

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-524635

(P2017-524635A)

(43) 公表日 平成29年8月31日(2017.8.31)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C05C 9/00 (2006.01)	C05C 9/00 A	2B150
A23K 50/15 (2016.01)	A23K 50/15	4H061

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-574075 (P2016-574075)	(71) 出願人	513058873
(86) (22) 出願日	平成27年6月17日 (2015.6.17)		ウーデ ファーティライザー テクノロジ
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月6日 (2017.2.6)		ー ベスローテン ヴェンノーツハップ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/063599		Uhde Fertilizer Tec
(87) 国際公開番号	W02015/193377		hnology B. V.
(87) 国際公開日	平成27年12月23日 (2015.12.23)		オランダ王国 エンエルー6042 エン
(31) 優先権主張番号	102014108703.8		ヴェー ルールモント, ノールトホーフェ
(32) 優先日	平成26年6月20日 (2014.6.20)		ン 19
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 尿素組成物および尿素組成物を生産するための方法

(57) 【要約】

本発明は、粒状の尿素含有組成物、この粒状の尿素含有組成物を生産するための方法および装置、肥料としての、工業用尿素としての、または飼料添加物としてのその使用および粒状尿素含有組成物を生産するための添加剤の使用に関する。本粒状組成物は、(i) 尿素；および構成要素 (ii) および (iii) の一方または両方を含む添加剤を含有し：(ii) は、少なくとも1つのアミノ基含有ポリマーまたはオリゴマーおよび少なくとも1つの官能基化ポリビニル化合物の組み合わせであり；(iii) は、少なくとも1つの脂肪族C2-C8ジアルデヒドであり；構成要素 (i) の重量比率は>60wt%であり、本組成物中の構成要素 (ii) および (iii) の合計の重量比率は<1wt%である。本添加剤はまた、構成要素 (iv) も含み：(iv) は、脂肪族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、脂肪族トリカルボン酸、それらの塩、無水物、芳香族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、およびアルデヒド酸およびそれらの塩および無水物の群から選択される少なくとも1つの化合物であり、構成要素 (i) の重量比率は>60wt%であり、本組成物中の構成要素 (ii)、(iii) および (iv) の合計の重量比率は<1wt%である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 尿素；

および構成要素 (i i) および (i i i) の一方または両方を含む添加剤；

(i i) アミノ基を含有する少なくとも 1 つのオリゴマーまたはポリマーおよび少なくとも 1 つの官能基化ポリビニル化合物の組み合わせ；

(i i i) 少なくとも 1 つの脂肪族 $C_2 - C_8$ ジアルデヒド

を含む粒状組成物であって；

構成要素 (i) の重量分率が、 $> 60 \text{ wt } \%$ であり、前記組成物中の構成要素 (i i) および (i i i) の合計の重量分率が $< 1 \text{ wt } \%$ である、

粒状組成物。

10

【請求項 2】

請求項 1 に記載の粒状組成物であって、前記添加剤が、構成要素 (i v) ；

(i v) 脂肪族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、脂肪族トリカルボン酸、それらの塩および無水物、芳香族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、およびアルデヒド酸、それらの塩および無水物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物

を含み、

構成要素 (i) の重量分率が $> 60 \text{ wt } \%$ であり、前記組成物中の構成要素 (i i) 、 (i i i) および (i v) の合計の重量分率が $< 1 \text{ wt } \%$ である、

粒状組成物。

20

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の粒状組成物であって、

(i) 尿素；

および構成要素 (i i) と、構成要素 (i i i) および (i v) の一方または両方とを含む添加剤；

(i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアルコールの組み合わせまたはポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせ；

(i i i) 少なくとも 1 つの脂肪族 $C_2 - C_8$ ジアルデヒド；

(i v) 脂肪族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、脂肪族トリカルボン酸、それらの塩および無水物、芳香族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、およびアルデヒド酸、それらの塩および無水物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物

を含み、

構成要素 (i) の重量分率が $> 97 \text{ wt } \%$ であり、前記組成物中の構成要素 (i i) 、 (i i i) および (i v) の合計の重量分率が $< 1 \text{ wt } \%$ である、

粒状組成物。

30

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の粒状組成物であって、

(i) 尿素；

および構成要素 (i i) と、構成要素 (i i i) および (i v) の一方または両方とを含む添加剤；

40

(i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせ；

(i i i) エタンジアルおよび／またはグルタルアルデヒド；

(i v) シュウ酸、コハク酸、クエン酸、フタル酸、フタル酸無水物、グリオキシル酸およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物

を含み、

構成要素 (i) の重量分率が $> 97 \text{ wt } \%$ であり、前記組成物中の構成要素 (i i) 、 (i i i) および (i v) の合計の重量分率が $< 1 \text{ wt } \%$ である、

粒状組成物。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の粒状組成物であって、構成要素 (i i) の前記ポリ

50

エチレンイミンの分子量が500から2,000,000Daの範囲である、粒状組成物。

【請求項6】

請求項1から5のいずれかに記載の粒状組成物であって、構成要素(i i)の前記ポリビニルアミンの分子量が500から1,000,000Daの範囲である、粒状組成物。

【請求項7】

請求項1から6のいずれかに記載の粒状組成物であって、前記組成物中の構成要素(i)の重量分率が、>98wt%、好ましくは>98.5wt%である、粒状組成物。

【請求項8】

請求項1から7のいずれかに記載の粒状組成物であって、前記組成物中の構成要素(i i)、(i i i)および(i v)の合計の重量分率が、<0.5wt%、好ましくは<0.4wt%、より好ましくは<0.3wt%、非常に好ましくは<0.25wt%である、粒状組成物。

【請求項9】

尿素を含む粒状組成物を生産するための、請求項1から6のいずれかに規定された添加剤の使用。

【請求項10】

尿素を含む粒状組成物を生産する方法であって、

(A) 尿素含有溶液を提供する段階と、

(B) 請求項1から6のいずれかに規定された添加剤を添加することにより前記尿素含有溶液をペレット化する段階とを含む、方法。

【請求項11】

請求項10に記載の方法であって、前記溶液の尿素含量が>60wt%、好ましくは>95wt%、より好ましくは>97wt%、非常に好ましくは>98wt%、さらにより好ましくは>98.5wt%である、方法。

