

(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2021-526523

(P2021-526523A)

(43) 公表日 令和3年10月7日(2021.10.7)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C07C 227/42	(2006.01)	C O 7 C 227/42	4 H 0 0 6
C07C 229/16	(2006.01)	C O 7 C 229/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2020-566631 (P2020-566631)</p> <p>(86) (22) 出願日 令和1年5月21日 (2019.5.21)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 令和3年1月12日 (2021.1.12)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2019/063042</p> <p>(87) 国際公開番号 W02019/228849</p> <p>(87) 国際公開日 令和1年12月5日 (2019.12.5)</p> <p>(31) 優先権主張番号 18175104.1</p> <p>(32) 優先日 平成30年5月30日 (2018.5.30)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)</p>	<p>(71) 出願人 508020155 ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ エア B A S F S E ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ イヒスハーフェン・アム・ライン カール -ボッシュ-シュトラッセ 38 C a r l - B o s c h - S t r a s s e 38, 67056 Ludwigsha f e n a m R h e i n, G e r m a n y</p> <p>(74) 代理人 110002572 特許業務法人平木国際特許事務所</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 固体メチルグリシンジアセテート (MGDA) アルカリ金属塩を製造する方法、及び固体粒子

(57) 【要約】

固体メチルグリシンジアセテート(MGDA)アルカリ金属塩(a)を製造する方法であって、(A)50~90 の範囲の温度を有する前記MGDA塩の40~60重量%水溶液を準備する工程、(B)固体塩(a)を添加する工程、(C)得られたスラリーを、工程(B)において添加した塩(a)が少なくとも部分的に溶解するまで加熱する工程、(D)塩(a)を結晶化させる工程、(E)母液から結晶塩(a)を取り出す工程を含む、方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体メチルグリシンジアセテート(MGDA)アルカリ金属塩(a)を製造する方法であって、
 (A)50～90 の範囲の温度を有する前記MGDA塩の40～60重量%水溶液を準備する工程、
 (B)固体塩(a)を添加する工程、
 (C)得られたスラリーを、工程(B)において添加した塩(a)が少なくとも部分的に溶解するまで加熱する工程、
 (D)塩(a)を結晶化させる工程、及び
 (E)母液から結晶塩(a)を取り出す工程
 を含む、方法。

10

【請求項2】

工程(C)において、得られたスラリーを透明な溶液が得られるまで加熱する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

工程(E)が、ろ過によって、又は遠心分離器を用いて行われる、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

塩(a)が、一般式(1)

$$[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{COO})\text{-N}(\text{CH}_2\text{-COO})_2]\text{M}_{3-x}\text{H}_x \quad (1)$$

 (式中、

20

Mは、同じ又は異なるアルカリ金属カチオンから選択され、
 式中のxは、0～1.0の範囲である)

による化合物から選択される、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

工程(D)において、温度を20～90 低下させる、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

塩(a)において、L-エナンチオマーが、0～40%の範囲の鏡像体過剰率で存在する、請求項1から5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

工程(D)からの母液の全て、又は一部をメチルグリシンジアセテート(MGDA)アルカリ金属塩(a)の水溶液に添加し、その濃度を35～60重量%に調節する追加の工程(E)を含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項8】

工程(C)と(D)の間に、(a)の種晶が添加される、請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体メチルグリシンジアセテート(MGDA)アルカリ金属塩(a)を製造する方法であって、

40

(A)50～90 の範囲の温度を有する前記MGDA塩の40～60重量%水溶液を準備する工程、
 (B)固体塩(a)を添加する工程、
 (C)得られたスラリーを、工程(B)において添加した塩(a)が少なくとも部分的に溶解するまで加熱する工程、
 (D)塩(a)を結晶化させる工程、
 (E)母液から結晶塩(a)を取り出す工程
 を含む方法に関する。

