

(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2016-500565

(P2016-500565A)

(43) 公表日 平成28年1月14日(2016.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 21/01 (2006.01)	B 0 1 D 21/01 1 1 O	4 D 0 1 5
C 0 2 F 11/00 (2006.01)	C 0 2 F 11/00 Z A B K	4 D 0 5 9
C 0 2 F 11/14 (2006.01)	C 0 2 F 11/00 L	4 G 0 7 6
C 0 2 F 1/52 (2006.01)	C 0 2 F 11/14 C	
C 0 1 F 11/18 (2006.01)	B 0 1 D 21/01 1 O 1	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-538402 (P2015-538402)	(71) 出願人	596081005
(86) (22) 出願日	平成25年10月22日 (2013.10.22)		クラリアント・インターナショナル・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月1日 (2015.6.1)		スイス国、ツエーハー 4 1 3 2 ・ ムツテンツ、ロータウスシュトラッセ・6 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/072022	(74) 代理人	100069556
(87) 国際公開番号	W02014/064073		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開日	平成26年5月1日 (2014.5.1)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	102012021103.1		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成24年10月26日 (2012.10.26)	(74) 代理人	100139527
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水の浄化及び汚泥の脱水のための方法及び組成物

(57) 【要約】

本発明は、次の工程：表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と水又は汚泥とを接触させ、該水又は汚泥に含まれる粒状物質の凝集の結果としてフレークが形成され、そして形成されたフレークを分離して浄化水を得又は水を分離して脱水汚泥を得ることを含む、水を浄化しかつ汚泥を脱水するための方法に関する。この表面処理天然炭酸カルシウムは、天然炭酸カルシウムと、酸と、酸処理によってその場で形成される及び／又は外部から供給される二酸化炭素との反応生成物であり、かつ、20℃で測定して6.0よりも大きいpHを有する水性懸濁液として生成される。また、本発明は、水の浄化又は汚泥を脱水するための、該表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体を含む組成物に関するものでもある。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水の浄化又は汚泥の脱水方法であって、次の工程：

(a) 表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と該水又は該汚泥とを接触させ、ここで、該水又は汚泥中に存在する粒状物質の凝集によりフロックが形成され、及び

(b) 形成されたフロックを分離して浄化水を得ること又は水を分離させて脱水汚泥を得ること
を含み、

該表面処理天然炭酸カルシウムは、天然炭酸カルシウムと、酸と、酸処理によってその場で形成される及び／又は外部から供給される二酸化炭素との反応生成物であり、かつ、6.0を超える、20℃で測定されたpHを有する水性懸濁液として生成される方法。

【請求項 2】

前記天然炭酸カルシウムが大理石、方解石、チョーク、ドロマイト、石灰石又はそれらの混合物よりなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸が25℃で2.5以下の pK_a 値を有する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記天然炭酸カルシウムを、ケイ酸塩、二酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、アルミン酸アルカリ土類金属、酸化マグネシウム又はそれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物の存在下で前記酸及び／又は前記二酸化炭素と反応させる、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記表面処天然炭酸カルシウムが、

(i) 窒素及びISO 9277で特定されるBET法を使用して測定される5～200 m²/gの比表面積、及び／又は

(ii) 沈降法に従って測定される0.1～50 μmの重量平均粒径、及び／又は

(iii) 水銀圧入法により測定される20～40容積%の粒子内多孔率

を有する、請求項 1～4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記天然ベントナイトは、2 g/10 mlの水懸濁液が6.0～8.0のpHを有する中性天然ベントナイトである、請求項 1～5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記陰イオン性重合体が、天然陰イオン性重合体、好ましくは陰イオン性デンプン、アルギネート及びそれらの混合物である、請求項 1～6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

(i) 前記表面処理天然炭酸カルシウムを前記水と該水の質量に基づいて0.001～0.1質量%の量で接触させ、及び／又は

(ii) 前記天然ベントナイトを該水と該水の質量に基づいて0.0001～0.01質量%の量で接触させ、及び／又は

(iii) 前記陰イオン性重合体を該水と該水の質量に基づいて0.00001～0.001質量%の量で接触させる、請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

(i) 前記表面処理天然炭酸カルシウムを前記汚泥と該汚泥の質量に基づいて0.005～20質量%の量で接触させ、及び／又は

(ii) 前記天然ベントナイトを該汚泥と該汚泥の質量に基づいて0.0005～5.0質量%の量で接触させ、及び／又は

(iii) 前記陰イオン性重合体を該汚泥と該汚泥の質量に基づいて0.00001～0.001質量%の量で接触させる、

請求項 1～7 のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記フロックを濾過、沈降又は遠心分離によって分離させる、請求項 1～9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記水がプロセス水、飲料水及び廃水よりなる群から選択され、前記汚泥が下水汚泥、ビート水汚泥、天然水及び港湾からの沈殿物、地質坑井及びスラリー壁工法からの汚泥、製紙汚泥、油含有汚泥、食品産業からの汚泥及び水酸化アルミニウム含有汚泥よりなる群から選択される、請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

請求項 1～5 のいずれかに記載の表面処理天然炭酸カルシウム、請求項 1 又は 6 に記載の天然ベントナイト及び請求項 1 又は 7 に記載の陰イオン性重合体を含む、水の浄化用又は汚泥の脱水用組成物。

10

【請求項 13】

前記表面処理天然炭酸カルシウム及び前記天然ベントナイトの質量比が 50 : 50～99 : 1 の範囲である、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

請求項 1～5 のいずれかに記載の表面処理天然炭酸カルシウムの、請求項 1 又は 6 に記載の天然ベントナイト及び請求項 1 又は 7 に記載の陰イオン性重合体と組み合わせた、水の浄化又は汚泥の脱水のための使用。

【請求項 15】

請求項 12 又は 13 に記載の組成物を水の浄化又は汚泥の脱水のために使用する、請求項 14 に記載の使用。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水の浄化又は汚泥の脱水のための方法及び組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

廃水浄化及び汚泥脱水について、凝集として知られている方法が頻繁に使用されている。この場合には、懸濁及びコロイド粒子は、凝集剤及び凝集助剤を使用して、より大きな粒子凝集体に変換されるところ、これらの凝集体は「フロック」と呼ばれる。これらのフロックは、それらのサイズ及び密度のために、沈降又は濾過などの機械的方法によって簡単な方法で水から分離できる。

30

【0003】

凝集剤としては、主に炭酸カルシウム又は乳状石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、鉄 (III) 塩及びアルミニウム塩が使用されている。これらは、正電荷のため、主として負に荷電した懸濁又はコロイド粒子に付着する。これは、粒子の不安定化をもたらし、また粒子間の静電反発力の減少により凝集をもたらして、より大きな凝集体を形成する（凝固）。さらに、中性の pH で沈殿する水酸化鉄及び水酸化アルミニウムは、懸濁粒子又はコロイド粒子を形成されるフロックに取り入れ、このようにして効果的な凝集に寄与する。

