergestellten Zusammensetzungen bereitgestellt werden; und/oder
- die unerwünschte Färbung der Zusammensetzung reduziert oder sogar vollständig vermieden werden; und/oder
- das unerwünschte Schäumen während der Herstellung oder der Nasswäsche reduziert oder sogar vollständig vermieden werden; und/oder

- ein zu der Verwendung von Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten vergleichbares Wachstum der Partikel erzielt werden; und/oder
- die Bildung von Staub während der Herstellung der Zusammensetzung reduziert oder sogar vollständig vermieden werden, und/oder
- eine partikelförmige Zusammensetzung erhalten werden, deren Teilchen im Vergleich zu unter der Verwendung von Formaldehyd und Harnstoff-Formaldehyd Kondensaten hergestellten Zusammensetzungen zumindest vergleichbare oder sogar bessere Eigenschaften zeigen, insbesondere in Hinblick auf mechanische Eigenschaften wie beispielsweise Druckfestigkeit, Stoßfestigkeit, geringe Neigung zum Abrieb oder zum Verklumpen, insbesondere bei längerer Lagerung.

Ein Aspekt der Erfindung betrifft eine partikelförmige Zusammensetzung enthaltend

(i) Harnstoff;

und ein Additiv umfassend eine oder beide der Komponenten (ii) und (iii):

(ii) Kombination aus wenigstens einem Amino-Gruppen enthaltenden Polymer oder Oligomer und wenigstens einer funktionalisiertem Polyvinylverbindung;

(iii) wenigstens einen aliphatischen C_2C_8 Dialdehyd;

wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 60 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii) und (iii) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

Erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Amino-Gruppen enthaltende Polymere und Oligomere umfassen insbesondere Polymere und Oligomere mit einem Molekulargewicht (MW) von 250 bis 2,000,000, von 300 bis 2,000,000, von 350 bis 2,000,000, von 400 bis 2,000,000, von 450 bis 2,000,000, von 500 bis 2,000,000, von 550 bis 2,000,000, von 600 bis 2,000,000, von 650 bis 2,000,000, von 700 bis 2,000,000, von 750 bis 2,000,000, von 800 bis 2,000,000, von 850 bis 2,000,000, von 900 bis 2,000,000, von 950 bis 2,000,000, von 1000 bis 2,000,000, von 1050 bis 2,000,000, von 1100 bis 2,000,000, von 1150 bis 2,000,000, sowie von 1200 bis 2,000,000 Dalton.

Beispielsweise können die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Amino-Gruppen enthaltenden Polymere und Oligomere ein Molekulargewicht (MW) von 500 bis 1,000,000, von 550 bis 1,000,000, von 600 bis 1,000,000, von 650 bis 1,000,000, von 700 bis 1,000,000, von 750 bis 1,000,000, von 800 bis 1,000,000, von 850 bis 1,000,000, von 900

bis 1,000,000, von 950 bis 1,000,000, von 1000 bis 1,000,000, von 1050 bis 1,000,000, von 1100 bis 1,000,000, von 1150 bis 1,000,000, sowie von 1200 bis 1,000,000 Dalton oder im Bereich von 500 bis 10,000, von 550 bis 10,000, von 600 bis 10,000, von 650 bis 10,000, von 700 bis 10,000, von 750 bis 10,000, von 800 bis 10,000, von 850 bis 10,000, von 900 bis 10,000, von 950 bis 10,000, von 1000 bis 10,000, von 1050 bis 10,000, von 1100 bis 10,000, von 1150 bis 10,000, sowie von 1200 bis 10,000 Dalton aufweisen.

Vorzugsweise können die Amino-Gruppen enthaltenden Polymere und Oligomere einen Stickstoffgehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymers oder Oligomers, aufweisen und primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthalten, die unabhängig voneinander Alkyl oder Arylalkyl-Gruppen enthalten, beispielsweise C₁₋₆-Alkyl oder Aryl-C₁₋₃-alkyl, wobei Aryl insbesondere für Phenyl oder Pyridyl stehen kann, welches unsubstituiert oder ggf. mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, CF₃, C₁₋₆-Alkyl, C₁₋₆-Alkoxy, NH₂, C₁₋₆-Alkyl amino und Di(C₁₋₆-Alkyl)amino substituiert sein kann.

Beipielsweise kommen als Amino-Gruppen enthaltende Polymere und Oligomere Polyamine, polymere Polyamine, Stickstoff-substituierte Vinylpolymere, Polyoxazoline, Polypropylenimin und dessen Dendrimere, Polyethylenimin und dessen Dendrimere, Polyamidoamin und dessen Dendrimere, sowie Copolymere und Derivate und Kombinationen aus zwei oder mehr der genannten Substanzen in Betracht.

Bevorzugte Amino-Gruppen enthaltende Polymere und Oligomere umfassen Polyamine und polymere Polyamine, Polyalkylenimine wie z.B. Polyethylenimine und Polypropylenimine, Polyvinylamine, polyalkoxylierte Polyamine, ethoxylierte Polyamine, propoxylierte Polyamine, alkylierte und benzylierte Polyamine sowie Kombinationen aus zwei oder mehr der vorstehend genannten Komponenten.

Ganz besonders bevorzugt kommen als Amino-Gruppen enthaltende Polymere und Oligomere Polyethylenimine, Polyethylenimin Dendrimere, sowie deren Copolymere, Derivate und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten zum Einsatz.

Geeignete Polyethylenimine können lineare oder verzweigte Polyethylenimin Polymere oder Oligomere umfassen mit beispielsweise 10 oder mehr Monomer-Einheiten sowie deren Derivate, Analoga, Copolymere und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Komponenten.

