

(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2014-516363
(P2014-516363A)

(43) 公表日 平成26年7月10日(2014.7.10)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08F 20/06 (2006.01)	C08F 20/06	4 D 077
C08L 33/02 (2006.01)	C08L 33/02	4 J 002
C08K 3/00 (2006.01)	C08K 3/00	4 J 011
C08F 2/38 (2006.01)	C08F 2/38	4 J 100
B01F 17/52 (2006.01)	B01F 17/52	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-552212 (P2013-552212)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D-67056 Ludwigshaf e n, Germany
(86) (22) 出願日	平成24年2月3日 (2012.2.3)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(85) 翻訳文提出日	平成25年10月7日 (2013.10.7)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(86) 國際出願番号	PCT/EP2012/051819		
(87) 國際公開番号	W02012/104401		
(87) 國際公開日	平成24年8月9日 (2012.8.9)		
(31) 優先権主張番号	11153364.2		
(32) 優先日	平成23年2月4日 (2011.2.4)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低分子量のリン含有ポリアクリル酸及び分散剤としてのそれらの使用

(57) 【要約】

有機的及び場合により無機的に結合されたリンのリン全含量を有するアクリル酸ポリマーの水溶液であって、(a)該リンの第1部分が該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在し、(b)該リンの第2部分が該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び/又はホスホナート基型で存在し、(c)場合により該リンの第3部分が溶解された無機リン塩型で存在し、その際に該リン全含量の少なくとも76%が、該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機的及び場合により無機的に結合されたリンのリン全含量を有するアクリル酸ポリマーの水溶液であって、

(a) 該リンの第1部分が該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在し、
(b) 該リンの第2部分が該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び/又はホスホナート基型で存在し、

(c) 場合により該リンの第3部分が溶解された無機リン塩型で存在するものであって、該リン全含量の少なくとも76%が、該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在する

10

ことを特徴とする、アクリル酸ポリマーの水溶液。

【請求項 2】

該リンの最大でも15%が、該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び/又はホスホナート基型で存在する、請求項1記載の水溶液。

【請求項 3】

該アクリル酸ポリマーの質量平均分子量が1000~20000g/molである、請求項1又は2記載の水溶液。

【請求項 4】

該アクリル酸ポリマーの質量平均分子量が1500~8000g/molである、請求項1から3までのいずれか1項記載の水溶液。

20

【請求項 5】

該アクリル酸ポリマーの質量平均分子量が3500~6500g/molである、請求項1から4までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項 6】

該アクリル酸ポリマーの多分散指数 M_w/M_n が2.5未満である、請求項1から5までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項 7】

該アクリル酸ポリマーが、アクリル酸ホモポリマーである、請求項1から6までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項 8】

該アクリル酸ポリマーが、メタクリル酸、マレイン酸(無水物)、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる群から選択され、全てのエチレン系不飽和モノマーを基準として30質量%までのエチレン系不飽和コモノマーを重合導入して含有するアクリル酸コポリマーである、請求項1から7までのいずれか1項記載の水溶液。

30

【請求項 9】

請求項1から8までのいずれか1項記載の水溶液から得られるアクリル酸ポリマー。

【請求項 10】

該ポリマー鎖中で結合されたリン対該鎖末端に結合されたリンの比が少なくとも4:1である、請求項9記載のアクリル酸ポリマー。

40

【請求項 11】

溶剤としての水中で、次亜リン酸(塩)の存在下で開始剤としてのペルオキソニ硫酸塩を用いてフィード操作でアクリル酸を重合することにより請求項1から8までのいずれか1項記載の水溶液を製造する方法であって、

水及び場合により1種以上のエチレン系不飽和コモノマーを装入し、中和されていない酸型のアクリル酸、場合により1種以上のエチレン系不飽和コモノマー、ペルオキソニ硫酸塩水溶液及び次亜リン酸(塩)水溶液を連続的に添加し、

その際に該コモノマー含量が、全モノマー含量を基準として、30質量%を超えない、請求項1から8までのいずれか1項記載の水溶液を製造する方法。

【請求項 12】

50

該アクリル酸フィードの終了後に、該水溶液に塩基を添加する、請求項 11 記載の方法。
。

【請求項 13】

該重合を不活性ガス雰囲気下で実施する、請求項 11 又は 12 記載の方法。

【請求項 14】

該重合の終了後に酸化工程を実施する、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

水性固体分散液中の分散剤としての、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の水溶液及び請求項 9 又は 10 記載のアクリル酸ポリマーの使用。

10

【請求項 16】

CaCO_3 、カオリン、タルク、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 又は MgO の水性分散液中の、請求項 15 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低分子量のリン含有ポリアクリル酸、このポリアクリル酸を含有する水溶液、それらの製造方法並びに分散剤としてのそれらの使用に関する。

【0002】

分散剤、特にポリアクリル酸は、固体がポンプ圧送可能な分散液へ変換される工業プロセスにおいて幅広く使用される。幅広い工業的応用を保証するために、スラリーとも呼ばれる、これらの分散液は、良好なポンプ圧送性並びに貯蔵安定性（僅かな老化）を高い固形分と同時に有していかなければならない。後者の高い固形分は、高いエネルギーコスト及び輸送コストのために、できるだけ高めることが大切である。典型的な例は、上級紙を製造する際の水性炭酸カルシウムスラリーの使用である。該スラリーの良好な流動特性が本質的に、製紙もしくは紙塗工の際の加工性を保証するのに対し、分散された該固体の粉末度は、これから製造された紙の光学的性質、例えば不透明度を決める。該スラリーの同じ固形分の場合のより小さな粒度は、これから製造された紙のより高い不透明度となる。該粒度はその際に、該顔料の湿式粉碎中の機械エネルギーの供給によってだけでなく、使用される分散剤の選択によっても決定的な影響を受ける。