40

【0004】

凝集剤の影響下で形成される比較的大きな粒子凝集体（マイクロフロック）を増加させるために、通常、合成重合体（例えば、ポリアクリルアミド）や天然重合体（例えばデンプン誘導体）などの凝集助剤が添加される。これらは、イオン性又は極性相互作用により、機械的に分離できるマイクロフロックを形成するように、形成されマイクロフロックの蓄積（「凝集」という）に影響を与える。

【0005】

これらの凝集剤及び凝集助剤の他に、活性炭などの吸着剤の使用を使用することも知られている。吸着剤は、その多孔性のため、非常に高い（内部の）表面積を有し、これに有機化合物又は金属イオンといった異物や汚染物質が結合し、その結果として機械的に分離

50

可能な形態に変換される。

【0006】

水の浄化に関連して、EP1974807A1及びWO2008/113839A1には、表面処理又は表面反応天然炭酸カルシウム（SRCC）と呼ばれる特別な材料が記載されている。このものは、天然の炭酸カルシウム（例えば、カルサイト）と酸（例えば、塩酸）及び二酸化炭素とを反応させることによって生成される。SRCCは、水性媒体から有機化合物（例えば、内分泌活性有機化合物）や無機化合物（例えば重金属）を除去するために、好ましくは活性炭と共に使用できる。さらに、WO2008/113840A1には、水の浄化のために、SRCCを、合成重合体（例えば、ポリアクリルアミド）又は天然重合体（例えば、デンプン）などの凝集剤／凝集助剤と共に使用できることが記載されている。

10

【0007】

さらに、EP2011766A1には、水処理のためにSRCCを疎水性吸着剤と共に使用することが記載されている。疎水性吸着剤として、タルク、疎水化炭酸カルシウム、疎水化ベントナイト、疎水化カオリナイト又は疎水化ガラスを使用することができる。さらに、SRCC及び疎水性吸着剤の添加後に、任意に高分子凝集剤／凝集助剤（例えば、ポリアクリルアミド又はデンプン）を、浄化される水に添加することができる。

【0008】

しかし、凝集に基づく浄水又は汚泥脱水のための既知の方法の場合には、フロック形成及びそれによる懸濁又はコロイド粒子の除去は、依然として改善可能である。また、懸濁及びコロイド粒子並びに員溶解した有機若しくは無機異物又は汚染物質（例えば重金属及び芳香族炭化水素）の同時除去は、満足のいくものではない場合が多い。さらに、不要な有機若しくは無機異物又は汚染物質を除去するための吸着剤の使用は、吸着処理後に、それらの細かな分散状態のため、これらのものは除去するのが困難であるという欠点を伴う場合が多い。さらに、凝集助剤として、一般的にポリアクリルアミドが使用されているが、これは、生分解性が非常に貧弱であり、しかも高い水生毒性を有する。このため、生態学的に有害なポリアクリルアミドなしで成功する効果的な凝集方法に大きな関心がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】欧州特許出願公開第1974807号明細書

【特許文献2】国際公開第2008/113839号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2008/113840号パンフレット

【特許文献4】欧州特許出願公開第2011766号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、簡単かつ効率的な態様で、懸濁若しくはコロイド粒子のみならず溶解した有機及び無機異物や汚染物質も浄化される水から除去できる、又は脱水される汚泥が異物や汚染物質の同時結合で脱水でき、可能な限り高い乾物含量が得られる方法を提供することであった。さらに、この方法は、容易に生分解可能な重合体を使用して操作することもできるはずである。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

この目的は、請求項1、12及び14で引用された技術的教示によって達成される。有利な実施形態は従属請求項から得られる。

【0012】

したがって、本発明の第1の主題は、次の工程：

（a）表面処理された天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と水又は汚泥とを接触させ、ここで、該水又は汚泥中に存在する粒状物質の凝集によりフロ

50

クが形成され、そして

(b) 形成されたフロックを分離して浄化水を得ること又は水を分離させて脱水汚泥を得ること

を含む、水の浄化又は汚泥の脱水方法である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明に従って使用可能な表面処理天然炭酸カルシウムは、天然炭酸カルシウムと、酸と、該酸処理によってその場 (in situ) で形成され及び／又は外部から供給される二酸化炭素との反応生成物であり、かつ、20℃で測定して6.0を超えるpHを有する水性懸濁液として生成される。

10

【0014】

驚くべきことに、表面処理された天然炭酸カルシウムと、天然ベントナイトと、陰イオン性重合体との組み合わせを使用すると、優れた水の浄化及び優れた汚泥の脱水をもたらすことが分かった。該組み合わせを使用すると、よく沈降する大きなフロックが形成される。さらに、フロックは、それらを簡単な方法で機械的に分離することができる程度に十分に安定である。さらに、懸濁及びコロイド粒状物質と同時に、例えば、金属などの溶解した異物や汚染物質も分離することができる。

【0015】

さらに、本発明に係る方法は、天然陰イオン性重合体を、凝集助剤として現在主に使用されている生態学的に有害なポリアクリルアミドの代わりに使用した場合に、性能を大幅に制限することなく機能的である。さらなる利点は、本発明で使用される化学物質、すなわち炭酸カルシウム、ベントナイト及び重合体が、全て安価でありかつ取り扱いが容易であり、その結果として、水の浄化又は汚泥脱水のために安価で簡単な方法を提供することができることである。

20

【0016】

発明に係る方法の工程(a)において、上で定義された第1の表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と水又は汚泥とを接触させる。浄化されるべき本発明の方法で使用される「水」は、プロセス水、飲料水、水又は廃水であることができる。本明細書で使用するときに、表現「プロセス水」とは、所定の産業、商業、農業又は家庭用途に役立つ水をいう。飲料水とは対照的に、プロセス水については、一般に飲料水品質は必要とされない。ここで使用するときに、表現「廃水」とは、例えば産業廃水、公共排水、醸造所又は他の飲料産業からの排水、製紙工業のろ過水及び廃水並びに農業用廃水などの使用により汚染された水だけでなく、異物又は汚染物質を含有する水、例えば、固定表面から流出する水及びゴミの埋立地からの水をいう。

30

【0017】

本発明に係る方法によって脱水される「汚泥」は、液体（主に水）及び懸濁又はコロイド状粒状物質からなる系である。汚泥は、特に汚泥が固体の他に比較的少量の水からなる点で、本発明に従って浄化されるべき水とは異なる。脱水されるべき汚泥は、好ましくは、下水汚泥、ビート水汚泥、天然水及び港湾の堆積物、地質坑井及びスラリー壁工法からの汚泥、製紙汚泥、例えば原油抽出からの油含有汚泥、特にオイルサンド、及び産業汚泥、例えば食品業界からの汚泥又は水酸化アルミニウム含有汚泥を含む。汚泥脱水方法の目的は、実質的に天然の材料（ベントナイト、炭酸カルシウム、例えば、ガラクトマンナン、キトサン又はデンプンに基づくものなどの天然重合体の誘導体、及び任意に易生分解性重合体（例えばポリアクリレート））を使用して、できるだけ高い乾物含量を有する汚泥を得ることである。