Polyethylenimine können durch die Polymerisation von Ethylenimin erhalten werden und sind käuflich am Markt erhältlich, beispielsweise in Form der Lupasol® und Epomin® Produktfamilien und hier insbesondere der Produkte Lupasol® G20, Lupasol® FG, Lupasol® G35, Lupasol® P, und Lupasol®1595 (die Lupasol® Produkte sind erhältlich von der BASF (Florham Park, NJ, USA)), sowie Epomin® SP-003, Epomin® SP-006, Epomin® SP-012, Epomin® SP-018, Epomin® SP-200, Epomin® SP-1000, und Epomin® SP-1050 (die Epomin® Produkte sind erhältlich von Nippon Shokubai (Osaka, Japan)).

Als funktionalisierte Polyvinylverbindungen kommen erfindungsgemäß insbesondere Verbindungen basierend auf der Wiederholeinheit $(\text{CHXCHY})_n$ in Betracht, worin X ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, NH_2 , OH, COOH, COR, CONH_2 , CH_2NH_2 , CH_2NHR , CH_2OH und CH_2OR und Y ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_2 , OH, COOH, COR, CONH_2 , CH_2NH_2 , CH_2NHR , CH_2OH und CH_2OR und wobei R jeweils unabhängig voneinander für Alkyl, insbesondere C_{1-6} -Alkyl, oder Aryl, insbesondere für Phenyl oder Pyridyl stehen kann, welches unsubstituiert oder ggf. mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus F, Cl, Br, CF_3 , C_{1-6} -Alkyl, C_{1-6} -Alkoxy, NH_2 , C_{1-6} -Alkyl amino und $\text{Di}(\text{C}_{1-6}\text{-Alkyl})\text{amino}$ substituiert sein kann.

Beispielsweise können die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden funktionalisierten Polyvinylverbindungen ein Molekulargewicht (MW) von 250 bis 2,000,000, von 300 bis 2,000,000, von 350 bis 2,000,000, von 400 bis 2,000,000, von 450 bis 2,000,000, von 500 bis 2,000,000, von 550 bis 2,000,000, von 600 bis 2,000,000, von 650 bis 2,000,000, von 700 bis 2,000,000, von 750 bis 2,000,000, von 800 bis 2,000,000, von 850 bis 2,000,000, von 900 bis 2,000,000, von 950 bis 2,000,000, von 1000 bis 2,000,000, von 1050 bis 2,000,000, von 1100 bis 2,000,000, von 1150 bis 2,000,000, sowie von 1200 bis 2,000,000 Dalton.

Als funktionalisierte Polyvinylverbindung kommt bevorzugt Polyvinylalkohol oder Polyvinylamin oder deren Mischung in Betracht. Besonders bevorzugt ist die funktionalisierte Polyvinylverbindung ein Polyvinylamin.

Das Polyvinylamin und der Polyvinylalkohol können jeweils bevorzugt ein Molekulargewicht (MG) von 500 bis 1,000,000, von 550 bis 1,000,000, von 600 bis 1,000,000, von 650 bis 1,000,000, von 700 bis 1,000,000, von 750 bis 1,000,000, von 800 bis 1,000,000, von 850 bis 1,000,000, von 900 bis 1,000,000, von 950 bis 1,000,000, von 1000 bis 1,000,000, von 1050 bis 1,000,000, von 1100 bis 1,000,000, von 1150 bis 1,000,000, sowie von 1200 bis

1,000,000 Dalton oder im Bereich von 500 bis 10,000, von 550 bis 10,000, von 600 bis 10,000, von 650 bis 10,000, von 700 bis 10,000, von 750 bis 10,000, von 800 bis 10,000, von 850 bis 10,000, von 900 bis 10,000, von 950 bis 10,000, von 1000 bis 10,000, von 1050 bis 10,000, von 1100 bis 10,000, von 1150 bis 10,000, sowie von 1200 bis 10,000 Dalton aufweisen.

Geeignete Polyvinylamine umfassen insbesondere lineare Polymere und Copolymere, die sich von Vinylformamid-Monomeren ableiten und kationische und anionische Polyvinylamin-Copolymere sowie geladene und protonierte Polyvinylamine umfassen können.

Geeignete Polyvinylamine sind käuflich am Markt erhältlich, beispielsweise solche der Lupamin® Produktfamilie und hier insbesondere die Produkte Lupamin® 1595, Lupamin® 4500, Lupamin® 5095, Lupamin® 9030, Lupamin® 9050 und Lupamin® 9095. Beispiele kationischer und anionischer Polyvinylamin-Copolymere sind solche der Luredur® Produktfamilie und hier insbesondere die Produkte Luredur® Am na, Luredur® AV, Luredur® VH, Luredur® VI, Luredur® VM, Luredur® PR8094, Luredur® PR8261, und Luredur® PR8349. Beispiele geladener oder protonierter Polyvinylamine sind Produkte der Catiofast® Produktreihe und hier insbesondere die Produkte Catiofast® GM, Catiofast® PL, Catiofast® PR8236, Catiofast® VCB, Catiofast® VFH, Catiofast® VLW, Catiofast® VMP und Catiofast® VSH. Die Lupamin®, Luredur®, und Catiofast® Produkte sind erhältlich von der BASF (Florham Park, NJ, USA).