【請求項12】

請求項10および11のいずれかに記載の方法であって、段階(B)のペレット化が、

(B1) 尿素含有シードを提供する段階；

(B2) 前記尿素含有シードを流動化する段階；

(B3) 請求項1から6のいずれかに規定された添加剤を用いて前記尿素含有溶液を前記シード上に噴霧する段階を含む、流動層ペレット化により行われる、方法。

【請求項13】

請求項10から12のいずれかに記載の方法であって、前記尿素含有溶液の温度が>130℃である、方法。

【請求項14】

請求項10から13のいずれかに記載の方法であって、段階(C)：

(C) 前記粒状尿素組成物の生成後に前記粒状尿素組成物を3つの画分に分離する段階であって、ここで、

1つの画分(F1)が、所望の標的サイズの粒子を含有し、

1つの画分(F2)が、所望の標的サイズを上回るサイズの粒子を含有し、

1つの画分(F3)が、所望の標的サイズを下回るサイズの粒子を含有する段階

を含む、方法。

【請求項15】

請求項10から14のいずれかに記載の方法であって、段階(D)：

(D) 湿潤スクラビング

を含む、方法。

【請求項16】

請求項10から15のいずれかに記載の方法によって得られる、粒状組成物。

【請求項 17】

肥料としての、工業用尿素としての、または飼料添加物としての、請求項 1 から 8 のいずれかまたは請求項 15 に記載の粒状尿素組成物の使用。

【請求項 18】

尿素を含む粒状組成物を生産するための装置であって、

(a) ペレタイザーと；

(b) 上記のような添加剤を添加するための少なくとも 1 つの手段と；

(c) 前記粒状組成物を異なる粒径の画分に分離するための少なくとも 1 つの手段と；

(d) 任意選択での、酸スクラブを実施するための少なくとも 1 つの手段と、

を含む、装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒状の尿素含有組成物、それを生産するための方法および装置、肥料としての、工業用尿素または飼料添加物としてのその使用および粒状の尿素含有組成物を生産するための添加物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

微粒子状の尿素含有組成物の生産のために、先行技術において様々な方法が知られている。一般的には、尿素粒子は、これまで、実質的に水不含の尿素融液（0.1 から 0.3 wt % の水含量）を噴霧結晶化塔（spray crystallization tower）の上部から周囲温度で上昇気流に噴霧し、液滴を凝固させて結晶（小球）を形成させるという噴霧結晶化により生産されてきた。このようにして得られた小球の直径は比較的小さく、機械的強度も低い。

20

【0003】

直径がより大きく、機械的特性がより良好である尿素粒子は現在、通常、例えば米国特許第 4,219,589 号明細書に記載のように、流動層において実質的に水不含の尿素融液または尿素水溶液をペレット化することにより生産される。これらのペレット化方法においては、尿素粒子上に噴霧される溶液中の水が蒸発し、尿素が粒子上に沈着し、2.5 mm 以上の所望の粒径のペレットを与えるように温度を選択して、尿素濃度が 70 から 99.9 wt % である尿素水溶液を平均直径が 20 から 120 μm である極めて微細な液滴の形態で尿素粒子の流動層に導入する。

30

【0004】

この方法は比較的大量の細塵を生じさせるので、特に使用される尿素溶液の水含量が 5 wt % を超える場合、この粉塵を減少させるペレット化添加物を使用するのが一般的である。これらの添加物の添加の結果として、ペレット粒子および特にそれらの表面は可塑性のままとなり、それらの回転運動および衝突の結果として、得られる粒子は丸くなり、表面が滑らかで機械的安定性が良好になる。したがって、このようにして得られるペレットは、高い圧縮強度および衝撃強度を有し、摩耗による粉塵形成が起こりにくくなり、さらに長期保存時でも凝結傾向が低い。このようなペレット化添加物は、流動層ペレット化で使用されるだけでなく、例えば噴霧結晶化またはドラムペレット化法など、他の方法でも使用される。

40

【0005】

使用されるペレット化添加物は、習慣的に、ホルムアルデヒドおよび／または水溶性付加物および／またはホルムアルデヒドおよび尿素的縮合生成物であるが、これらは比較的大量に添加しなければならず、その毒性のために操作上の問題が避けられない。UF80 または UF85 などの尿素－ホルムアルデヒドプレポリマーの導入により、急性の健康および環境リスクが低下してきているにもかかわらず、ホルムアルデヒドの排出は急性の健康および環境リスクをもたらす。さらにホルムアルデヒド蒸気への慢性的曝露に関連して、健康リスクの懸念も生じており、これは、このようなプレポリマーの使用によっても完

50

全に回避することはできない。

【0006】

尿素のペレット化に付随する別の問題は、粉塵の生成であり、これは直径が0.5mm未満の粒子を指す。この粉塵形成は、基本的に3つの起源に帰属する。第一に、流動層での粒子の運動および衝突によるペレットの摩耗があり、例えば生じる粉塵の量は実質的にペレットの機械的特性に依存する。さらに、各ケースのノズルが、ある一定の直径分布を有する液滴を生成させ、最も微細な液滴は、それらが尿素粒子に当たる前に凝結してしまい、つまり、このようにして形成される粉塵が、外向き気流(outgoing air)と一緒に再びペレタイザーから出て行く。最後に、粉塵の第三の起源は、巨大なペレット粒子の粉砕から得られるものであり、これは習慣的に先行技術の方法および設備においてペレタイザーに直接戻される。粉砕された粒子の10から20wt%は直径が1mm未満であり、この大部分が粉塵である。したがって、粉砕された粒子のこの分画によって、1から1.5%の粉塵／メートルトン最終生成物がペレタイザーに戻され、工場からの3から5%の総粉末／メトリックトン最終生成物がペレタイザーに起因する。

10

【0007】

上記で挙げられる欠点を防ぐかまたは軽減するために、ホルムアルデヒドおよびその水溶性付加物および／または縮合生成物に対する様々な代替物が研究されてきたが、これらもそれぞれ制約および／または欠点が妨げとなっている。