40

【0018】

表面処理天然炭酸カルシウムとして、「表面反応天然炭酸カルシウム」(SRCC)と呼ばれる特別な炭酸カルシウムを本発明に従って使用する。これは、特に特許出願EP2011766A1号に記載されている。その内容を本願に含める。それによれば、表面処理天然炭酸カルシウムは、天然炭酸カルシウムと、酸と、該酸処理によってその場で形成さ

50

れる及び／又は外部から供給される二酸化炭素との反応生成物であり、しかもこの表面処理天然炭酸カルシウムは、 20°C で測定して 6.0 を超える pH を有する水性懸濁液として生成される。

【0019】

好ましくは、天然炭酸カルシウムは、大理石、カルサイト、チョーク、ドロマイト、石灰石又はその混合物から選択される。好ましい実施形態によれば、天然炭酸カルシウムは、酸及び二酸化炭素での処理前に粉碎される。粉碎工程は、当業者に公知のミリング装置などの任意の従来の装置で実施できる。

【0020】

水性懸濁液は、好ましくは、細かく分割された形態（例えば磨砕によって）で任意に存在する天然炭酸カルシウムを水中に懸濁させることによって製造される。好ましくは、スラリーは、該スラリーの質量に基づいて、 $1\sim 80$ 質量%、好ましくは $3\sim 60$ 質量%、特に好ましくは $5\sim 40$ 質量%の範囲の天然炭酸カルシウム含有量を有する。

【0021】

次の工程において、酸を、天然炭酸カルシウムを含む水性懸濁液に添加する。あるいは、天然炭酸カルシウムの懸濁前に酸を水に添加することも可能である。好ましくは、酸は、 2.5 以下の 25°C での pK_a を有する。 25°C での pK_a がゼロ以下である場合には、酸は、好ましくは、硫酸(H_2SO_4)、塩酸(HCl)又はそれらの混合物から選択される。 25°C での pK_a が $0\sim 2.5$ の範囲内にある場合には、酸は、好ましくは、亜硫酸(H_2SO_3)、モノ脱プロトン化硫酸(HSO_4^-)、リン酸(H_3PO_4)、シュウ酸($\text{HOOC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$)又はそれらの混合物から選択される。酸は、濃縮液又は希釈液として添加できる。好ましくは、酸対天然炭酸カルシウムのモル比は $0.05\sim 4$ 、好ましくは $0.1\sim 2$ である。

【0022】

次に、天然炭酸カルシウムを二酸化炭素で処理する。二酸化炭素は、酸処理によってその場で形成できる及び／又は外部から供給できる。硫酸又は塩酸などの強酸を天然炭酸カルシウムの酸処理に使用する場合には、二酸化炭素が自動的に形成される。この場合には、酸処理及び二酸化炭素による処理が同時に生じる。また、例えば $0\sim 2.5$ の範囲の pK_a を有する中強度の酸を使用して第1の酸処理を実施し、その後外部から供給される二酸化炭素による処理を実施することも可能である。さらに、酸処理工程及び／又は二酸化炭素処理工程を少なくとも1回、特に数回に繰り返すこともできる。

【0023】

好ましくは、容量に基づく懸濁液中の気体二酸化炭素濃度は、その比（懸濁液の容量）：（気体 CO_2 の容量）が $1:0.05\sim 1:20$ 、より好ましくは $1:0.05\sim 1:5$ であるようなものである。

【0024】

上記のように、表面処理天然炭酸カルシウムは、 6.0 を超える 20°C で測定した pH を有する水性懸濁液として生成される。これは、酸及び二酸化炭素と反応した炭酸カルシウムを 6.0 を超える 20°C で測定した pH を有する懸濁液の形態で与えることを意味する。しかしながら、与えられる表面処理天然炭酸カルシウムは、本発明の方法においてこのような懸濁液の形態で使用される必要はなく、むしろ、追加の工程後に、任意の好適な形態、例えば粉末の形態で使用できる。

【0025】

酸処理及び二酸化炭素処理後に到達する、 20°C で測定された pH は、通常 6.0 を超え、好ましくは 6.5 を超え、より好ましくは 7.0 を超え、特に好ましくは 7.5 を超え、その結果として、表面処理天然炭酸カルシウムは、 6.0 を超える、好ましくは 6.5 を超える、より好ましくは 7.0 を超える、特に好ましくは 7.5 を超える、 20°C で測定された pH を有する水性懸濁液として与えられる。この水性懸濁液が平衡に達することができる場合には、 pH は 7 を超える。

【0026】

6.0を超えるpHは、水性懸濁液の攪拌を十分な期間、好ましくは1～10時間、より好ましくは1～5時間継続する場合には塩基を添加することなく設定できる。あるいは、平衡前に達する前に水性懸濁液のpH（7を超えるpHである場合）を、二酸化炭素処理後に塩基を添加することにより6超にすることができる。この目的のために、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの任意の慣用の塩基が使用できる。酸及び二酸化炭素による処理後に6.0を超えるまでのpHの上昇は、本発明で使用される表面処理天然炭酸カルシウムに吸着及び凝集に対して有利な特性を与えるために必要である。

【0027】

上記の方法の工程、すなわち、酸処理、二酸化炭素による処理及びpH調整を使用して、本発明で使用することができる表面処理天然炭酸カルシウムが得られる。表面処理天然炭酸カルシウムの製造に関するさらなる詳細は、WO00/39222A1及びUS2004/0020410A1号に開示されており、これらの内容を本願明細書において援用する。

10

【0028】

表面処理天然炭酸カルシウムを製造するための方法の好ましい実施形態では、天然炭酸カルシウムを、ケイ酸塩、二酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、アルミン酸アルカリ土類金属、例えば、アルミン酸ナトリウム又はアルミン酸カリウム、酸化マグネシウム又はこれらの混合物よりなる群から選択される少なくとも1種の化合物の存在下で、酸及び／又は二酸化炭素と反応させる。好ましくは、少なくとも1種のケイ酸塩は、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、さらにケイ酸アルカリ土類金属又はケイ酸アルカリ金属から選択される。これらの成分は、酸及び／又は二酸化炭素を添加する前の天然炭酸カルシウムを含む水性懸濁液に添加できる。あるいは、ケイ酸塩及び／又は二酸化ケイ素及び／又は水酸化アルミニウム及び／又はアルミン酸アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属及び／又は酸化マグネシウム成分を天然炭酸カルシウムの水性懸濁液に添加することができるが、天然炭酸カルシウムと酸及び二酸化炭素との反応は既に始まっている。少なくとも1種のケイ酸塩及び／又は二酸化ケイ素及び／又は水酸化アルミニウム及び／又はアルミン酸アルカリ土類金属成分の存在下での表面処理天然炭酸カルシウムの生成に関するさらなる詳細は、WO2004/083316に開示されており、本発明ではその内容を援用する。

20

【0029】

好ましくは、表面処理天然炭酸カルシウムは、窒素及びISO9277で特定されるBET法を使用して測定された、 $5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは、 $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。