Als erfindungsgemäße Komponente (iii) kommen lineare oder verzweigte aliphatische C₂-C₈ Dialdehyde zum Einsatz. Vorzugsweise kommt als Additiv-Komponente (iii) Ethandial oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Glutaraldehyd in Betracht.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die im Zusammenhang mit der partikelförmigen Zusammensetzung angegebenen Gewichtsangaben (Gew.-%) jeweils immer auf das Gesamtgewicht der partikelförmigen Zusammensetzung. Der Fachmann erkennt, dass die angegebenen Komponenten und Gewichtsangaben nicht für jede beliebig kleine Teilmenge der Partikel erfüllt sein müssen, sondern im Mittel über eine repräsentative Menge der hergestellten Partikel.

Die erfindungsgemäße partikelförmige Zusammensetzung kann neben den genannten Bestandteilen weitere Bestandteile enthalten. Die Art der Bestandteile sowie deren Menge hängen beispielsweise von der eingesetzten Komponente (i) ab. So kann die erfindungsgemäße partikelförmige Zusammensetzung Wasser enthalten, z.B. in einer Menge von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% und Nebenprodukte der

Harnstoffsynthese wie z.B. Biuret oder NH_3 . Üblicherweise beträgt der Anteil der Nebenprodukte nicht mehr als 1,5 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 1,25 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die partikelförmige Zusammensetzung als Komponente (iv) des Additivs wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aliphatischen Tricarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aromatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, sowie der Aldehydsäuren, ihren Salzen und Anhydriden wobei vorzugsweise der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 60 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

Der Fachmann erkennt, dass die eingesetzten Komponenten (ii), (iii) und (iv) bei der Herstellung der partikelförmigen Zusammensetzung ggf. untereinander und ggf. auch mit der Harnstoff-Komponente (i) teilweise oder sogar vollständig in Wechselwirkung treten können. So ist beispielsweise die Vernetzung unter Ausbildung von kovalenten Bindungen für Aldehyde bzw. Carbonsäureanhydride mit Harnstoff bekannt oder die Bildung von Komplexen aus Harnstoff und Carbonsäuren. Komponenten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Polyvinylamin neigen zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Ggf. liegen die zur Herstellung der partikelförmigen Zusammensetzung eingesetzten Komponenten in dem erhaltenen Endprodukt daher in teilweise oder vollständig modifizierter Form vor. Erfindungsgemäß sind auch derartige modifizierte Komponenten mitumfasst.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße partikelförmige Zusammensetzung

(i) Harnstoff;

und ein Additiv umfassend die Komponente (ii) und eine oder beide der Komponenten (iii) und (iv):

(ii) Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylalkohol oder Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin;

(iii) wenigstens einen

aliphatischen $\text{C}_2\text{-C}_8$ Dialdehyd;

(iv) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aliphatischen Tricarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aromatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, sowie der Aldehydsäuren, ihren Salzen und Anhydriden;

wobei vorzugsweise der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 97 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

Sofern die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine aliphatische Dicarbonsäure als Komponente (iv) aufweist, kann diese bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azealinsäure, Sebacinsäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, Tridecandisäure, Tetradecandisäure, Hexadecandisäure, sowie jeweils deren Salzen und Anhydriden. Besonders bevorzugt liegt als Dicarbonsäure der Komponente (iv) Oxalsäure, Bernsteinsäure oder eine Mischung dieser beiden Säuren vor.

Sofern die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine aliphatische Tricarbonsäure als Komponente (iv) aufweist, kann diese bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Zitronensäure, Iso-Zitronensäure, sowie jeweils deren Salzen und Anhydriden. Besonders bevorzugt liegt als Tricarbonsäure der Komponente (iv) Zitronensäure vor.

Weist die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Komponente (iv) eine aromatische Dicarbonsäure oder deren Anhydrid auf, so kann diese bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Besonders bevorzugt liegt als aromatische Dicarbonsäure der Komponente (iv) bzw. deren Anhydrid Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid oder deren Mischung vor.

Sofern die erfindungsgemäße Zusammensetzung eine Aldehydsäure als Komponente (iv) aufweist, ist diese bevorzugt Glyoxylsäure.

Sofern eine Säuren der Komponente (iv) in Form ihres Salzes vor, so kommen insbesondere Salze der Alkalimetalle wie beispielsweise Natrium und Kalium und der Erdalkalimetalle wie beispielsweise Calcium und Magnesium in Betracht, aber auch Ammoniumsalze, insbesondere vom Typ $[\text{NH}_x\text{R}_{4-x}]^+$, worin $x = 0, 1, 2, 3$ oder 4 und R für einen linearen oder verzweigten C_{1-4} Alkyl-Rest steht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die partikelförmige Zusammensetzung

(i) Harnstoff;

und ein Additiv umfassend die Komponente (ii) und eine oder beide der Komponenten (iii) und (iv):

- (ii) Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin;
- (iii) Ethandial und/oder Glutaraldehyd;
- (iv) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Glyoxylsäure und deren Salzen,

wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 97 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der partikelförmigen Zusammensetzung enthalten

- (i) Harnstoff;

und ein Additiv ausgewählt aus der Gruppe (a)-(i)

- (a) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin;
- (b) Additiv umfassend (iii) Glutaraldehyd;
- (c) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Oxalsäure;
- (d) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Zitronensäure;
- (e) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Bernsteinsäure;
- (f) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Phthalsäure;
- (g) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Phthalsäureanhydrid;
- (h) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Glutaraldehyd;
- (i) Additiv umfassend (ii) eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin und (iv) Glyoxylsäure;

wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 97 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

Der Gewichtsanteil der Komponente (i) in der partikelförmigen Zusammensetzung beträgt vorzugsweise > 97 Gew.-%, besonders bevorzugt > 98 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt $> 98,5$ Gew.-%.