【0008】

一例は、米国特許第5,766,302号明細書に記載のようなアルカリ金属リグノスルホン酸塩の使用またはグリオキサルまたは炭水化物の使用である。しかし、得られる尿素生成物において、生産方法に依存して、これらの添加物の結果、帯黄色または茶色がかった色になり、これは、例えばメラミンの生産の場合など、多くの場合で望ましくない。一方で、界面活性物質、例えばペレット化添加物としてのポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコールの混合物は、例えば添加物を融液と混合する場合のように、泡立つ傾向があるため、または、スクラバーにおいて、処理した尿素粉塵が溶解し、スクラバーの効率に悪影響を与えるため、これらの物質の使用によって同様に問題が起こる。物質が泡を形成する傾向はまた、最終生成物に対しても重要性を有し、さらにこの生成物の密度はより低く、市場で拒絶される。したがって、全体的に、泡立ちに対する傾向は、いかなるものも、尿素ペレットの工業的応用において受け入れ難い。

20

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許第4,219,589号明細書

【特許文献2】米国特許第5,766,302号明細書

【発明の概要】

【0010】

したがって、本発明の目的は、先行技術の欠点がないかまたは少なくとも先行技術の欠点が軽減されている粒状の尿素含有組成物を生産するための方法を提供することである。

【0011】

この目的は、本記載および特許請求の範囲の主題により達成される。

40

【0012】

驚くべきことに、ある特定の添加剤を用いると、ホルムアルデヒドおよび尿素－ホルムアルデヒド縮合物を使用することなく、満足のいく特性を有する尿素含有の粒状組成物を得ることが可能であることが分かった。特にこのような方法で次のことが可能である：

- ・ホルムアルデヒドおよび尿素－ホルムアルデヒド縮合物の使用に付随する健康および環境リスクを回避し；および／または

- ・ホルムアルデヒドおよび尿素－ホルムアルデヒド縮合物を使用して生産した組成物と比較して、本組成物を生産するために費用効率がより良好な代替物を提供し；および／または

50

- ・本組成物の不要な着色を軽減するかまたは完全に回避し；および／または
- ・生産中または湿式スクラビング中に不要な発泡を軽減するかまたは完全に回避し；および／または
- ・ホルムアルデヒドおよび尿素－ホルムアルデヒド縮合物の使用の場合に匹敵する粒子成長を達成し；および／または
- ・本組成物の生産中の粉塵の形成を軽減するかまたは完全に回避し；および／または
- ・粒子が、ホルムアルデヒドおよび尿素－ホルムアルデヒド縮合物を用いて生産される組成物と比較して、特に、例えば圧縮強度、衝撃強度などの機械的特性、特に長期保存時の低い摩耗または凝結傾向に関して、少なくとも同等であるかまたは改善された特性を示す、粒状組成物を得ること。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の一態様は、次のものを含む粒状組成物に関する。

【0014】

(i) 尿素；

および構成要素 (ii) および (iii) の一方または両方を含む添加剤；

(ii) アミノ基を含有する少なくとも1つのオリゴマーまたはポリマーおよび少なくとも1つの官能基化ポリビニル化合物の組み合わせ；

(iii) 少なくとも1つの脂肪族 $C_2 - C_8$ ジアルデヒド

(ここで構成要素 (i) の重量分率は、 $>60 \text{ wt} \%$ であり、本組成物中の構成要素 (ii) および (iii) の合計の重量分率は $<1 \text{ wt} \%$ である。)

20

【0015】

アミノ基を含有し、本発明に従い使用されるオリゴマーおよびポリマーは、特に、分子量 (MW) が 250 から 2,000,000、300 から 2,000,000、350 から 2,000,000、400 から 2,000,000、450 から 2,000,000、500 から 2,000,000、550 から 2,000,000、600 から 2,000,000、650 から 2,000,000、700 から 2,000,000、750 から 2,000,000、800 から 2,000,000、850 から 2,000,000、900 から 2,000,000、950 から 2,000,000、1000 から 2,000,000、1050 から 2,000,000、1100 から 2,000,000、1150 から 2,000,000 および 1200 から 2,000,000 ダルトンであるポリマーおよびオリゴマーを含む。

30

【0016】

例えば、本発明に従い使用される、アミノ基を含有するオリゴマーおよびポリマーの分子量 (MW) は、500 から 1,000,000、550 から 1,000,000、600 から 1,000,000、650 から 1,000,000、700 から 1,000,000、750 から 1,000,000、800 から 1,000,000、850 から 1,000,000、900 から 1,000,000、950 から 1,000,000、1000 から 1,000,000、1050 から 1,000,000、1100 から 1,000,000、1150 から 1,000,000 およびまた 1200 から 1,000,000 ダルトンであり得るか、または 500 から 10,000、550 から 10,000、600 から 10,000、650 から 10,000、700 から 10,000、750 から 10,000、800 から 10,000、850 から 10,000、900 から 10,000、950 から 10,000、1000 から 10,000、1050 から 10,000、1100 から 10,000、1150 から 10,000 および 1200 から 10,000 ダルトンの範囲であり得る。

40

【0017】

アミノ基を含有するオリゴマーおよびポリマーの窒素含量は、好ましくは、ポリマーまたはオリゴマーの重量に対して 10 から 50 wt % であり得、互いに独立にアルキルまたはアリールアルキル基、例えば $C_1 - C_6$ アルキルまたはアリール $C_1 - C_3$ アルキルなど

50

を含有する、一級、二級または三級アミノ基を含有し得、ここでアリールは特にフェニルまたはピリジルであり得、これは未置換であり得るかまたはF、Cl、Br、CF₃、C₁ - 6 アルキル、C₁ - 6 アルコキシ、NH₂、C₁ - 6 アルキルアミノおよびジ(C₁ - 6 アルキル)アミノからなる群から互いに独立に選択される1、2、3、4または5個の置換基により置換されていてもよいものであり得る。

【0018】

アミノ基を含有するオリゴマーおよびポリマーとして、例えばポリアミン、ポリマー性ポリアミン、窒素置換ビニルポリマー、ポリオキサゾリン、ポリプロピレンイミンおよびそのデンドリマー、ポリエチレンイミンおよびそのデンドリマー、ポリアミドアミンおよびそのデンドリマーおよびまたコポリマーおよび誘導体および述べられた物質の2つ以上の組み合わせが考慮される。