30

【0030】

さらに、表面処理天然炭酸カルシウムは、沈降法に従って測定された、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.7 \sim 7 \mu\text{m}$ の重量平均粒径 d_{50} を有することが好ましい。沈降法は、重力場における沈降挙動の分析である。本発明に従って重量平均粒径を測定するために、Microtronics社製のSedigraph（商標）5100が使用される。この方法及び装置は、当業者に知られており、通常は、充填剤及び顔料の粒径を決定するために使用されている。 0.1 質量%の $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中で測定を進める。サンプルを、高速攪拌機及び超音波を使用して分散させる。

40

【0031】

表面処理天然炭酸カルシウムは、好ましくは、 $15 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のBET比表面積及び $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲の重量平均粒径を有する。特に好ましくは、BET比表面積は $20 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、重量平均粒径は $0.5 \sim 25 \mu\text{m}$ である。最も好ましくは、BET比表面積は $30 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、重量平均粒子径は $0.7 \sim 7 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0032】

さらに、表面処理天然炭酸カルシウムは、好ましくは、水銀圧入法によって測定された

50

、20～40容積%の粒子内多孔率を有する。本発明に従って粒子内の多孔率を測定するために、第1のタブレットを表面処理天然炭酸カルシウムの懸濁液から作製する。タブレットは、水が0.025 μ mの薄いフィルター膜を通した濾過により放出されるように、懸濁液／スラリーに数時間にわたって一定の圧力を加えることにより形成され、その結果として、圧縮されたタブレットが得られる。その後、タブレットを装置から取り出し、そして24時間にわたって80℃のオープン内で乾燥させる。

【0033】

乾燥後に、それぞれのタブレットの各部分を、Mikromeritics社製Autopore IV水銀ポロシメーターを使用して多孔度及び細孔サイズ分布に関して水銀圧入法によって特徴付ける。最大限に加えられる水銀圧力は、この場合414MPaであり、0.004 μ mのラプラス細孔径に相当する。水銀浸透測定値を、水銀の圧縮、針入度計の膨張及びサンプルの固相の圧縮率によって補正する。測定方法のさらなる詳細は、Transport in Porous Media 61(3):239-259, 2006に記載されている。

【0034】

上記方法により得られた表面処理天然炭酸カルシウムの水性懸濁液は、水又は汚泥にそのまま添加できる。或いは、水性懸濁液を乾燥させることができ、そして表面処理天然炭酸カルシウムを、固体の形態、例えば粉末又は顆粒として、水又は汚泥と接触させることができる。

【0035】

また、水性懸濁液は、例えばpHを凝集に適した値に調整することにより、接触前に変更できる。また、水性懸濁液は、天然ベントナイト及び／又は陰イオン性重合体を含む液体組成物の成分であることもできる。さらに、表面処理天然炭酸カルシウムを懸濁液として保存することができる。任意に、そのために分散剤がさらに必要である。分散剤としては、慣用の陰イオン性又は陽イオン性分散剤を使用することができる。好ましい分散剤はポリアクリル酸である。

【0036】

上記表面処理天然炭酸カルシウムは、本発明では、電荷交換による懸濁又はコロイド粒状物質を不安定化させるのに役立ち、その結果として粒状物質が凝固してより大きな単位を形成する。また、このものは吸着剤としても作用し、かつ、凝集、すなわちマイクロフロックの凝集によるマクロフロックの形成に関与する。

【0037】

本発明に係る方法では、さらに、天然ベントナイトを使用する。これは、懸濁又はコロイド粒子の凝集及び異物や汚染物質の吸着のために役立つ。本発明の意味における「ベントナイト」は、特に、少なくとも50質量%、好ましくは少なくとも60質量%、特に70質量%を超える、特に好ましくは80質量%を超える粘土鉱物モンモリロナイトの含有量を有する岩石をいう。好ましいベントナイトとしては、カルシウムベントナイト及びナトリウムベントナイトが挙げられる。本明細書で使用される表現「天然」とは、天然に存在する状態をいう。したがって、疎水化ベントナイトは、本発明の意味の範囲内では天然ベントナイトではない。

【0038】

本発明において、天然ベントナイトは、中性又はアルカリ性の天然ベントナイトであることができる。好ましくは、天然ベントナイトは、中性の天然ベントナイトである。中性天然ベントナイトは、2g/10mlの水懸濁液が6.0～8.0、好ましくは6.5～7.5のpHを有するスメクタイト層状ケイ酸塩を意味すると解釈される。これに対し、アルカリ性天然ベントナイトは、2g/10mlの水懸濁液が8.0を超える、好ましくは9.0～12.0のpHを有する天然ベントナイトである。

【0039】

本発明による方法において表面処理天然炭酸カルシウム及び天然ベントナイトに加えて使用される陰イオン性重合体は、典型的には、少なくとも 10^{-4} g/mol、好ましくは

$10^4 \sim 10^8 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $10^6 \sim 10^7 \text{ g/mol}$ の質量平均分子量を有する。本明細書で使用される表現「陰イオン性」とは、負の総電荷を有する重合体をいう。陰イオン性重合体は、水又は汚泥中に存在する懸濁又はコロイド粒子の凝集のために役立つ。

【0040】

陰イオン性重合体は、合成重合体又は天然重合体のいずれかとすることができる。好適な合成重合体の例は、ポリアクリレート又はポリエチレンイミン及びその混合物をベースとする、負に荷電した高分子電解質である。ポリアクリルアミド、特に陽イオン性ポリアクリルアミドは、好ましくは使用されない。好適な天然陰イオン性重合体は、例えば、陰イオン化澱粉、アルギネート及びそれらの混合物である。陰イオン性デンプンが特に有利であることが分かった。

10

【0041】

表面処理天然炭酸カルシウムを、水の質量に基づいて、好ましくは、 $0.001 \sim 0.1$ 質量%の量、特に好ましくは $0.005 \sim 0.02$ 質量%の量で水と接触させ、又は汚泥の質量に基づいて、好ましくは $0.005 \sim 20$ 質量%の量、特に好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量%の量で汚泥と接触させる。

【0042】

天然ベントナイトを、水の質量に基づいて、好ましくは $0.0001 \sim 0.01$ 質量%の量、特に好ましくは $0.0005 \sim 0.002$ 質量%の量で水と接触させ、又は汚泥の質量に基づいて、好ましくは $0.0005 \sim 5.0$ 質量%の量、特に好ましくは $0.05 \sim 2.0$ 質量%の量で汚泥と接触させる。

20

【0043】

陰イオン性重合体を、水又は汚泥の質量に基づいて、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 質量% ($0.1 \sim 10 \text{ ppm}$) の量、特に好ましくは $0.5 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-4}$ 質量% ($0.05 \sim 2.0 \text{ ppm}$) の量で、水又は汚泥と接触させる。

【0044】

また、本発明は、特に、上記及び下記の好ましい及び特に好ましい実施形態の組み合わせも含む。

【0045】

本発明によれば、表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体を水又は汚泥とそれぞれの場合において互いに別々に任意の所望の順序で接触させる。表面処理天然炭酸カルシウムを天然のベントナイトと共に、またそれとは別に陰イオン性重合体を、任意の所望の順序で添加することも可能である。また、陰イオン性重合体と組み合わせた天然ベントナイトの添加（好ましくは両方とも粉末として）、またそれとは別に表面処理天然炭酸カルシウムの添加が考えられる。しかしながら、好ましくは、表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体を水又は汚泥とは別に接触させる。