Der Gewichtsanteil der Additiv-Komponente kann variieren, beispielsweise in Abhängigkeit von den eingesetzten Komponenten (ii), (iii) und (iv). Vorzugsweise beträgt der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der partikelförmigen Zusammensetzung $< 0,5$ Gew.-%, besonders bevorzugt $< 0,4$ Gew.-%, ganz besonders bevorzugt $< 0,3$ Gew.-% und noch weiter bevorzugt $< 0,25$ Gew.-%.

Sofern die Additiv-Komponente zwei oder mehr Komponenten umfasst, können auch deren relative Anteile variieren. So kann beispielsweise das Gewichtsverhältnis der Komponenten (ii) und (iii) oder das Gewichtsverhältnis der Komponenten (ii) und (iv) im Bereich von 1:20 bis 20:1, vorzugsweise von 1:15 bis 15:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 10:1 liegen und inkrementelle Werte dazwischen umfassen.

Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der partikelförmigen Zusammensetzung enthalten eine Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin. Das Gewichtsverhältnis von Polyethylenimin und Polyvinylamin innerhalb der Kombination dieser beiden Komponenten kann variieren, beispielsweise im Bereich von 1:20 bis 20:1, vorzugsweise von 1:15 bis 15:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 10:1 und inkrementelle Werte dazwischen umfassen.

Des Weiteren kann auch das Gewichtsverhältnis der Kombination aus den beiden Komponenten Polyethylenimin und Polyvinylamin zu Komponente (iii) oder das Gewichtsverhältnis der Kombination aus den beiden Komponenten Polyethylenimin und Polyvinylamin zu Komponente (iv) variieren und jeweils beispielsweise im Bereich von 1:20 bis 20:1, vorzugsweise von 1:15 bis 15:1, besonders bevorzugt 1:10 bis 10:1 und inkrementelle Werte dazwischen umfassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße partikelförmige Zusammensetzung im Wesentlichen frei von Formaldehyd. Der Ausdruck „im Wesentlichen frei von Formaldehyd“ bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung, dass die Zusammensetzung $< 0,1$ Gew.-%, vorzugsweise $< 0,05$ Gew.-%, besonders bevorzugt $< 0,005$ Gew.-% und noch weiter bevorzugt $< 0,0005$ Gew.-% Formaldehyd aufweist.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Additivs wie vorstehend beschrieben zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff.

Alle bevorzugten Ausführungsformen, welche vorstehend im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen partikelförmigen Zusammensetzung beschrieben wurden, gelten entsprechend auch für die erfindungsgemäße Verwendung des Additivs zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff und werden daher an dieser Stelle nicht wiederholt.

Der Fachmann erkennt, dass insbesondere die Komponenten (ii), (iii) und (iv) in

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff umfassend die Schritte

- (A) Bereitstellen einer Harnstoff-haltigen Lösung;
- (B) Granulieren der Harnstoff-haltigen Lösung unter Zugabe eines Additivs mit einer Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben.

Alle bevorzugten Ausführungsformen, welche vorstehend im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen partikelförmigen Zusammensetzung beschrieben wurden, gelten entsprechend auch für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff und werden daher an dieser Stelle nicht wiederholt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt der Harnstoff-Gehalt der in Schritt (A) eingesetzten Lösung > 60 Gew.-%, vorzugsweise > 95 Gew.-%, besonders bevorzugt > 97 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt > 98 Gew.-%, noch weiter bevorzugt > 98,5 Gew.-% beträgt.

Das Granulieren der Harnstoff-haltigen Lösung unter Zugabe eines Additivs gemäß Schritt (B) kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen, beispielsweise mittels Sprühekristallisation (Prilling), Trommelgranulierung oder Fließbettgranulierung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Granulierung in Schritt (B) mittels Fließbettgranulierung umfassend die Schritte

- (B1) Bereitstellen von Harnstoff-haltigen Keimen;
- (B2) Fluidisieren der Harnstoff-haltigen Keime;
- (B3) Aufsprühen der Harnstoff-haltigen Lösung unter Verwendung eines Additivs mit einer Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben.

Sofern das Additiv zwei oder mehr Komponenten umfasst, können diese jeweils einzeln oder zusammen, oder auch in Form von Vormischungen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die Zeitpunkte und Zugabe der Komponenten können variieren. So ist es beispielsweise möglich, eine oder mehrere der Komponenten in die bereitgestellte Harnstofflösung zu geben oder auch eine oder mehrere der Komponenten erst unmittelbar vor dem Aufsprühen der Harnstoff-haltigen Lösung dieser zuzugeben. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Komponenten kann es vorteilhaft sein, die Komponenten in Form von Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder ähnlichem einzusetzen. Als geeignete Flüssigkeiten für die Lösungen oder sonstige Formulierungen kommen insbesondere Wasser, aber auch organische Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohole, Ether, usw. in Betracht.

Die Temperatur der Harnstoff-haltigen Lösung beträgt vorzugsweise $> 130^{\circ}\text{C}$.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen umfasst das Verfahren den Schritt (C):

- (C): Auftrennung der partikelförmige Harnstoff-Zusammensetzung nach ihrer Herstellung in drei Fraktionen aufgetrennt, wobei
 - eine Fraktion (F1) Partikel mit der gewünschten Zielgröße enthält,
 - eine Fraktion (F2) Partikel mit einer Größe oberhalb der gewünschten Zielgröße enthält, und
 - eine Fraktion (F3) Partikel mit einer Größe unterhalb der gewünschten Zielgröße enthält, undwobei vorzugsweise die Fraktion F2 nach einer Zerkleinerung der Partikel und die Fraktion F3 wieder in das Verfahren zurückgeführt wird.