10

【0019】

アミノ基を含有する好ましいオリゴマーおよびポリマーは、ポリアミンおよびポリマー性ポリアミン、ポリアルキレンイミン、例えばポリエチレンイミンおよびポリプロピレンイミンなど、例えば、ポリビニルアミン、ポリアルコキシル化ポリアミン、エトキシ化ポリアミン、プロポキシ化ポリアミン、アルキル化およびベンジル化ポリアミンおよびまた上述の構成要素の2つ以上の組み合わせを含む。

【0020】

アミノ基を含有するオリゴマーおよびポリマーとしての使用に特に好ましいのは、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンデンドリマーおよびまたそれらのコポリマー、誘導体およびこれらの構成要素の少なくとも2つの混合物である。

20

【0021】

適切なポリエチレンイミンは、例えば10個以上のモノマー単位を有する直鎖状または分岐状ポリエチレンイミンポリマーまたはオリゴマー、およびまたそれらの誘導体、類似体、コポリマーおよびこれらの構成要素の少なくとも2つの混合物を含み得る。

【0022】

ポリエチレンイミンは、エチレンイミンの重合を通じて得ることができ、例えばLupasol (登録商標) およびEpomin (登録商標) 製品ファミリーなどの形態で、特に製品Lupasol (登録商標) G20、Lupasol (登録商標) FG、Lupasol (登録商標) G35、Lupasol (登録商標) PおよびLupasol (登録商標) 1595 (Lupasol (登録商標) 製品はBASF (Florham Park, NJ, USA) から入手可能) の形態で、およびまたEpomin (登録商標) SP-003、Epomin (登録商標) SP-006、Epomin (登録商標) SP-012、Epomin (登録商標) SP-018、Epomin (登録商標) SP-200、Epomin (登録商標) SP-1000およびEpomin (登録商標) SP-1050 (Epomin (登録商標) 製品は日本触媒 (日本、大阪) から入手可能) の形態で市販されている。

30

【0023】

本発明に従う官能基化ポリビニル化合物として考えられるものは、特に、繰り返し単位(CHXCHY)_n (式中、Xは、H、NH₂、OH、COOH、COR、CONH₂、CH₂NH₂、CH₂NHR、CH₂OHおよびCH₂ORからなる群から選択され、Yは、NH₂、OH、COOH、COR、CONH₂、CH₂NH₂、CH₂NHR、CH₂OHおよびCH₂ORからなる群から選択され、Rは、各ケースにおいて、互いに独立に、アルキル、とりわけC₁ - 6 アルキル、またはアリール、とりわけフェニルまたはピリジルであり得、これらは未置換であり得るか、またはF、Cl、Br、CF₃、C₁ - 6 アルキル、C₁ - 6 アルコキシ、NH₂、C₁ - 6 アルキルアミノおよびジ(C₁ - 6 アルキル)アミノからなる群から互いに独立に選択される1、2、3、4または5個の置換基により置換されていてもよいものであり得る。) に基づく化合物である。

40

【0024】

本発明に従い使用される官能基化ポリビニル化合物は、例えば、分子量(MW)が25

50

0 から 2, 000, 000、300 から 2, 000, 000、350 から 2, 000, 000、400 から 2, 000, 000、450 から 2, 000, 000、500 から 2, 000, 000、550 から 2, 000, 000、600 から 2, 000, 000、650 から 2, 000, 000、700 から 2, 000, 000、750 から 2, 000, 000、800 から 2, 000, 000、850 から 2, 000, 000、900 から 2, 000, 000、950 から 2, 000, 000、1000 から 2, 000, 000、1050 から 2, 000, 000、1100 から 2, 000, 000、1150 から 2, 000, 000 および また 1200 から 2, 000, 000 ダルトンであり得る。

【0025】

企図される官能基化ポリビニル化合物は、好ましくはポリビニルアルコールまたはポリビニルアミンまたはそれらの混合物である。特に好ましくは、官能基化ポリビニル化合物はポリビニルアミンである。

10

【0026】

ポリビニルアミンおよびポリビニルアルコールの分子量 (MG) は、それぞれ好ましくは、500 から 1, 000, 000、550 から 1, 000, 000、600 から 1, 000, 000、650 から 1, 000, 000、700 から 1, 000, 000、750 から 1, 000, 000、800 から 1, 000, 000、850 から 1, 000, 000、900 から 1, 000, 000、950 から 1, 000, 000、1000 から 1, 000, 000、1050 から 1, 000, 000、1100 から 1, 000, 000、1150 から 1, 000, 000 および また 1200 から 1, 000, 000 ダルトンであり得るか、または 500 から 10, 000、550 から 10, 000、600 から 10, 000、650 から 10, 000、700 から 10, 000、750 から 10, 000、800 から 10, 000、850 から 10, 000、900 から 10, 000、950 から 10, 000、1000 から 10, 000、1050 から 10, 000、1100 から 10, 000、1150 から 10, 000 および また 1200 から 10, 000 ダルトンの範囲であり得る。

20

【0027】

適切なポリビニルアミンは、特にビニルホルムアミドモノマー由来である直鎖状ポリマーおよびコポリマーを含み、陽イオン性および陰イオン性ポリビニルアミンコポリマーおよびまた荷電およびプロトン化ポリビニルアミンを含み得る。

30

【0028】

適切なポリビニルアミンは、市販されており、例えば、Lupamin (登録商標) 製品ファミリーなど、とりわけ製品 Lupamin (登録商標) 1595、Lupamin (登録商標) 4500、Lupamin (登録商標) 5095、Lupamin (登録商標) 9030、Lupamin (登録商標) 9050 および Lupamin (登録商標) 9095 のものである。陽イオン性および陰イオン性ポリビニルアミンコポリマーの例は、Luredur (登録商標) 製品ファミリーなど、とりわけ、製品 Luredur (登録商標) Amna、Luredur (登録商標) AV、Luredur (登録商標) VH、Luredur (登録商標) VI、Luredur (登録商標) VM、Luredur (登録商標) PR8094、Luredur (登録商標) PR8261 および Luredur (登録商標) PR8349 のものである。荷電またはプロトン化ポリビニルアミンの例は、Catiofast (登録商標) 製品シリーズの製品など、とりわけ製品 Catiofast (登録商標) GM、Catiofast (登録商標) PL、Catiofast (登録商標) PR8236、Catiofast (登録商標) VCB、Catiofast (登録商標) VFH、Catiofast (登録商標) VLW、Catiofast (登録商標) VMP および Catiofast (登録商標) VSH の製品である。Lupamin (登録商標)、Luredur (登録商標) および Catiofast (登録商標) 製品は BASF (Florham Park, NJ, USA) から入手可能である。