30

【0046】

表面処理された天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体の接触は、従来の方法、例えば流し込み又はバルク添加若しくは注入によって進行する。好ましくは、接触は混合しながら進行する。というのは、急速な相互混合は、凝集の成功に有益な影響を及ぼすからである。

40

【0047】

表面処理された天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体の影響下では、水又は汚泥中に存在する粒状物質が集まってフロックを形成する。表現「フロック」とは、粒状物質の比較的大きな集合体を意味する。これらは、マイクロフロックからの凝集により形成され、マイクロフロックは、同様に懸濁又はコロイド粒状物質の凝集により形成される。ここで使用される表現「粒状物質」は、 $1 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有するコロイド粒子及び $1 \mu\text{m}$ を超える粒径を有する懸濁粒子を含む。したがって、本発明の意味において、懸濁粒子は、比較的大きい懸濁又は混濁固形物でもある。

50

【0048】

フロック形成の速度及び程度は、混合によって増大できる。したがって、フロック形成は、好ましくは混合しながら進行する。しかしながら、エネルギー入力が高すぎる、例えば攪拌速度や攪拌力が高すぎると、形成しつつあるフロックの破壊を引き起こす高い剪断力をもたらす可能性がある。これは、当業者に知られているように、例えば減少攪拌力を有する2個以上の凝集反応器を使用することにより回避できる。

【0049】

さらに、表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と接触させた後の水又は汚泥のpHは、好ましくは3.0～12.0、より好ましくは5.0～10.0、特に好ましくは6.5～9.5である。好適なpHは、凝集に有益な影響を及ぼし、当業者であれば容易に決定できる。必要に応じて、所望のpHは、塩酸などの慣用の酸及び／又は水酸化ナトリウムなどの慣用の塩基を添加することにより設定できる。

10

【0050】

本発明に係る方法の工程(b)において、形成されるフロックを分離して浄化水を得、又は水を分離して脱水汚泥を得る。分離については、濾過、沈降、遠心分離、デカンテーション又は浮遊などの慣用の液体／固体分離方法が使用できる。

【0051】

水の浄化の場合には、浄化された水及び凝集汚泥と呼ばれる残留物が得られる。この残留物を、本発明に係る方法によってさらに脱水し、汚泥増粘剤を用いて増粘し、又は他の処理を施すことができる。汚泥の脱水では、例えば固形物、汚染物質、金属、有機懸濁画分及び溶解有機物質の結合した形のを脱水汚泥として水から分離する。分離された汚泥は、必要に応じて、本発明による方法を用いてさらに脱水できる。固形分の増大のため、得られる脱水汚泥は、組成(特に毒性物質)に応じて、様々な用途に使用できる。例えば、油性汚泥含有水を浄化してこのものを固形物、金属、有機溶解又は不溶性物質から除去することができる。さらに、分離される汚泥は、本発明の方法を用いて脱水でき、その際汚染物質は汚泥に結合している。

20

【0052】

水の浄化から得られた凝集汚泥及び汚泥の脱水から得られた脱水汚泥は、凝集、すなわち表面処理された天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体の添加で除去された水成分又は汚泥成分、並びに任意にはさらに、水又は汚泥中に存在しており、かつ、同様に、本発明による方法の工程(b)での分離によって分離された固体水又は汚泥成分を全て含む。

30

【0053】

本発明に係る方法は、懸濁性物質などの懸濁又はコロイド粒子状物質を水及び汚泥から効果的に除去するだけでなく、(重)金属、微生物(細菌、真菌、原生動物、ウイルス)及び溶解有機物質、例えば色素、タンニン、フミン酸、フェノール及び多環式芳香族炭化水素を除去することもできる。本発明の方法によって除去できる(重)金属としては、特に、鉄、マンガン、カドミウム、鉛、クロム、ニッケル及び銅が挙げられる。したがって、本発明に係る方法は、多様な用途に使用できる。

【0054】

本発明のさらなる主題は、上記表面処理天然炭酸カルシウム、上記天然ベントナイト及び上記陰イオン性重合体を含む、水の浄化用又は汚泥脱水用の組成物である。

40

【0055】

表面処理天然炭酸カルシウム及び天然ベントナイトの質量比は1:99～99:1の範囲、好ましくは50:50～99:1の範囲、より好ましくは70:30～95:5の範囲、特に好ましくは80:20～90:10の範囲にある。本発明に係る組成物が水の浄化用の場合には、表面処理天然炭酸カルシウム及び陰イオン性重合体の質量比は、好ましくは97:3～99.98:0.02の範囲、より好ましくは99.1:0.9～99.9:0.1の範囲、特に好ましくは99.5:0.5～99.8:0.2の範囲である。汚泥を脱水するための使用では、表面処理天然炭酸カルシウム及び陰イオン性重合体の質

50

量比は、好ましくは 98 : 2 ~ 99.999 : 0.001 の範囲、より好ましくは 99 : 1 ~ 99.995 : 0.005 の範囲、特に好ましくは 99.9 : 0.1 ~ 99.99 : 0.01 範囲である。

【0056】

本発明の組成物は、液体又は固体の形態で存在できる。液体の形態としては、水性懸濁液、分散液又はエマルジョンが挙げられる。固体の形態は、例えば、粉末、顆粒及びタブレットである。好ましくは、組成物は、水性懸濁液又は粉末である。

【0057】

本発明のさらなる主題は、表面処理天然炭酸カルシウムを、水の浄化又は汚泥の脱水のために天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と組み合わせて使用することである。

10

【0058】

本発明の好ましい実施形態によれば、水の浄化のため又は汚泥の脱水のために、本発明に係る上記の組成物を使用する。

【0059】

本発明を、以下の実施例によりさらに詳細に説明する。

【実施例】

【0060】

実施例

例 1

テンサイ洗浄からの汚泥の脱水

20

この例では、本発明で使用される表面処理炭酸カルシウム、ベントナイト、天然及び陰イオン性重合体の凝集能力を検討した。この目的のために、以下の表 1 に示した凝集成分を使用した。

【0061】

【表 1】

表 1. 使用した凝集成分の量及び種類

	No. 1 (対照)	No. 2 (本発明)	No. 3 (比較)	No. 4 (比較)	No. 5 (比較)	No. 6 (本発明)	No. 7 (比較)
表面処理 CaCO_3 (g/l) ¹	—	0.45	—	0.50	0.45	0.45	0.45
天然 CaCO_3 (g/l) ²	—	—	0.45	—	—	—	—
Ca ベントナイト (g/l) ³	—	0.05	0.05	—	—	0.05	—
疎水性ベントナイト (g/l) ⁴	—	—	—	—	0.05	—	0.05
陰イオン性重合体 (0.05%溶液) (ml/l) ⁵	—	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—
陰イオン性デンプン (0.05%溶液) (ml/l) ⁶	—	—	—	—	—	0.2	0.2

30

1 : MCC R 450 ME (Omya AG)

2 : CaCO_3 沈降 (Merk) 、本願の意味において非表面処理

3 : TERRANA (Süd-Chemie AG)

4 : Tixogel VP (Rockwood Additives Ltd.)