【0002】

加えて、本発明は、MGDAの塩を含む固体粒子に関する。

50

【背景技術】

【0003】

キレート剤、例えばメチルグリシン二酢酸(MGDA)及びそのそれぞれのアルカリ金属塩は、アルカリ土類金属イオン、例えばCa²⁺及びMg²⁺用の有用な金属イオン封鎖剤である。それが理由で、様々な目的、例えば洗濯洗剤及び自動食器洗浄(ADW)配合物、特にいわゆる無リン洗濯洗剤及び無リンADW配合物に推奨され、使用されている。そのようなキレート剤を出荷するには、ほとんどの場合、固体、例えば粉末若しくは顆粒、又は水溶液のいずれかが適用されている。

【0004】

製品のタイプ、すなわち液体ホームケア及び布地ケア製品に対して固体ホームケア及び布地ケア製品、並びに固体ホームケア及び布地ケア製品の製造方法に応じ、ケア製品製造業者は、アミノカルボン酸塩の溶液又は固体アミノカルボン酸塩のいずれかを扱うこと、例えば、統合噴霧乾燥又は固体混合を好む場合がある。アミノカルボン酸塩の粉末及び顆粒は、有効成分含有量が高いため、水の含有量が低いことと相まって、経済的に出荷できる。したがって、顆粒を提供する簡便な方法は、依然として強い商業的関心を引いている。

10

【0005】

しかし、MGDAの顆粒及び粉末、並びにそのそれぞれのアルカリ金属塩は、それらが得られた方法によって吸湿性となる場合がある。そのような吸湿性は、様々な理由で望ましくない。粉末状のケア配合物では、水は、所望の場合にケア配合物が自由に流動することを妨げる塊の形成を引き起こすことがある。加えて、水は、配合物の成分、例えば、漂白剤と酵素が互いに反応して互いを不活性化する媒体となることがある。強力な吸湿性の混合物は更に、過炭酸塩と一緒に保存すると黄変する傾向を示す。黄色であることが品質の劣化を示すものではないとしても、消費者は、黄変した配合物を回避する傾向がある。

20

【0006】

EP0845846Aには、MGDAの結晶塩を製造する方法が開示されている。MGDA粉末でMGDAの水含有過冷却溶融物の結晶化を促進する。ただし、結晶化容器から結晶を取り出すのは面倒なため、この方法には、短所がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】EP0845846A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、吸湿性の低い固体形態のMGDA又はその塩をもたらす方法を提供することであった。さらに、吸湿性の低いMGDA又はその塩の固体を提供することが目的であった。

【0009】

したがって、冒頭に定義した方法が見出され、以下、本発明の方法又は本発明による方法とも称する。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の方法は、固体MGDA又はそのそれぞれのアルカリ金属塩を、例えば、粉末又は顆粒の形態で製造する方法である。本発明の文脈において、「粉末」という用語は、周囲温度で固体であり、100nm~0.1mm未満、好ましくは30µm~75µm以下の範囲の平均粒子径を好ましくは有する粒状物質を指す。粉末の平均粒子径は、例えば、Malvernの装置などを用いたレーザー回折法によって決定することができ、体積平均を指す。

【0011】

本発明の文脈における「顆粒」という用語は、周囲温度で固体であり、0.1mm~2mm、好

50

ましくは0.4mm~1.25mm、更により好ましくは400 μ m~1mmの範囲の平均粒子径(D50)を好ましくは有する粒状物質を指す。顆粒の平均粒子径は、例えば、光学的方法、又は好ましくはふるい分け法によって決定することができる。用いるふるいは、60~3,000 μ mの範囲のメッシュを有してもよい。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の方法はいくつかの工程を含み、以下、端的にそれぞれ工程(A)、工程(B)、工程(C)、工程(D)及び工程(E)、又は(A)、(B)、(C)、(D)若しくは(E)とも称する。工程(A)から(E)を、以下により詳細に説明する。

【0013】

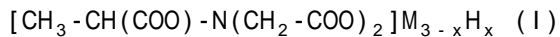
上述のように、工程(A)において、水溶液が準備される。水溶液は、本明細書において、目視で検出可能な固体粒子を含まない溶液であると定義される。水溶液は、水と混和性の有機溶媒、例えば、エタノール、1,2-プロピレングリコール、エチレングリコールを少量、例えば、水:有機溶媒の体積比5:1~100:1で含有してもよい。ただし、好ましくは、工程(A)において準備される水溶液は、検出可能な量の有機溶媒を含有しない。