40

【0029】

50

本発明の構成要素 (i i i) として使用されるのは、直鎖状または分岐状脂肪族 $C_2 - C_8$ ジアルデヒドである。添加剤構成要素 (i i i) として好ましく企図されるのは、エタンジアルまたはグルタルアルデヒド、より好ましくはグルタルアルデヒドである。

【0030】

別段の断りがない限り、本粒状組成物と関連して与えられる重量の数量 (wt %) は、各ケースにおいて常に本微粒子状組成物の総重量に対するものである。熟練者は、指定の構成要素および重量の数量が粒子のあらゆる部分、しかしごく一部であるものに対して満たされる必要はないが、かわりに、生成される粒子の典型的な量を超えて平均して満たされなければならないことを認識する。

【0031】

本発明の粒状組成物は、述べられたものに加えてさらなる構成物を含み得る。構成物の性質およびまたそれらの量は、例えば使用される構成要素 (i) に依存する。したがって、本発明の粒状組成物は、例えば 0.05 から 0.5 wt %、より具体的には 0.1 から 0.3 wt % の量で水を含み得、尿素合成の副産物、例えばビウレットまたは NH_3 などを含み得る。副産物の割合は習慣的に 1.5 wt % を超えず、とりわけ 1.25 wt % を超えない。

【0032】

好ましい一実施形態において、本粒状組成物は、添加剤の構成要素 (i v) として、脂肪族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、脂肪族トリカルボン酸、それらの塩および無水物、芳香族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、およびアルデヒド酸、それらの塩および無水物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物を含み、ここで好ましくは構成要素 (i) の重量分率は $> 60 \text{ wt } \%$ であり、本組成物中の構成要素 (i i)、(i i i) および (i v) の合計の重量分率は $< 1 \text{ wt } \%$ である。

【0033】

熟練者は、使用される構成要素 (i i)、(i i i) および (i v) が、本粒状組成物の生産中に、互いにであってもよく、およびまた尿素構成要素 (i) とであってもよい、部分的または完全な相互作用を受け得ることを認識する。既知の例としては、アルデヒドおよび／またはカルボン酸無水物に対する、尿素との共有結合の形成または尿素およびカルボン酸からの複合体の形成を伴う、架橋が挙げられる。ポリビニルアルコールおよびポリビニルアミンなどの構成要素は、例えば、水素結合を形成する傾向がある。したがって、得られる最終生成物において、本粒状組成物を生産するために使用される構成要素は、部分的にまたは完全に修飾された形態で存在していてもよい。本発明はまた、この種の修飾された構成要素も包含する。

【0034】

特に好ましい一実施形態において、本発明の粒状組成物は次のものを含む。

【0035】

(i) 尿素；

および構成要素 (i i) と、構成要素 (i i i) および (i v) の一方または両方と、を含む添加剤：

(i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアルコールの組み合わせまたはポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせ；

(i i i) 少なくとも 1 つの脂肪族 $C_2 - C_8$ ジアルデヒド；

(i v) 脂肪族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、脂肪族トリカルボン酸、それらの塩および無水物、芳香族ジカルボン酸、それらの塩および無水物、およびアルデヒド酸、それらの塩および無水物の群から選択される少なくとも 1 つの化合物

(ここで、好ましくは、構成要素 (i) の重量分率は、 $> 97 \text{ wt } \%$ であり、本組成物中の構成要素 (i i)、(i i i) および (i v) の合計の重量分率は $< 1 \text{ wt } \%$ である。)

【0036】

本発明の組成物が構成要素 (i v) として脂肪族ジカルボン酸を含む場合、この酸は、

10

20

30

40

50

好ましくは、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸およびまたそれぞれのケースでのそれらの塩および無水物からなる群から選択され得る。構成要素 (i v) のジカルボン酸として特に好ましいのはシュウ酸、コハク酸またはこれらの2種類の酸の混合物である。

【0037】

本発明の組成物が構成要素 (i v) として脂肪族トリカルボン酸である場合、この酸は、好ましくはクエン酸、イソクエン酸およびまたそれぞれのケースにおけるそれらの塩および無水物はからなる群から選択され得る。構成要素 (i v) のトリカルボン酸として特に好ましいのはクエン酸である。

10

【0038】

本発明の組成物が構成要素 (i v) として芳香族ジカルボン酸またはその無水物を含む場合、この酸または無水物は、好ましくはフタル酸、フタル酸無水物、イソフタル酸およびテレフタル酸からなる群から選択され得る。構成要素 (i v) の芳香族ジカルボン酸またはその無水物として特に好ましいのは、フタル酸、フタル酸無水物またはそれらの混合物である。

【0039】

本発明の組成物が構成要素 (i v) としてアルデヒド酸を含む場合、この酸は好ましくはグリオキシル酸である。

【0040】

その塩の形態の構成要素 (i v) の酸の場合、企図される塩は、特にアルカリ金属、例えばナトリウムおよびカリウムなど、の塩、およびアルカリ土類金属、例えばカルシウムおよびマグネシウムなど、の塩だけでなく、またアンモニウム塩、とりわけ $[\text{NH}_x \text{R}_4 - x]^+$ 型のもの (式中、 $x = 0, 1, 2, 3$ または 4 であり、 R は直鎖状または分岐状 C_{1-4} アルキルラジカルである。) である。

20

【0041】

別の好ましい実施形態において、本粒状組成物は次のものを含む。

【0042】

(i) 尿素；

および構成要素 (i i) と、構成要素 (i i i) および (i v) の一方または両方と、を含む添加剤；

30

(i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせ；

(i i i) エタンジアルおよび／またはグルタルアルデヒド；

(i v) シュウ酸、コハク酸、クエン酸、フタル酸、フタル酸無水物、グリオキシル酸およびそれらの塩からなる群から選択される少なくとも1つの化合物

(ここで構成要素 (i) の重量分率は、 $> 97 \text{ wt} \%$ であり、本組成物中の構成要素 (i i)、(i i i) および (i v) の合計の重量分率は $< 1 \text{ wt} \%$ である。)