5 : Sedipur AF 203 (陰イオン性ポリアクリレート) (BASF)

6 : Südfloc A1/S (陰イオン性デンプン) (Süd-Chemie AG)

40

【0062】

これらの量は、脱水される汚泥サンプルに関する。つまり、0.45 g/l は、脱水される汚泥 1 リットル当たり 0.45 g の成分を表し、これは、200 ml のバッチサイズの場合には、脱水される汚泥に対して 0.09 g の成分に相当する。

【0063】

炭酸カルシウム、ベントナイト及び陰イオン性重合体を、脱水されるテンサイ汚泥のサンプル 200 ml に攪拌しながら連続的に添加し、そして約 10 分間攪拌した。その後、凝集及び沈降を評価した。

【0064】

50

その後、汚泥混合物を濾過し、そして濾液の濁度、濾過ケーキの乾物含量及び脱水能力を決定した。

【0065】

凝集、沈殿、濁度、乾物含量及び脱水の決定のために、以下に記載の測定方法を用いた。

【0066】

凝集

凝集を次のように等級付けした（フロックサイズの評価）：

0 = なし

1 = わずか

2 = 平均

3 = 大きい

4 = 非常に大きい

【0067】

沈降

沈降を次のように等級付けした（サンプルを互いに比較して視覚的に評価）：

0 = なし

1 = 不十分

2 = 平均

3 = 良好

4 = 非常に良好

【0068】

濁度

濁度を、HACH 2100P ISO濁度計を使用してISO 7027で特定されたとおりに光度的に決定した。

【0069】

乾物含量

乾物含量を、DIN 38414 第2部で特定されるように105°Cで測定した。

【0070】

脱水

脱水を、溝付きフィルター（ワットマン595 1/2）に汚泥混合物（汚泥及び表1からのさらなる成分の200 ml）を配置することによって決定し、そして水性の上澄みがフィルター内の汚泥にはもはや存在しなくなった時間を測定した。次のように等級付け（0～4）を実施した。

0 = > 120 秒

1 = 90～120 秒

2 = 60～90 秒

3 = 30～60 秒

4 = 0～30 秒

【0071】

表2に示す結果が得られた。

【0072】

10

20

30

40

【表 2】

表 2：テンサイ汚泥の脱水についての結果

	No. 1 (対照)	No. 2 (本発明)	No. 3 (比較)	No. 4 (比較)	No. 5 (比較)	No. 6 (本発明)	No. 7 (比較)
凝集	0	2-3	0	1	1	1	1
沈降	0	2-3	1	2	1	1	1
濁度 (FNU)	38.6	20	35	37.3	22.1	22.6	41.5
濾過ケーキの乾物含量	27	29.9	27.1	28.9	28.4	29.3	28.1
脱水	0	3	0	1	1	2	0

【0073】

10

これらの結果は、本発明の凝集成分が特に脱水において最良の結果を達成することを示す。さらに、本発明による実施例は、他のパラメータに関して優れた結果をもたらす。

【0074】

例 2

産業廃水の浄化 (1)

この例では、産業廃水（金属加工商業運転からの廃水）から金属カドミウム、鉛及びクロムを除去するための、特別な表面処理天然炭酸カルシウムと天然ベントナイト陰イオン性重合体との組み合わせの適合性を検討した。

【0075】

実験手順：

20

まず、200ml のガラスビーカー中でベントナイトと共に炭酸カルシウムを200ml の廃水と混合し、60秒間攪拌した後、さらに攪拌しながら、陰イオン性重合体と混合した。溝付きフィルターを通した汚泥分離までの攪拌時間は10分であった。この例で使用する凝集成分の量及び種類は、実施例1の表1で見ることができる。精製された廃水中における金属残留物を DIN EN ISO 11885 で特定されるように ICP により決定した。

【0076】

結果を表3に示す。

【0077】

【表 3】

30

表 3. 産業廃水からのカドミウム、鉛及びクロムの除去についての結果

	No. 1 (対照)	No. 2 (本発明)	No. 3 (比較)	No. 4 (比較)	No. 5 (比較)	No. 6 (本発明)	No. 7 (比較)
カドミウム (mg/l)	21.4	0.062	0.071	20.2	16.5	0.06	15
鉛 (mg/l)	0.95	0.57	0.62	0.81	0.8	0.60	0.89
クロム (mg/l)	650	192	199	521	345	195	315

【0078】

これらの結果は、廃水からの所定の重金属を除去する際における本発明の凝集成分の高い効率を示す。

【0079】

40

例 3

産業廃水の浄化 (2)

この例では、産業廃水（金属加工商業運転からの廃水）から金属ニッケル及び銅を除去するための、表面処理天然炭酸カルシウム、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体の組み合わせの適合性を検討した。

【0080】

実験手順：

まず、200ml のガラスビーカー中でベントナイトと共に炭酸カルシウムを200ml の廃水と混合し、60秒間攪拌し、次いで、さらに攪拌しながら陰イオン性重合体と混合した。溝付きフィルターを通した汚泥分離までの攪拌時間は10分であった。この例で

50

使用される凝集成分の量及び種類は、実施例 1 の表 1 で見ることができる。

【0081】

浄化水中における金属の残留物を DIN EN ISO 11885 で特定されるように ICP により測定した。

【0082】

結果を表 4 に示す。

【0083】

【表 4】

表 4. 産業廃水からのニッケル及び銅の除去についての結果

	No. 1 (対照)	No. 2 (本発明)	No. 3 (比較)	No. 4 (比較)	No. 5 (比較)	No. 6 (本発明)	No. 7 (比較)
ニッケル (mg/l)	180	0.1	0.1	153	23	0.1	45
銅 (mg/l)	26.9	5.1	5.8	7.1	5.8	5.2	2.8

10

【0084】

これらの結果は、廃水から特定の重金属を除去する際における本発明の凝集成分の高い効率を示す。

【0085】

例 4

合成廃水の浄化

この例では、合成廃水（ハンブルク港からの水サンプルに 40 mg/l の塩化鉄を添加することによって生成）から金属鉄及びマンガンを除去するための、天然ベントナイト及び陰イオン性重合体と組み合わせた特別の表面処理天然炭酸カルシウムの適合性を検討した。

20

【0086】

実験手順：

まず、200 mL のガラスビーカー中でベントナイトと共に炭酸カルシウムを 200 mL の廃水と混合し、60 秒間攪拌した後、さらに攪拌しながら陰イオン性重合体と混合した。溝付きフィルターを通した汚泥分離までの攪拌時間は 10 分であった。この例で用いた凝集成分の量及び種類は、実施例 1 の表 1 で見ることができ、ここで、本例 4 では、陰イオン性重合体として、Nerolan AG 580 (Nerolan WASSERT ECHNIK 社クレーフェルト) を 1.5 mg/l の量で使用した。

30

【0087】

浄化された廃水中の金属の残留物を、DIN EN ISO 11885 で特定されるように ICP によって決定した。

【0088】

結果を表 5 に示す。

【0089】

【表 5】

表 5. 合成廃水からの鉄及びマンガンの除去についての結果

	No. 1 (対照)	No. 2 (本発明)	No. 3 (比較)	No. 4 (比較)	No. 5 (比較)	No. 6 (本発明)	No. 7 (比較)
鉄 (mg/l)	55.4	0.21	n. d.	0.74	n. d.	n. d.	n. d.
マンガン (mg/l)	7.5	0.18	n. d.	0.22	n. d.	n. d.	n. d.