【0014】

MGDAのアルカリ金属塩は、以下、成分(a)若しくは塩(a)、又は端的に(a)とも呼び、アルカリ金属で部分的に又は完全に中和されたメチルグリシンを指す。アルカリ金属の好ましい例は、ナトリウム及びカリウム、並びにナトリウムとカリウムの組合せである。

【0015】

本発明の好ましい実施形態において、MGDAのアルカリ金属は、一般式(1)



(式中、

Mは、同じ又は異なるアルカリ金属カチオン、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのカチオン、及び上記のうちの少なくとも2種の組合せから選択される)

による化合物から選択される。アルカリ金属カチオンの好ましい例は、ナトリウム及びカリウム、並びにナトリウムとカリウムの組合せである。

【0016】

式(1)中のxは、0~1.0の範囲であり、好ましいのは、0~0.5である。特に好ましい実施形態において、xは0である。

【0017】

本発明の一実施形態において、MGDAのアルカリ金属塩は、MGDAのリチウム塩、カリウム塩、及び好ましくはナトリウム塩から選択される。MGDAは、それぞれのアルカリで部分的に、又は好ましくは完全に中和することができる。好ましい実施形態において、平均でMGDAの2.7~3つのCOOH基がアルカリ金属で、好ましくはナトリウムで中和されている。特に好ましい実施形態において、成分(a)は、MGDAの三ナトリウム塩である。

【0018】

MGDA及びそのそれぞれのアルカリ金属塩は、ラセミ混合物、D-異性体及びL-異性体、並びにラセミ混合物以外のD-及びL-異性体の混合物から選択される。好ましくは、成分(a)は、ラセミ混合物、及び55~95mole%の範囲のL-異性体を含有し、残部がD-異性体である混合物から選択される。特に好ましいのは、60~80mole%の範囲のL-異性体を含有し、残部がD-異性体である混合物である。その他の特に好ましい実施形態は、ラセミ混合物である。

【0019】

いずれにしても、成分(a)のうちの少量は、アルカリ金属以外のカチオンを有していてもよい。したがって、少量、例えば(a)の総量のうちの0.01~5mol-%は、アルカリ土類金属カチオン、例えばMg²⁺若しくはCa²⁺、又はFe²⁺若しくはFe³⁺カチオン、又はアンモニウム(NH₄⁺)を有することが可能である。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態において、成分(a)は、MGDAの合成から生じ得る1種以上の不純物を含有してもよい。そのような不純物の例は、プロピオン酸、乳酸、アラニン、ニトリロ三酢酸(「NTA」)、イミノ二酢酸(「IDA」)、カルボキシメチルアラニン(「CMA」)等、及びそれらのそれぞれのアルカリ金属塩から選択され得る。そのような不純物は通常、少量で存在する。この文脈における「少量」は、成分(a)に対して、総量で0.1~5重量%を指し、好ましくは2.5重量%以下である。本発明の文脈において、そのような少量は、工程(A)において準備される水溶液の濃度を決定する際は、無視される。

【0021】

工程(A)において準備される水溶液は、35~60重量%、好ましくは40~50重量%、更により好ましくは40~45重量%の範囲の成分(a)の濃度を有する。濃度は、例えば、Fe(+III)結合能を測定することによって決定してもよい。

10

【0022】

工程(A)において準備される水溶液は、50~90、好ましくは60~80の範囲の温度を有する。

【0023】

本発明の一実施形態において、工程(A)によるそのような水溶液は、8~14の範囲、好ましくは9~13.5の範囲、更により好ましくは少なくとも9.5のpH値を有する。pH値は、周囲温度で決定される。