In Anlagen zur Herstellung von Harnstoff und dessen Weiterverarbeitung zu partikelförmigen Zusammensetzungen fällt üblicherweise auch Ammoniak an. Dieser kann durch eine

Wäsche mit geeigneten Säuren, wie beispielsweise Salpetersäure oder Schwefelsäure in die entsprechenden Ammoniumsalze, wie beispielsweise Ammoniumnitrat oder Ammoniumsulfat überführt und diese einer weiteren Verwendung, beispielsweise in Düngemitteln zugeführt werden. Geeignete Verfahren und Durchführung der Säurewäsche sind beispielsweise in der WO2010/060535 beschrieben.

In einer weiteren Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren den Schritt (D):

(D) Säurewäsche.

Die Säurewäsche kann vorteilhafterweise auch unter Einsatz der vorstehend beschriebenen Säuren der Komponente (iv) erfolgen, so dass die so erhaltenen Salze dann als Komponente (iv) in dem erfindungsgemäß verwendeten Additiv genutzt werden können.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft eine partikelförmige Zusammensetzung erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren wie vorstehend beschrieben.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer partikelförmigen Harnstoff-Zusammensetzung wie vorstehend beschrieben als Düngemittel, als technischer Harnstoff oder als Futterzusatz, insbesondere als Futterzusatz für Wiederkäuer wie beispielsweise Rinder.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff umfassend:

- (a) einen Granulator;
- (b) wenigstens ein Mittel für die Zugabe eines Additivs wie vorstehend beschrieben;
- (c) wenigstens ein Mittel für die Auftrennung der partikelförmigen Zusammensetzung in Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße;
- (d) ggf. wenigstens ein Mittel für die Durchführung einer Säurewäsche.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist der Granulator (a) ein Fließbettgranulator.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung eignet sich besonders zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff.

Die erfindungsgemäßen Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung können beispielsweise mit einer Anlage zur Herstellung von Harnstoff kombiniert werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Beispiele:Beispiel 1:

In einer Versuchsanlage wurde Harnstoff in einem Fließbettgranulator mit einem zylindrischen Fließbett von 40 cm Durchmesser bei einer Temperatur von circa 108°C granuliert. Das Fließbett war auf der Unterseite mit einer perforierten Platte abgeschlossen, deren Löcher einen Durchmesser von 2,0 mm aufwiesen. Die Fluidisierungsluft strömte mit einer oberflächlichen Geschwindigkeit von circa 2 m/s in das Fließbett. Ein Überlauf wurde 10 cm oberhalb der Bodenplatte an der Seitenwand des Bettes angebracht. Eine definierte Menge (circa 45 kg) an Harnstoffpartikeln oder Harnstoffgranulat mit einer engen Größenverteilung wurde dann als Keime für die Granulierung in die Säule des Granulators gegeben. Das Bett mit den Keimen (circa 50 cm tief) wurde mit heißer Luft bei einer Temperatur von circa 100°C fluidisiert und mit der Zugabe von 96 bis 97 Gew.-%-iger Harnstofflösung mit einer Temperatur von circa 135°C begonnen, sobald das Bett die für den Lauf vorgesehene Temperatur von ca. 108°C erreicht hatte. Aus einem Vorratstank wurde dann die Harnstofflösung mit einem Wassergehalt von 3-4 Gew.-% mit einer Rate von 350 kg/h über eine Spritzdüse, welche bei einer Temperatur von circa 140°C mit Luft, zugeführt mit einer Rate von 240 kg/h, betrieben wurde, in den Fließbettgranulator gegeben. Die gemäß der nachstehenden Tabelle 1 eingesetzten Additive für die Granulierung wurden dann bei circa 135° mit der Harnstofflösung vermischt. Feststoffe wurden in regelmäßigen Intervallen von 5 Minuten über einen Auslass aus dem Fließbett abgeführt, um eine weitgehend konstante Höhe des Bettes zu erreichen. Die Proben der so entnommenen Feststoffe wurden dann jeweils gesiebt, um deren Größenverteilung zu bestimmen. Es wurden keine Feststoffe in den Fließbettgranulator zurückgeführt. Die Dauer pro Charge betrug jeweils circa 30 Minuten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Zufuhr unterbrochen, das Granulat auf circa 100°C abgekühlt, aus dem Fließbettgranulator entfernt und zu seiner Auftrennung in die unterschiedlichen Fraktionen gesiebt. Die Fraktion mit der gewünschten Größenverteilung wurde dann auf circa 60°C abgekühlt, um deren Produkteigenschaften zu analysieren. Alle Fraktionen wurden gewogen, um die Wachstumsrate des Granulates zu ermitteln. Des Weiteren wurde auch der Staub aus den Taschenfiltern der Abluftvorrichtung gesammelt und gewogen.

Entsprechend der vorstehend beschriebenen Vorgehensweise wurden auch Vergleichsversuche zur Granulierung ohne Additivzusatz sowie mit Polyvinylamin (PVA), einer Polyvinylamin/Polyethylenimin-Mischung oder einem Standardadditiv (Harnstoff-

Formaldehyd Additiv UF80) durchgeführt und das jeweils erhaltene Granulat entsprechend aufgearbeitet und analysiert.