【0043】

本粒状組成物の特に好ましい実施形態は、次のものを含む。

【0044】

(i) 尿素；

および群 (a) ~ (i) から選択される添加剤；

(a) (i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせを含む添加物；

(b) (i i i) グルタルアルデヒドを含む添加剤；

(c) (i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび (i v) シュウ酸を含む添加剤；

(d) (i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび (i v) クエン酸を含む添加剤；

(e) (i i) ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび (i v

40

50

）コハク酸を含む添加剤；

（f）（ii）ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび（iv）フタル酸を含む添加剤；

（g）（ii）ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび（iv）フタル酸無水物を含む添加剤；

（h）（ii）ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび（iv）グルタルアルデヒドを含む添加剤；

（i）（ii）ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせおよび（iv）グリオキシル酸を含む添加剤

（ここで構成要素（i）の重量分率は、 $>97\text{wt}\%$ であり、本組成物中の構成要素（ii）、（iii）および（iv）の合計の重量分率は $<1\text{wt}\%$ である。）。 10

【0045】

本粒状組成物中の構成要素（i）の重量分率は、好ましくは $>97\text{wt}\%$ 、より好ましくは $>98\text{wt}\%$ 、非常に好ましくは $>98.5\text{wt}\%$ である。

【0046】

添加剤構成要素の重量分率は、例えば使用される構成要素（ii）、（iii）および（iv）に依存して変動し得る。好ましくは、本粒状組成物中の構成要素（ii）、（iii）および（iv）の合計の重量分率は、 $<0.5\text{wt}\%$ 、より好ましくは $<0.4\text{wt}\%$ 、非常に好ましくは $<0.3\text{wt}\%$ 、さらにより好ましくは $<0.25\text{wt}\%$ である。 20

【0047】

添加剤構成要素が2つ以上の構成要素を含む場合、それらの相対的割合も変動し得る。したがって、例えば構成要素（ii）および（iii）の重量比または構成要素（ii）および（iv）の重量比は、1：20から20：1、好ましくは1：15から15：1、より好ましくは1：10から10：1の範囲であり得、その間の増分値を包含し得る。

【0048】

本粒状組成物の特に好ましい実施形態は、ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせを含む。これらの2つの構成要素の組み合わせ内のポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの重量比は、例えば1：20から20：1、好ましくは1：15から15：1、より好ましくは1：10から10：1の範囲のように変動し、その間の増分値を含み得る。 30

【0049】

さらに、この2つの構成要素ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせと構成要素（iii）との重量比またはこの2つの構成要素ポリエチレンイミンおよびポリビニルアミンの組み合わせと構成要素（iv）との重量比もまた変動し得、各ケースにおいて例えば1：20から20：1、好ましくは1：15から15：1、より好ましくは1：10から10：1の範囲であり得、その間の増分値を含み得る。

【0050】

好ましい一実施形態において、本発明の粒状組成物は実質的にホルムアルデヒド不含である。「実質的にホルムアルデヒド不含」という表現は、本発明の目的に対して、本組成物が $<0.1\text{wt}\%$ 、好ましくは $<0.05\text{wt}\%$ 、より好ましくは $<0.005\text{wt}\%$ およびさらにより好ましくは $<0.0005\text{wt}\%$ のホルムアルデヒドを含有することを意味する。 40

【0051】

本発明のさらなる態様は、尿素を含む粒状組成物を生産するための上記のような添加剤の使用に関する。

【0052】

本発明の粒状組成物に関連する上記の全ての好ましい実施形態は、尿素を含む粒状組成物を生産するための本発明による添加剤の使用に対しても同様に妥当であり、したがってこの点で繰り返さない。 50

【0053】

本発明のさらなる態様は、尿素を含む粒状組成物を生産するための方法であって、次の段階を含む方法に関する：

(A) 尿素含有溶液を提供し；

(B) 上記のような組成を有する添加剤の添加によって尿素含有溶液をペレット化する。

【0054】

本発明の粒状組成物に関連する上記の全ての好ましい実施形態は、尿素を含む粒状組成物を生産するための本発明の方法に対しても同様に妥当であり、したがってこの点で繰り返さない。

【0055】

本発明の方法の好ましい一実施形態において、段階(A)で使用される溶液の尿素含量は $>60\text{wt}\%$ 、好ましくは $>95\text{wt}\%$ 、より好ましくは $>97\text{wt}\%$ 、非常に好ましくは $>98\text{wt}\%$ 、さらにより好ましくは $>98.5\text{wt}\%$ である。

【0056】

段階(B)のような添加剤の添加による尿素含有溶液のペレット化は、例えば噴霧結晶化(小球化)、ドラムペレット化または流動層ペレット化のような熟練者にとって公知の従来技術に従い行い得る。

【0057】

本発明の方法の好ましい一実施形態において、段階(B)のペレット化は、次の段階を含む、流動層ペレット化により行う：

(B1) 尿素含有シードを提供し；

(B2) 尿素含有シードを流動化し；

(B3) 上記のような組成を有する添加物を用いて尿素含有溶液上に噴霧する。

【0058】

添加剤が2つ以上の構成要素を含む場合、それらは、本発明の方法において、それぞれ個別にまたは一緒に使用され得るか、または予混合物の形態で使用され得る。時間および構成要素の添加は変動し得る。したがって、例えば、提供される尿素溶液に1つ以上の構成要素を添加するかまたは尿素含有溶液を噴霧により適用する直前まで構成要素の1つ以上を尿素含有溶液に添加しないことが可能である。構成要素の性質に依存して、溶液、懸濁液、エマルジョンなどの形態でそれらを使用することは有利であり得る。溶液または他の処方物に対して企図される適切な液体としては、特に、水だけでなく、有機溶媒、例えばアルコール、エーテルなども挙げられる。