40

n. d. = 決定されず

【0090】

例 5

Niers からの河川水の処理（飲料水処理）

この例は、飲料水の処理又は飲料水の調製のための本発明に係る方法の使用を例示する。Niers からの河川水のサンプルについて次の 2 つの処理の一つを行い、濁度、アルファ色度合い、pH、アルカリ度及び酸化力をそれぞれの処理前後で決定した：

50

【0091】

処理1（比較）

500mlのNiers河川水に、10ppmの硫酸アルミニウム及び10ppmのポリDADMAC（Sedipur CL940；BTC Speciality Chemical Distribution）（陽イオン性重合体）を添加し、その後この混合物を濾過した。

【0092】

処理2（本発明）

500mlのガラスビーカー中における500mlのNiers河川水に、0.02g/lのベントナイト（SUD-CHEMIE AGからのSudflocc P62）と共に0.1g/lの活性炭炭酸カルシウム（Omya AG、MCC R450 ME）を添加し、そしてこの混合物を400rpmで30秒間攪拌した。続いて、10ppmのNerrolan AG580（Nerrolan WASSERTECHNIK社、クレーフェルト、陰イオン性のアクリルアミドを含まないポリアクリレート）を添加し、そしてこの混合物を溝付きフィルターにより汚泥分離まで10分間攪拌した。

【0093】

結果を表6に示す。

【0094】

【表6】

表6. Niersからの河川水の処理についての結果

	元のサンプル	処理1後	処理2後
濁度 (mg/ml)	1.4	0.25	0.25
アルファ色度合い	32	5	6
pH	7.7	6.5	8.45
アルカリ度 (mM)	0.45	0.25	0.75
酸化力	7.1	3.0	3.8

【0095】

これらの結果は、本発明に係る方法により、pH値の望ましくない強い低下につながる通常使用されているアルミニウム塩の添加及び難分解性陽イオン性ポリDADMACの通例の添加を置換することができることを示す。特に、本発明に係る方法では、濁度及び色度合いに関して同じ水質については、pHの低下が全く発生せず、また、緩衝能の減少も全く生じなかった。これは、金属管の腐食を低減することができるという利点を有する。

【0096】

例6

合成繊維廃水の処理

合成繊維廃水500ml（自治体消化汚泥9g及び染料Simplicol（繊維着色剤）1g/lと混合された、メインネットワークからの飲料水）に、表面処理炭酸カルシウム（Omya AG、MCC R450 ME）（200ppm）と天然ベントナイト（Sudflocc P62、Sud-Chemie AG）（50ppm）との混合物250ppmを添加し、そしてこの混合物を60秒間攪拌した。得られた強く着色されかつ非常に濁った出発サンプルから、濾過後には、実質的に無色で、かつ、容易に濾過できる透明な水相が得られた。

【0097】

天然ベントナイトの添加の効果を実証するために、次の実験では、ベントナイト画分を、表面処理炭酸カルシウムと天然ベントナイトとの4:1.6（4:1の代わりに）の重量比の混合物250ppmを使用することによって増大させた。無色で非常に容易に濾過できる透明な水相を得た。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/072022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C02F1/28

ADD. B01J20/04 C02F101/10 C02F101/20 C02F101/22 C02F101/30
C02F101/32 C02F103/10 C02F103/28 C02F103/32

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)

C02F 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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 982 759 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 22 October 2008 (2008-10-22) paragraph [0028] - paragraph [0030] paragraph [0032] paragraph [0039] - paragraph [0049] paragraph [0070] - paragraph [0073] paragraph [0120] - paragraph [0122]; claims	1-15
Y	EP 2 363 435 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 7 September 2011 (2011-09-07) paragraph [0042] - paragraph [0049]; claims paragraph [0022] paragraph [0038] ----- -/--	1-15

☒ 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

9 January 2014

Date of mailing of the international search report

28/01/2014

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

Kurtulan Dogan, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/072022

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 510 037 A (TASTAYRE GILLES [CA]) 23 April 1996 (1996-04-23) claims	1-15
Y	US 2009/065435 A1 (LI WENPING [US] ET AL) 12 March 2009 (2009-03-12) paragraph [0042] paragraph [0053]; claims	1-15
Y	WO 2011/119043 A1 (ARNTSEN DAG [NO]) 29 September 2011 (2011-09-29) page 3, line 15 - page 4, line 2; claims	1-15
Y	US 2003/196966 A1 (HUGHES KENNETH D [US]) 23 October 2003 (2003-10-23) paragraph [0058] paragraph [0068] - paragraph [0069]; claims 1,40,46,51-55,59,61-68	1-15
Y	JP H09 225208 A (KUNIMINE KOGYO KK) 2 September 1997 (1997-09-02) abstract	1-15
Y	US 4 765 908 A (MONICK BARBARA [US] ET AL) 23 August 1988 (1988-08-23) column 3, line 32 - column 4, line 57; claims	1-15
Y,P	EP 2 589 430 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 8 May 2013 (2013-05-08) the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/072022

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1982759	A1	22-10-2008	AR 065715 A1	24-06-2009
			AT 523248 T	15-09-2011
			AU 2008228253 A1	25-09-2008
			CA 2679248 A1	25-09-2008
			CN 101626830 A	13-01-2010
			CO 6220844 A2	19-11-2010
			DK 1982759 T3	02-01-2012
			EG 25583 A	11-03-2012
			EP 1982759 A1	22-10-2008
			EP 2180944 A1	05-05-2010
			ES 2375849 T3	06-03-2012
			HK 1123768 A1	15-06-2012
			JP 5351057 B2	27-11-2013
			JP 2010521297 A	24-06-2010
			KR 20090123905 A	02-12-2009
			NZ 578932 A	30-03-2012
			PA 8772801 A1	19-11-2008
			PE 16262008 A1	09-12-2008
			PT 1982759 E	23-12-2011
			RU 2009138752 A	27-04-2011
			SI 1982759 T1	29-02-2012
			TW 200914380 A	01-04-2009
			US 2010086987 A1	08-04-2010
			UY 30968 A1	31-10-2008
			WO 2008113840 A1	25-09-2008
			ZA 200905533 A	27-10-2010

EP 2363435	A1	07-09-2011	AT 530607 T	15-11-2011
			AU 2011209291 A1	09-08-2012
			CA 2787532 A1	04-08-2011
			CN 102725358 A	10-10-2012
			CO 6602128 A2	18-01-2013
			DK 2363435 T3	06-02-2012
			EP 2363435 A1	07-09-2011
			EP 2528977 A1	05-12-2012
			ES 2377702 T3	30-03-2012
			HR P20120089 T1	31-03-2012
			JP 2013518160 A	20-05-2013
			KR 20120112835 A	11-10-2012
			NZ 601470 A	28-06-2013
			PT 2363435 E	02-02-2012
			SI 2363435 T1	29-02-2012
			TW 201139785 A	16-11-2011
			US 2013192490 A1	01-08-2013
			WO 2011092145 A1	04-08-2011