【0024】

工程(A)による溶液は、様々な方法によって得てもよい。例えば、成分(a)の所与の水溶液を50~90に加熱する、又は成分(a)を加熱下で水に溶解し、該当する場合、水の一部を、例えば、蒸発によって除去することが可能である。代替的实施形態において、合成、特に鹼化工程から直接生じる成分(a)の溶液を用いて本発明の方法を開始し、そのような溶液を不完全に冷却することが可能である。

20

【0025】

工程(B)において、固体塩(a)が添加される。塩(a)は、結晶若しくは非晶質の粉末として、又は結晶質と非晶質の生成物の混合物として添加してもよく、結晶が好ましい。そのような固体塩(a)は、例えば、塩(a)の溶液の噴霧乾燥若しくは噴霧造粒によって、又は任意の結晶化法、例えば、WO2012/150155若しくはEP0845456Aに開示の方法によって得てもよい。

30

【0026】

本発明の一実施形態において、工程(A)において準備される溶液中の塩(a)と工程(B)において添加される塩(a)との比は、0.5:1~2.4:1、好ましくは0.8:1~1.3:1の範囲である。

【0027】

工程(B)は、塩(a)を何回かに分けて添加することによって、又は塩(a)全てを一度に添加することによって行われてもよく、後者が好ましい。

【0028】

工程(B)は、かき混ぜずに、又は好ましくはかき混ぜ、例えば、振とう若しくは攪拌下で行ってもよく、攪拌がより好ましい。

40

【0029】

工程(B)は、スラリーの形成をもたらす。

【0030】

本発明の好ましい実施形態において、工程(B)において形成されるスラリー又は溶液は、少なくとも48重量%の塩(a)の含有量を有する。

【0031】

工程(C)において、工程(b)で得られたスラリーを、工程(B)において添加した塩(a)が少なくとも部分的に、好ましくは完全に溶解するまで加熱する。この加熱は、温度を上昇させることを含む。

【0032】

50

工程(C)の一実施形態において、工程(b)で得られるスラリーを加熱する温度は、70 からスラリーの沸点まで、好ましくは90 から沸点までの範囲である。例えば、70 までの加熱は、工程(b)の終了時のスラリーの温度が70 未満、例えば、45~65 であることを意味する。

【0033】

好ましくは、工程(C)の終了時に得られる混合物の温度は、工程(B)の終了時よりも少なくとも15 、好ましくは20~75 の範囲、高い。

【0034】

工程(C)は、かき混ぜ、例えば、振とう若しくは攪拌下で、又はかき混ぜずに行ってもよい。攪拌が好ましい。

【0035】

工程(C)は、工程(B)において添加した塩(a)が少なくとも部分的に、好ましくは完全に溶解するまで行われる。工程(B)において添加した塩(a)の溶解度は、光学的に、例えば、視覚的に、又は光散乱によって決定してもよい。

【0036】

本発明の一実施形態において、工程(B)の持続時間は、1分~3時間、好ましくは30~3時間の範囲である。

【0037】

工程(C)を行うことにより、工程(B)において添加した塩(a)が、少なくとも部分的に、好ましくは完全に溶解する。塩(a)のスラリー、又は好ましくは透明な溶液が形成される。

【0038】

工程(C)と(D)の間の任意選択の工程において、塩(a)の種晶が、例えば、0.01から3重量%添加され、パーセンテージは、(a)の含有量に対するものである。

【0039】

工程(D)において、塩(a)を結晶化させる。工程(D)は、かき混ぜ、例えば、振とう若しくは攪拌下で、又は攪拌せずに行ってもよい。

【0040】

工程(D)中、(a)の溶液の冷却によって、又は溶液を放冷させることによって、結晶化を増強してもよい。そのような冷却により、温度は20~80 低下させることができる。(a)の溶液を冷却する、又は放冷させることによって、スラリーが得られる。留意すべきことであるが、工程(A)において準備される約90 の温度を有する溶液は、最大80 冷却できる。最終温度は、少なくとも0 、好ましくは少なくとも10 、更により好ましくは少なくとも20 とすべきである。可能な上限温度は45 である。