【0059】

尿素含有溶液の温度は好ましくは $>130^{\circ}\text{C}$ である。

【0060】

本発明の一実施形態において、本方法は次の段階(C)を含む：

(C) 粒状尿素組成物の生産後、この粒状尿素組成物を次の3つの分離される画分に分離する：

1つの画分(F1)は、所望の標的サイズの粒子を含有し、

1つの画分(F2)は、所望の標的サイズを上回るサイズの粒子を含有し、

1つの画分(F3)は、所望の標的サイズを下回るサイズの粒子を含有し、

好ましくは粒子粉碎後の画分F2および画分F3を手順に戻す。

【0061】

尿素生産のための設備および粒状組成物へのそのさらなる処理において、アンモニアも習慣的に得られる。このアンモニアは、適切な酸、例えば硝酸または硫酸で不純物をスクラビングすることによって、例えば肥料におけるさらなる使用のために供給し得る、例えば硝酸アンモニウムまたは硫酸アンモニウムなどの対応するアンモニウム塩に変換し得る。酸スクラブ(acid scrub)の適切な方法および実施は、例えば国際公開第2010/060535号に記載されている。

10

20

30

40

50

【0062】

さらなる実施形態において、本発明の方法は次の段階（D）を含む：

（D）酸スクラビング（acid scrubbing）

酸スクラビング（acid scrubbing）はまた有利に構成要素（iv）の上記の酸を用いても完遂し得るので、得られる塩を本発明に従い使用される添加剤中の構成要素（iv）として利用し得る。

【0063】

本発明のさらなる態様は、上記のような本発明の方法により入手可能な粒状組成物に関する。

【0064】

本発明のさらなる態様は、肥料としての、工業用尿素としての、または飼料添加物としての、とりわけ例えばウシなどの反すう動物用の飼料添加物としての、上記のような粒状尿素組成物の使用である。

【0065】

本発明のさらなる態様は、尿素を含む粒状組成物を生産するための装置であって、次のものを含む装置に関する：

（a）ペレタイザー；

（b）上記のような添加剤を添加するための少なくとも1つの手段；

（c）本粒状組成物を異なる粒径の画分に分離するための少なくとも1つの手段；

（d）任意選択での、酸スクラブ（acid scrub）を実施するための少なくとも1つの手段。

【0066】

本発明の装置の好ましい一実施形態において、ペレタイザー（a）は流動層ペレタイザーである。

【0067】

本発明の装置は、本発明の方法を実施するために特に適切である。したがって、本発明のさらなる態様は、尿素を含む粒状組成物を生産するための本発明の方法を実施するための本発明の装置の使用に関する。

【0068】

本発明の方法および本発明の装置は、例えば尿素生産のための設備と組み合わせ得る。

【0069】

実施例を使用して本発明を以下で明らかにする。これらの説明は単なる代表であり、本発明の一般概念を制限するものではない。

【0070】

[実施例]

[実施例1]

実験設備において、108℃前後の温度で直径40cmの円筒状流動層を有する流動層ペレタイザー中で尿素をペレット化した。下側の流動層の終端は、孔の直径が2.0mmの多孔板により形成されていた。流動化気流は、2m/s前後の空塔速度で流動層に流入した。排水口は、流動層の側壁の、底板から10cm上方に配置した。次いで、ペレット化のためのシードとして、定められた量（45kg前後）の、狭い粒度分布の尿素粒子または尿素ペレットをペレタイザーのカラムに添加した。100℃前後の温度の熱風を用いてシードが入っている層（深さ50cm前後）を流動化し、この層が稼働のための108℃前後の温度に到達したらすぐに、135℃前後の温度の96から97wt%の強度の尿素溶液の添加を開始した。次にリザーバタンクから、噴霧ノズルを介して、水含量が3から4wt%の尿素溶液を350kg/hの速度で流動層ペレタイザーに導入し、240kg/hの速度で空気を供給しながら、これを140℃前後の温度で稼働させた。次に、下の表1に従い使用されるペレット化添加剤を135℃前後で尿素溶液と混合した。実質的に一定の層高（bed height）を維持するために、5分の一定間隔で排出口を介して固形物を流動層から除去した。次いで、それらの粒度分布を調べるために、このよう

10

20

30

40

50

にして抜き取られた固形の試料をふるいにかけて。固形物は流動層ペレタイザーに戻さなかった。バッチあたりの持続時間は、各ケースにおいて30分前後であった。この時間の終了後、供給を中止し、ペレットを100℃前後に冷却し、流動層ペレタイザーから除去し、ふるいにかけて、ペレットを様々な画分に分離した。次いで、その生成物特性の分析のために、所望の粒径分布を有する分画を60℃前後に冷却した。ペレットの成長速度を調べるために、画分全ての重量を測定した。さらに、外向き気流(outgoing air)装置のバッグフィルターからの粉塵も回収し、重量を測定した。

【0071】

上記の手順に従い、添加剤を添加せずに、またポリビニルアミン(PVA)とともに、ポリビニルアミン／ポリエチレンイミン混合物とともに、または標準的添加剤(尿素ホルムアルデヒド添加剤UF80)とともに、各ケースで得られたペレットを処理し、相応に分析して、比較ペレット化実験も行った。

【0072】

以下の表1aは、粉立ち、圧縮強度、密度および凝結性の点での、ペレットの対応する評価を示す。同様に示される粉立ち感度(dusting sensitivity)は、小型の流動層冷却器から回収された粉塵の視覚判定の結果である。得られたペレットの評価のために使用したスケールを表1bで示す。

【表1】

表 1a:

添加物		---	UF80	PVA	PEI/PVA 95/5 wt% ¹⁾	PEI/PVA/ シュウ酸 5/90/5 wt% ²⁾	グルタルアル デヒド
発明(I) / 比較(C)		C	C	C	I	I	I
計測 mg/kg		0	5500	500	800	500	2500
パラメーター	良好な 手段 (good means)						
ペレタイザーフィ ルター中の粉塵	低	5	2	5	3	2	2
散粉冷却	低	5	2	4	2	3	1
凝結性%	なし	2	1	3	1	2	1
凝結物の硬さ	FF	3	1	3	1	1	1
圧縮強度	高	4	2	3	3	2	1
かさ密度(非圧縮)	高	3	1	3	1	1	3
評価 (重量測定せず)		22	9	21	11	11	9