Die nachstehende Tabelle 1a gibt die entsprechende Beurteilung der Granulate in Hinblick auf die Staubbildung, Druckfestigkeit, Dichte und Verklumpung wieder. Die ebenfalls angegebene Empfindlichkeit für die Staubbildung ist das Ergebnis einer visuellen Beurteilung von aufgefangenem Staub aus einem kleinen Fließbettkühler. Die verwendete Skala für die Bewertung der erhaltenen Granulate ist in Tabelle 1b wiedergegeben.

Tabelle 1a:

Additiv		---	UF80	PVA	PEI/PVA 95/5 Gew.- % ¹⁾	PEI/PVA/ Oxalsäure 5/90/5 Gew.-% ²⁾	Glutaraldehyd
Erfindungsgemäß (E) / Vergleich (V)		V	V	V	E	E	E
Dosierung mg/kg		0	5500	500	800	500	2500
Parameter	gut bedeutet						
Staub im Granulatorfilter	niedrig	5	2	5	3	2	2
Staubbildung Abkühlung	niedrig	5	2	4	2	3	1
Verklumpung %	keine	2	1	3	1	2	1
Klumpenhärte	FF	3	1	3	1	1	1
Druckfestigkeit	Hoch	4	2	3	3	2	1
Schüttdichte (lose)	hoch	3	1	3	1	1	3
Beurteilung (nicht gewichtet)		22	9	21	11	11	9

PVA: Polyvinylamin PEI: Polyethylenimin

1) jeweils bezogen auf das Gemisch aus PVA und PEI

2) jeweils bezogen auf das Gemisch aus PVA, PEI und Oxalsäure

Tabelle 1b:

Skala	Staub im Filter (%)	Staub Abkühlen	Druckfestigkeit kg	Schüttdichte (g/l)	Klumpen (%)	Härte (kg)
1	0-4	0	>3,5	>675	0	keine
2	>4-6	1	>3,0-3,5	675-665	0-10	gering
3	>6-8	2	>2,5-3,0	<665-655	11-20	mittel
4	>8-10	2-3	>2,0-2,5	<655-645	21-30	hart
5	>10	3	<2,0	<645	>30	

Beispiel 2:

Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurde der Einfluss eines erfindungsgemäßen Granulierungsadditivs aus Oxalsäure in verschiedenen Dosierungen und einer Mischung aus 500 mg/kg Polyethyleniminin und Polyvinylamin (40 Gew.-%/60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Mischung aus Polyethyleniminin und Polyvinylamin) bestimmt. Hierbei wurde die Oxalsäure in den Vorratstank der Harnstofflösung gegeben und die Polyethyleniminin/Polyvinylamin-Mischung dem der Düse zugeführten Harnstoffstrom vor dem Sprühen zugeführt. Die so erhaltene Harnstoff-Lösung mit einem Wassergehalt von 3 Gew.-% wurde dann bei einer Temperatur von 132 °C mit einer Rate von 350 kg/h zugeführt und die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Ein entsprechender Vergleichsversuch mit Formaldehyd wurde ebenfalls durchgeführt.

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist jeweils der Anteil an Staub im Fließbettgranulator wiedergegeben:

Tabelle 2:

	Erfindungsgemäß (E) / Vergleich (V)	Dosierung in mg/kg	Staubanteil / Granulator in %
Oxalsäure	E	0	5,19
	E	250	4,44
	E	500	4,05
	E	1000	2,81
Formaldehyd	V	4500	3,9

Beispiel 3:

Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurde der Einfluss erfindungsgemäßer Granulierungsadditive bestehend aus einer Mischung aus 500 mg/kg Polyethyleniminin und Polyvinylamin (40 Gew.-%/60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Mischung aus Polyethylenimin und Polyvinylamin) mit Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Glutaraldehyd sowie Glyoxylsäure auf die Granulierung von Harnstoff bestimmt. Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid und Glutaraldehyd wurden jeweils in den Harnstoffvorrat gegeben, die Glyoxylsäure sowie die Mischung aus Polyethyleniminin und Polyvinylamin wurden jeweils vor dem Sprühen dem der Düse zugeführten Harnstoffstrom zugegeben. Auch hier wurde die so erhaltene Harnstoff-Lösung mit einem Wassergehalt von 3 Gew.-% dann bei einer Temperatur von 132 °C mit einer Rate von 350 kg/h zugeführt und die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Ein entsprechender Vergleichsversuch mit Formaldehyd wurde ebenfalls durchgeführt.

	Erfindungsgemäß (E) / Vergleich (V)	Dosierung (mg/kg)	Druckfestigkeit (in kg)	Staubbildung (in %)
Kein Additiv	V	0	2,26	10,85
Formaldehyd	V	4500	3,75	3,90
Oxalsäure	E	1000	4,48	2,81
Zitronensäure	E	1000	4,05	4,44
Bernsteinsäure	E	1000	3,63	3,70
Phthalsäure	E	1000	3,84	3,70
Phthalsäureanhydrid	E	1000	4,72	2,48
Glutaraldehyd	E	1000	3,71	3,65
Glyoxylsäure	E	1500	5,07	2,74

Die Untersuchungen der gemäß den Beispielen 1-3 erhaltenen Granulate hat ergeben, dass sowohl die Staubbildung als auch die Eigenschaften des Granulats (Druckfestigkeit, Neigung zur Verklumpung) sich bei Zugabe der erfindungsgemäßen Additive verbesserten. Das Ergebnis war mit den bei der Verwendung von Formaldehyd erhaltenen Ergebnissen vergleichbar oder sogar besser, wobei wesentlich geringere Mengen an Additiv benötigt wurden.