US 5510037	A	23-04-1996	NONE	

US 2009065435	A1	12-03-2009	CA 2639513 A1	10-03-2009
			US 2009065435 A1	12-03-2009
			US 2011195166 A1	11-08-2011

WO 2011119043	A1	29-09-2011	IS 9008 A	24-08-2012
			NO 331590 B1	30-01-2012
			WO 2011119043 A1	29-09-2011

US 2003196966	A1	23-10-2003	AU 2003228576 A1	03-11-2003
			US 2003196966 A1	23-10-2003

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/072022

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		WO 03089112 A1	30-10-2003
JP H09225208	A	02-09-1997	NONE
US 4765908	A	23-08-1988	NONE
EP 2589430	A1	08-05-2013	EP 2589430 A1 08-05-2013
		WO 2013064492 A1	10-05-2013

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072022

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C02F1/28		
ADD. B01J20/04	C02F101/10	C02F101/20
C02F101/32	C02F103/10	C02F103/28
		C02F101/22
		C02F101/30
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C02F 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 982 759 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 22. Oktober 2008 (2008-10-22) Absatz [0028] - Absatz [0030] Absatz [0032] Absatz [0039] - Absatz [0049] Absatz [0070] - Absatz [0073] Absatz [0120] - Absatz [0122]; Ansprüche	1-15
Y	EP 2 363 435 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 7. September 2011 (2011-09-07) Absatz [0042] - Absatz [0049]; Ansprüche Absatz [0022] Absatz [0038]	1-15
Y	US 5 510 037 A (TASTAYRE GILLES [CA]) 23. April 1996 (1996-04-23) Ansprüche	1-15
	----- -/-	
☒ 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Januar 2014		28/01/2014
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 Kurtulan Dogan, M

2

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072022

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2009/065435 A1 (LI WENPING [US] ET AL) 12. März 2009 (2009-03-12) Absatz [0042] Absatz [0053]; Ansprüche -----	1-15
Y	W0 2011/119043 A1 (ARNTSEN DAG [NO]) 29. September 2011 (2011-09-29) Seite 3, Zeile 15 - Seite 4, Zeile 2; Ansprüche -----	1-15
Y	US 2003/196966 A1 (HUGHES KENNETH D [US]) 23. Oktober 2003 (2003-10-23) Absatz [0058] Absatz [0068] - Absatz [0069]; Ansprüche 1,40,46,51-55,59,61-68 -----	1-15
Y	JP H09 225208 A (KUNIMINE KOGYO KK) 2. September 1997 (1997-09-02) Zusammenfassung -----	1-15
Y	US 4 765 908 A (MONICK BARBARA [US] ET AL) 23. August 1988 (1988-08-23) Spalte 3, Zeile 32 - Spalte 4, Zeile 57; Ansprüche -----	1-15
Y,P	EP 2 589 430 A1 (OMYA DEVELOPMENT AG [CH]) 8. Mai 2013 (2013-05-08) das ganze Dokument -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1982759	A1	22-10-2008	AR 065715 A1 24-06-2009
			AT 523248 T 15-09-2011
			AU 2008228253 A1 25-09-2008
			CA 2679248 A1 25-09-2008
			CN 101626830 A 13-01-2010
			CO 6220844 A2 19-11-2010
			DK 1982759 T3 02-01-2012
			EG 25583 A 11-03-2012
			EP 1982759 A1 22-10-2008
			EP 2180944 A1 05-05-2010
			ES 2375849 T3 06-03-2012
			HK 1123768 A1 15-06-2012
			JP 5351057 B2 27-11-2013
			JP 2010521297 A 24-06-2010
			KR 20090123905 A 02-12-2009
			NZ 578932 A 30-03-2012
			PA 8772801 A1 19-11-2008
			PE 16262008 A1 09-12-2008
			PT 1982759 E 23-12-2011
			RU 2009138752 A 27-04-2011
			SI 1982759 T1 29-02-2012
			TW 200914380 A 01-04-2009
			US 2010086987 A1 08-04-2010
			UY 30968 A1 31-10-2008
			WO 2008113840 A1 25-09-2008
			ZA 200905533 A 27-10-2010

EP 2363435	A1	07-09-2011	AT 530607 T 15-11-2011
			AU 2011209291 A1 09-08-2012
			CA 2787532 A1 04-08-2011
			CN 102725358 A 10-10-2012
			CO 6602128 A2 18-01-2013
			DK 2363435 T3 06-02-2012
			EP 2363435 A1 07-09-2011
			EP 2528977 A1 05-12-2012
			ES 2377702 T3 30-03-2012
			HR P20120089 T1 31-03-2012
			JP 2013518160 A 20-05-2013
			KR 20120112835 A 11-10-2012
			NZ 601470 A 28-06-2013
			PT 2363435 E 02-02-2012
			SI 2363435 T1 29-02-2012
			TW 201139785 A 16-11-2011
			US 2013192490 A1 01-08-2013
			WO 2011092145 A1 04-08-2011

US 5510037	A	23-04-1996	KEINE

US 2009065435	A1	12-03-2009	CA 2639513 A1 10-03-2009
			US 2009065435 A1 12-03-2009
			US 2011195166 A1 11-08-2011

WO 2011119043	A1	29-09-2011	IS 9008 A 24-08-2012
			NO 331590 B1 30-01-2012
			WO 2011119043 A1 29-09-2011

US 2003196966	A1	23-10-2003	AU 2003228576 A1 03-11-2003
			US 2003196966 A1 23-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/072022

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		WO 03089112 A1	30-10-2003
JP H09225208	A	02-09-1997	KEINE
US 4765908	A	23-08-1988	KEINE
EP 2589430	A1	08-05-2013	EP 2589430 A1 08-05-2013
		WO 2013064492 A1	10-05-2013

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	C O 2 F 1/52	Z
	C O 2 F 11/14	E
	C O 1 F 11/18	H

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(72)発明者 クマー・ゲルハルト

ドイツ連邦共和国、8 4 1 0 3 ポスタウ、アウヴェーク、1 0

(72)発明者 ハルタン・ハンスーゲオルク

ドイツ連邦共和国、4 7 6 2 5 ケーヴェラアー、ラングストラート、1

Fターム(参考) 4D015 BA03 BA08 BA10 BA11 BA19 BB08 BB13 CA01 CA05 CA09
 CA11 CA12 CA17 DA25 DA32 DB12 DB24 DB33 DC03 DC04
 EA04 EA32 EA35 EA39
 4D059 AA03 AA09 AA10 AA11 AA13 AA14 AA16 BE01 BE31 BE37
 BE41 BE55 BE59 BE60 BJ00 DA03 DA52 DB16 DB20 DB23
 DB28 EB11
 4G076 AA16 AB21 AB30 BA34 BC10 BD01 BD02 CA26 CA28 DA28