PVA:ポリビニルアミン PEI:ポリエチレンイミン

1)各ケースにおいて PVA および PEI の混合物に基づく。

2)各ケースにおいて PVA、PEI およびシュウ酸の混合物に基づく。

【表 2】

表 1b:

スケール	フィルター中の粉塵(%)	粉塵冷却	圧縮強度 kg	かさ密度 (g/l)	凝結性 (%)	硬さ(kg)
1	0-4	0	>3.5	>675	0	なし
2	>4-6	1	>3.0-3.5	675-665	0-10	低
3	>6-8	2	>2.5-3.0	<665-655	11-20	中程度
4	>8-10	2-3	>2.0-2.5	<655-645	21-30	硬
5	>10	3	<2.0	<645	>30	

10

【0073】

〔実施例 2〕

実施例 1 に記載の手順に従い、シュウ酸を含む本発明のペレット化添加剤の効果を様々なレベルで測定し、500mg/kg のポリエチレンジイミニン (polyethylenimine) およびポリビニルアミン (各ケースにおいてポリエチレンジイミニンおよびポリビニルアミンの混合物に対して 40wt%/60wt%) の混合物の効果が判明した。このケースにおいて、尿素溶液リザーバタンクにシュウ酸を添加し、噴霧前に、ノズルに送り込まれた尿素流にポリエチレンジイミニン (polyethylenimine) /ポリビニルアミン混合物を供給した。次いで、水含量が 3wt% である、得られた

20

【0074】

以下の表 2 は、各ケースにおける流動層ペレタイザー中の粉塵の画分を示す：

【表 3】

表 2:

	本発明(I) / 比較(C)	計測 mg/kg 単位	粉塵分画/ペレタイザー(%)
シュウ酸	I	0	5.19
	I	250	4.44
	I	500	4.05
	I	1000	2.81
ホルムアルデヒド	C	4500	3.9

30

【0075】

〔実施例 3〕

実施例 1 に記載の手順に従い、尿素のペレット化に対する、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、フタル酸無水物、グルタルアルデヒドおよびグリオキシル酸を用いた、500mg/kg のポリエチレンジイミニン (polyethylenimine) およびポリビニルアミン (各ケースにおいてポリエチレンジイミニンおよびポリビニルアミンの混合物に対して 40wt%/60wt%) の混合物からなる本発明のペレット化添加剤の効果が判明した。シュウ酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、フタル酸無水物およびグルタルアルデヒドを尿素リザーバにそれぞれ添加し、一方でグリオキシル酸およびまたポリエチレンジイミニンおよびポリビニルアミンの混合物も、各ケースにおいて噴霧前に、ノズルに送り込まれた尿素流に添加した。次いで、ここで再び、水含量が 3wt% である、得られた尿素溶液を、132℃の温度で 350kg/h の速度で供給し、生成物を実施例 1 に記載のように処理した。ホルムアルデヒドを用いた対応する比較実験を同様に行った。

40

【表 4】

	本発明(I) / 比較(C)	計測 (mg/kg)	圧縮強度(kg 単位)	散粉 (%)
添加物なし	C	0	2.26	10.85
ホルムアルデヒド	C	4500	3.75	3.90
シュウ酸	I	1000	4.48	2.81
クエン酸	I	1000	4.05	4.44
コハク酸	I	1000	3.63	3.70
フタル酸	I	1000	3.84	3.70
フタル酸無水物	I	1000	4.72	2.48
グルタルアルデヒド	I	1000	3.71	3.65
グリオキシル酸	I	1500	5.07	2.74

10

【0076】

実施例 1 から 3 に従い得られたペレットの試験から、粉塵およびペレットの特性（圧縮強度、凝結性の傾向）の両方が、本発明の添加剤の添加時に改善したことが示された。この結果は、ホルムアルデヒドを用いた場合に得られた結果と同等であるかまたはこれよりもさらに良好であり、必要とされる添加剤の量は実質的に少なくなった。

【国際調査報告】

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 P10606531 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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063599

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
	-/-	
☒ 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 "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abschließdatum 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

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063599

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 Patentedokument	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 P10606531 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

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(71)出願人 501186597

ティッセンクルップ アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国, 4 5 1 4 3 エッセン, ティッセンクルップ アレー 1

ThyssenKrupp Allee 1 45143 Essen Germany

(74)代理人 100114188

弁理士 小野 誠

(74)代理人 100119253

弁理士 金山 賢教

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(74)代理人 100129713

弁理士 重森 一輝

(74)代理人 100137213

弁理士 安藤 健司

(74)代理人 100143823

弁理士 市川 英彦

(74)代理人 100151448

弁理士 青木 孝博

(74)代理人 100183519

弁理士 櫻田 芳恵

(74)代理人 100196483

弁理士 川崎 洋祐

(74)代理人 100203035

弁理士 五味渕 琢也

(74)代理人 100185959

弁理士 今藤 敏和

(74)代理人 100160749

弁理士 飯野 陽一

(74)代理人 100160255

弁理士 市川 祐輔

(74)代理人 100202267

弁理士 森山 正浩

(74)代理人 100146318

弁理士 岩瀬 吉和

(74)代理人 100127812

弁理士 城山 康文

(72)発明者 クラウチック, トーマス

ドイツ国、4 4 1 3 9・ドルトムント、リービッヒシュトラッセ・3 8

(72)発明者 ポットホフ, マティアス

ドイツ国、4 4 2 6 5・ドルトムント、クノスベンヴェーク・9

(72)発明者 ファンマルク, リュック
ベルギー国、ビー- 9 9 7 1 ・レンベーク、グレイヴィン・マドレーヌ・ダルカンタララン・ 4
3

(72)発明者 ビジュポスト, エリック・アレクサンダー
オランダ国、エヌエルー 3 4 3 6 ・ニーウェガイン、ドンケレガールデ・ 4 5

(72)発明者 マズロー, アレクサンダー
オランダ国、エヌエルー 7 4 1 1 ・デーフェンター、バガイネンシュトラート・ 2 3

F ターム(参考) 2B150 AA02 DA28

4H061 AA01 AA02 AA03 BB15 EE03 EE26 EE27 EE35 EE37 FF08

FF12 GG05 GG15 GG20 GG23 GG26 GG41 GG51 GG52 HH41

HH50 LL12 LL25 LL26