Patentansprüche:

1. Partikelförmige Zusammensetzung enthaltend
 - (i) Harnstoff;und ein Additiv umfassend eine oder beide der Komponenten (ii) und (iii):
 - (ii) Kombination aus wenigstens einem Amino-Gruppen enthaltenden Polymer oder Oligomer und wenigstens einer funktionalisiertem Polyvinylverbindung;
 - (iii) wenigstens einen aliphatischen C₂-C₈ Dialdehyd;wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 60 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii) und (iii) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.
2. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das Additiv die Komponente (iv) umfasst:
 - (iv) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aliphatischen Tricarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aromatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, sowie der Aldehydsäuren, ihren Salzen und Anhydriden,wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 60 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.
3. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 enthaltend
 - (i) Harnstoff;und ein Additiv umfassend die Komponente (ii) und eine oder beide der Komponenten (iii) und (iv):
 - (ii) Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylalkohol oder Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin;
 - (iii) wenigstens einen aliphatischen C₂-C₈ Dialdehyd;
 - (iv) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aliphatischen Tricarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, der aromatischen

Dicarbonsäuren, ihren Salzen und Anhydriden, sowie der Aldehydsäuren, ihren Salzen und Anhydriden;

wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 97 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

4. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-3 enthaltend

(i) Harnstoff;

und ein Additiv umfassend die Komponente (ii) und eine oder beide der Komponenten (iii) und (iv):

(ii) Kombination aus Polyethylenimin und Polyvinylamin;

(iii) Ethandial und/oder Glutaraldehyd;

(iv) wenigstens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Glyoxylsäure und deren Salzen,

wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) > 97 Gew.-% und der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung < 1 Gew.-% beträgt.

5. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-4, wobei das Polyethylenimin der Komponente (ii) ein Molekulargewicht im Bereich von 500 - 2,000,000 Da aufweist.

6. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-5, wobei das Polyvinylamin der Komponente (ii) ein Molekulargewicht im Bereich von 500 - 1,000,000 Da aufweist.

7. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-6, wobei der Gewichtsanteil der Komponente (i) in der Zusammensetzung > 98 Gew.-%, bevorzugt > 98,5 Gew.-% beträgt.

8. Die partikelförmige Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der Summe der Komponenten (ii), (iii) und (iv) in der Zusammensetzung $< 0,5$ Gew.-%, bevorzugt $< 0,4$ Gew.-%, besonders bevorzugt $< 0,3$ Gew.-% und ganz besonders bevorzugt $< 0,25$ Gew.-% beträgt.
9. Verwendung eines Additivs wie in einem der Ansprüche 1-6 definiert zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff.
10. Ein Verfahren zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff umfassend die Schritte
 - (A) Bereitstellen einer Harnstoff-haltigen Lösung;
 - (B) Granulieren der Harnstoff-haltigen Lösung unter Zugabe eines Additivs definiert wie in einem der Ansprüche 1-6 definiert.
11. Das Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei der Harnstoff-Gehalt der Lösung > 60 Gew.-%, vorzugsweise > 95 Gew.-%, besonders bevorzugt > 97 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt > 98 Gew.-%, noch weiter bevorzugt $> 98,5$ Gew.-% beträgt.
12. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei die Granulierung in Schritt (B) mittels Fließbettgranulierung erfolgt umfassend die Schritte
 - (B1) Bereitstellen von Harnstoff-haltigen Keimen;
 - (B2) Fluidisieren der Harnstoff-haltigen Keime;
 - (B3) Aufsprühen der Harnstoff-haltigen Lösung auf die Keime unter Verwendung eines Additivs wie in einem der Ansprüche 1-6 definiert.
13. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10-12, wobei die Temperatur der Harnstoff-haltigen Lösung $> 130^{\circ}\text{C}$ beträgt.
14. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10-13 umfassend den Schritt (C):
 - (C) Auftrennung der partikelförmigen Harnstoff-Zusammensetzung nach ihrer Herstellung in drei Fraktionen aufgetrennt wird, wobei

eine Fraktion (F1) Partikel mit der gewünschten Zielgröße enthält,

eine Fraktion (F2) Partikel mit einer Größe oberhalb der gewünschten Zielgröße enthält, und

eine Fraktion (F3) Partikel mit einer Größe unterhalb der gewünschten Zielgröße enthält.

15. Das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10-14 umfassend den Schritt (D)
(D) Nasswäsche.
16. Partikelförmige Zusammensetzung erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10-15.
17. Verwendung einer partikelförmigen Harnstoff-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-8 oder 15 als Düngemittel, als technischer Harnstoff oder als Futterzusatz.
18. Vorrichtung zur Herstellung einer partikelförmigen Zusammensetzung enthaltend Harnstoff umfassend:
 - (a) einen Granulator;
 - (b) wenigstens ein Mittel für die Zugabe eines Additivs wie vorstehend beschrieben;
 - (c) wenigstens ein Mittel für die Auftrennung der partikelförmigen Zusammensetzung in Fraktionen unterschiedlicher Partikelgröße;
 - (d) ggf. wenigstens ein Mittel für die Durchführung einer Säurewäsche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C05C9/00 C07C273/14 A23K1/22 C05G3/00 B01J2/30
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)

C05C C07C A23K C05G B01J

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, BIOSIS, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 874 008 A1 (SNF SAS SOC PAR ACTIONS SIMPLI [FR]) 10 February 2006 (2006-02-10)	1-3, 5-11,16, 17
Y	page 3, line 12 - page 4, line 12	4
A	page 5, line 5 page 6, lines 11-19,25-28 page 2, line 20 - line 21 examples	12-15
X	US 2004/009878 A1 (LYNCH JAMES R [US] ET AL) 15 January 2004 (2004-01-15) claims 1-5,8,14,19,22, 35,42 paragraph [0015] paragraph [0017] paragraph [0021] examples ----- -/-	1,2,7,8, 11,16-18