【0041】

塩(a)の結晶を、以下、結晶体(a)とも呼ぶ。

【0042】

工程(E)において、母液から前記結晶体(a)が取り出される。そのような取り出しは、ろ過によって、例えば、ベルトフィルター又はストレーナを用いて行ってもよい。フィルターは、7~30 μm の範囲の細孔径を有していてもよい。操作、例えば1以上の洗浄工程及び乾燥、例えば、真空乾燥をろ過後に行ってもよい。

【0043】

本発明の方法は、例えば、MGDAの固体アルカリ金属塩を添加し、本発明の方法を再度行うことによって「リサイクル」できる母液も提供する。

【0044】

特殊な実施形態において、本発明の方法によって得られる結晶体(a)の一部を、任意選択で100~750 μm の平均粒子径に粉碎後に、工程(B)において使用してリサイクルしてもよい。

【0045】

結晶体(a)の収率は、溶解させた(a)に対して10~95%、好ましくは60~95%の範囲となり

10

20

30

40

50

得る。

【0046】

本発明の方法により、MGDAの結晶塩が得られる。それらは、著しく低い吸湿性と、過炭酸塩、例えば過炭酸ナトリウムに対する特に良好な安定性を呈し、高い純度、したがって高い活性成分含有量を呈し、洗浄剤、例えば、硬質表面洗浄剤、特に自動食器洗浄用洗浄剤の製造に特に適している。

【0047】

実施例によって本発明を更に説明する。

【実施例】

【0048】

一般的注釈：

X線粉末回折計測定を、Bruker AXS(Karlsruhe)製のD8 Advance(登録商標)回折計で行った。Cu-Kを用いた反射において、一次側及び二次側で可変絞り調節を用いて線を測定した。測定範囲は、 2° ~ 80° の2シータ、ステップ幅は 0.01° 、角度ステップ当たりの測定時間は3.6秒であった。Bruker optics製ソフトウェアTOPASに基づき、(a)の2種の多形形態の相対量を決定した。

【0049】

ee値を、偏光分析法によって測定した。

【0050】

ee値及び結晶化度を除き、実施例の文脈におけるパーセンテージは、他に明示しない限り、重量パーセントを指す。

【0051】

標準圧力:1013mbar。略語rpmは、「1分当たりの回転数」を表す。

【0052】

平均粒子径は、(D50)値であり、他に明確な記載のない限り、ふるい分け法によって決定する。

【0053】

成分(a.1):MGDA- Na_3 (ee:26%)、40重量%水溶液として供給、pH:13。

成分(a.2):MGDA- Na_3 (ラセミ型)、40重量%水溶液として供給、pH:13。

【0054】

[実施例1]

工程(A.1):オーバーヘッドスターラー、温度測定デバイス及び冷却器を備えた2Lの4つ口丸底フラスコに、545gの溶液に相当する成分(a.1)の40重量%溶液420mlを投入し、 90° に加熱した。

【0055】

工程(B.1):攪拌下、180gの(a.1)に相当する(a.1)の顆粒205gをフラスコの溶液に添加した。

【0056】

工程(C.1):連続攪拌下、得られたスラリーを透明な溶液の形成下、10分以内に 90° に加熱し、次いで 80° に冷却した。次いで、7gの量の結晶質MGDA- Na_3 を添加した。

【0057】

工程(D.1):得られたスラリーを氷浴で 21° に冷却し、次いで、 21° で6時間攪拌した。数分後、MGDA- Na_3 の結晶化が観察された。

【0058】

工程(E.1):得られたスラリーを、次いで、ろ過した。圧力は0.5barに、次いで1barに上昇させた。得られたろ過ケーキを実験用オープンにおいて、室温で真空下(約200mbar)、24時間乾燥させた。結晶質の固体粒子(SP.1)が得られた。

【0059】

[実施例2]:

工程(A.2):オーバーヘッドスターラー、温度測定デバイス及び冷却器を備えた2Lの4つ

10

20

30

40

50

口丸底フラスコに、545gの溶液に相当する成分(a.2)の40重量%溶液420mlを投入し、90に加熱した。

【0060】

工程(B.2): 攪拌下、180gの(a.1)に相当する(a.1)の顆粒205gをフラスコの溶液に添加した。

【0061】

工程(C.2): 連続攪拌下、溶液を透明な溶液の形成下、10分以内で95に加熱し、次いで80に冷却した。次いで、7gの量の結晶質MGDA-Na₃を添加した。

【0062】

工程(D.2): 得られたスラリーを氷浴で21に冷却し、次いで、21で6時間攪拌した。数分後、MGDA-Na₃の結晶化が観察された。

10

【0063】

工程(E.2): スラリーを、次いで、ろ過した。圧力は0.5barに、次いで1barに上昇させた。得られたろ過ケーキを実験用オープンにおいて、室温で真空下(約200mbar)、24時間乾燥させた。結晶質の固体粒子(SP.2)が得られた。

【0064】

[実施例3]:

工程(A.3): オーバーヘッドスターラー、温度測定デバイス及び冷却器を備えた2Lの4つ口丸底フラスコに、545gの溶液に相当する成分(a.1)の40重量%溶液420mlを投入し、70に加熱した。

20

【0065】

工程(B.3): 攪拌下、180gの(a.1)に相当する(a.1)の顆粒205gをフラスコの溶液に添加した。

【0066】

工程(C.3): 連続攪拌下、懸濁液を10分以内で70に加熱し、この温度に180分間維持した。

【0067】

工程(D.3): スラリーを氷浴で21に冷却し、次いで、21で6時間攪拌した。

【0068】

工程(E.3): スラリーを、次いで、ろ過した。圧力は0.5barに、次いで1barに上昇させた。得られたろ過ケーキを実験用オープンにおいて、室温で真空下(約200mbar)、24時間乾燥させた。結晶質の固体粒子(SP.3)が得られた。

30

【0069】

結果を表2に要約する。

【0070】

C-(SP.4): EP2470496B1、実施例1に従い噴霧造粒した固体MGDA-Na₃

【0071】

【表1】

表 2: 本発明の固体粒子及び比較サンプルの粉末 XRD 分析

サンプル	形態 I [%]	形態 II [%]	結晶化度 [%]
SP.1	2.2	97.8	87
SP.2	4	96	94
SP.3	100	0	100
C-SP.4	96	4	74

40

形態 I - 単斜晶

形態 II - 斜方晶

【0072】

吸湿量及び過炭酸塩安定性試験

50

(SP.1)、(SP.2)、(SP.3)、及びC-(SP.4)のサンプルを7日間、35℃及び相対湿度70%で保存することにより、吸湿量を決定できる。重量増加が吸湿量に対応する。

【 0 0 7 3 】

過炭酸塩安定性を計測するには、サンプルを26日間、35℃及び相対湿度70%で保存する。具体的には、サンプルを、0.5mmの穴のある蓋を有する50mlのガラスバイアルに保存した。色の変化を、elrepho輝度値を測定することにより追跡した。elrepho輝度値が高いほど、サンプルは暗色である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2019/063042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C227/42 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/102483 A1 (BASF SE [DE]) 22 June 2017 (2017-06-22) page 23 - page 24	1-8
X	----- US 2012/283473 A1 (OFTRING ALFRED [DE] ET AL) 8 November 2012 (2012-11-08) page 3 - page 4 -----	1,3,4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 30 July 2019		Date of mailing of the international search report 07/08/2019
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 Tabanella, Stefania

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2019/063042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2017102483	A1	22-06-2017	CA 3006791 A1	22-06-2017
			CN 108368029 A	03-08-2018
			EP 3390349 A1	24-10-2018
			JP 2018538317 A	27-12-2018
			KR 20180095899 A	28-08-2018
			US 2018354891 A1	13-12-2018
			WO 2017102483 A1	22-06-2017

US 2012283473	A1	08-11-2012	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国・地域 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, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(72)発明者 ヤーケル, フランク

ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

(72)発明者 ミュラー, ミヒャエル クレーメンス

ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン, カール - ボッシュ - シュトラッセ
38

Fターム(参考) 4H006 AA02 AB70 AD15 BB31 BC51 BS10 BS70 BU32