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

22 September 2015

Date of mailing of the international search report

02/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Rodriguez Fontao, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/063599

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/091077 A1 (HOLLAND NOVOCHEM B V [NL]; BIJPOST ERIK ALEXANDER [NL]; VAN DER HOEVEN) 31 August 2006 (2006-08-31) claims 1-12 page 4, line 3 - line 26 page 5, line 25 - line 34 page 5, line 4 - line 9 examples 2-4 -----	1,2, 7-11,13, 16-18
X	FR 1 021 100 A (BASF AG) 13 February 1953 (1953-02-13) the whole document -----	1,2,7-9, 16,17
Y	EP 0 533 024 A2 (BAYER AG [DE]) 24 March 1993 (1993-03-24) page 3, line 14 - lines 20, 33-50 page 4, line 36 - page 5, line 22 claims -----	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063599

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2874008	A1	10-02-2006	AT 540910 T 15-01-2012
		AU 2005276323 A1 02-03-2006	
		CN 1993304 A 04-07-2007	
		EP 1771402 A1 11-04-2007	
		ES 2379366 T3 25-04-2012	
		FR 2874008 A1 10-02-2006	
		US 2007245786 A1 25-10-2007	
		WO 2006021708 A1 02-03-2006	
US 2004009878	A1	15-01-2004	US 2004009878 A1 15-01-2004
			US 2005113257 A1 26-05-2005
			US 2009013743 A1 15-01-2009
			US 2011259067 A1 27-10-2011
			US 2012186315 A1 26-07-2012
			US 2013213102 A1 22-08-2013
WO 2006091077	A1	31-08-2006	BR PI0606531 A2 30-06-2009
			CA 2593283 A1 31-08-2006
			EG 25463 A 10-01-2012
			EP 1843992 A1 17-10-2007
			ES 2435075 T3 18-12-2013
			RU 2367635 C2 20-09-2009
			US 2008190161 A1 14-08-2008
			WO 2006091077 A1 31-08-2006
FR 1021100	A	13-02-1953	NONE
EP 0533024	A2	24-03-1993	DE 4131345 A1 25-03-1993
			EP 0533024 A2 24-03-1993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C05C9/00 C07C273/14 A23K1/22 C05G3/00 B01J2/30 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C05C C07C A23K C05G B01J		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 874 008 A1 (SNF SAS SOC PAR ACTIONS SIMPLI [FR]) 10. Februar 2006 (2006-02-10)	1-3, 5-11,16, 17
Y	Seite 3, Zeile 12 - Seite 4, Zeile 12	4
A	Seite 5, Zeile 5 Seite 6, Zeilen 11-19,25-28 Seite 2, Zeile 20 - Zeile 21 Beispiele	12-15
X	----- US 2004/009878 A1 (LYNCH JAMES R [US] ET AL) 15. Januar 2004 (2004-01-15) Ansprüche 1-5,8,14,19,22, 35,42 Absatz [0015] Absatz [0017] Absatz [0021] Beispiele ----- -/--	1,2,7,8, 11,16-18
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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
22. September 2015		02/10/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rodriguez Fontao, M

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/091077 A1 (HOLLAND NOVOCHEM B V [NL]; BIJPOST ERIK ALEXANDER [NL]; VAN DER HOEVEN) 31. August 2006 (2006-08-31) Ansprüche 1-12 Seite 4, Zeile 3 - Zeile 26 Seite 5, Zeile 25 - Zeile 34 Seite 5, Zeile 4 - Zeile 9 Beispiele 2-4 -----	1,2, 7-11,13, 16-18
X	FR 1 021 100 A (BASF AG) 13. Februar 1953 (1953-02-13) das ganze Dokument -----	1,2,7-9, 16,17
Y	EP 0 533 024 A2 (BAYER AG [DE]) 24. März 1993 (1993-03-24) Seite 3, Zeile 14 - Zeilen 20, 33-50 Seite 4, Zeile 36 - Seite 5, Zeile 22 Ansprüche -----	4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063599

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2874008	A1	10-02-2006	AT 540910 T 15-01-2012
		AU 2005276323 A1 02-03-2006	
		CN 1993304 A 04-07-2007	
		EP 1771402 A1 11-04-2007	
		ES 2379366 T3 25-04-2012	
		FR 2874008 A1 10-02-2006	
		US 2007245786 A1 25-10-2007	
		WO 2006021708 A1 02-03-2006	
US 2004009878	A1	15-01-2004	US 2004009878 A1 15-01-2004
		US 2005113257 A1 26-05-2005	
		US 2009013743 A1 15-01-2009	
		US 2011259067 A1 27-10-2011	
		US 2012186315 A1 26-07-2012	
		US 2013213102 A1 22-08-2013	
WO 2006091077	A1	31-08-2006	BR PI0606531 A2 30-06-2009
		CA 2593283 A1 31-08-2006	
		EG 25463 A 10-01-2012	
		EP 1843992 A1 17-10-2007	
		ES 2435075 T3 18-12-2013	
		RU 2367635 C2 20-09-2009	
		US 2008190161 A1 14-08-2008	
		WO 2006091077 A1 31-08-2006	
FR 1021100	A	13-02-1953	KEINE
EP 0533024	A2	24-03-1993	DE 4131345 A1 25-03-1993
		EP 0533024 A2 24-03-1993	