20

【0003】

ラジカル重合を用いて製造された低分子量のポリアクリル酸が、良好な分散特性を有することは知られている。良好な作用のためには、これらのポリマーの質量平均分子量 (M_w) は $< 50,000$ であるべきである。しばしば、 $< 10,000$ の M_w を有するポリアクリル酸が特に効果的である。低分子量のポリアクリル酸を製造するために、分子量調節剤もしくは連鎖移動剤がアクリル酸の該ラジカル重合中に添加される。これらの調節剤は、該重合開始剤並びに該重合プロセスに合わされていかなければならない。公知の開始剤は、例えば無機及び有機の過化合物、例えばペルオキソニ硫酸塩、過酸化物、ヒドロペルオキシド及び過酸エステル、アゾ化合物、例えば 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル及び無機成分と有機成分とを有するレドックス系である。調節剤として、しばしば無機硫黄化合物、例えば亜硫酸水素塩、二亜硫酸塩及び亜ジチオン酸塩、有機のスルフィド、スルホキシド、スルホン及びメルカプト化合物、例えばメルカプトエタノール、メルカプト酢酸並びに無機リン化合物、例えば次亜リン酸（ホスフィン酸）及びそれらの塩（例えば次亜リン酸ナトリウム）が使用される。

30

【0004】

欧洲特許出願 (EP-A) 第 405 818 号明細書には、調節剤としての次亜リン酸（塩）の存在下で開始剤としての過硫酸ナトリウムを用いて、モノエチレン系不飽和モノカルボン酸及び任意に更なるモノマーからポリマーを製造する方法が開示されており、該方法の場合に、アルカリ性中和剤が該重合中に、該酸基の少なくとも 20 % を中和するのに十分な量で存在している。得られた低分子量ポリマーは、該次亜リン酸（塩）に由来するリンを

40

50

少なくとも 80 % 含有する。該リンの少なくとも 70 % は、ジアルキルホスフィナートとして該ポリマー鎖内に再び見出されることがある。こうして製造されるポリマーは、とりわけ洗剤添加剤、粘土スラリー用の分散剤又は水処理用のスケール防止剤として使用される。

【0005】

該実施例において、アクリル酸は、フィード操作で調節剤としての次亜リン酸（塩）及び開始剤としての過硫酸ナトリウムの存在下で水中で重合され、その際に該重合中に水酸化ナトリウム溶液が更なる連続フィードとして添加される。2700 g / モルの質量平均分子量 M_w を有する水性ポリアクリル酸が得られ、該ポリアクリル酸は該亜リン酸ナトリウム中に含まれているリンの 72 % をジアルキルホスフィナートとして、18 % をモノアルキルホスフィナートとして及び 10 % を無機塩型で含有する。比較例において、該水酸化ナトリウム溶液フィードが省略され、かつ該重合の終了後に初めて、水酸化ナトリウム溶液で中和される。その際に、4320 g / モルの質量平均分子量 M_w を有する水性ポリアクリル酸が得られ、該ポリアクリル酸は、該亜リン酸ナトリウム中に含まれるリンの 45 % のみをジアルキルホスフィナートとして、25 % をモノアルキルホスフィナートとして及び 30 % を無機塩型で含有する。

【0006】

欧洲特許出願公開(EP-A)第510 831号明細書には、連鎖移動剤としての次亜リン酸の存在下で、モノエチレン系不飽和モノカルボン酸と、モノエチレン系不飽和ジカルボン酸と、任意に、カルボキシル基を有しない更なるモノマーとからポリマーを製造する方法が開示されている。該ポリマー中に組み込まれたリンの少なくとも 40 % は、モノアルキルホスフィナート及びモノアルキルホスホナートとして、該ポリマー鎖の末端に存在する。該コポリマーは、とりわけ分散剤、スケール防止剤及び洗剤添加剤として使用される。

【0007】

欧洲特許出願公開(EP-A)第618 240号明細書には、水溶性の開始剤及び次亜リン酸又はその塩の 1 種の存在下での、水中でのモノマーの重合方法が開示されている。該方法は、該重合の終わりに、該ポリマー含量が少なくとも 50 質量 % であるように実施される。この操作により、該次亜リン酸（塩）に由来し、該ポリマー中に組み込まれるリンの量を高めることに成功する。これはジアルキルホスフィナート型、モノアルキルホスフィナート型並びにモノアルキルホスホナート型で該ポリマー中に存在する。該リンの分布については言明されていない。該コポリマーは、とりわけ分散剤、スケール防止剤及び洗剤添加剤として使用される。

【0008】

欧洲特許出願公開(EP-A)第1 074 293号明細書には、少なくとも 60 質量 % の固形分を有し、炭酸カルシウム、カオリン、粘土、タルク及び金属酸化物の水性スラリーを製造するための分散剤としての、2000 ~ 5800 g / モルの分子量 M_w を有するホスホナートを末端基とするポリアクリル酸が開示されている。

【0009】

本発明の課題は、改善された分散作用を有する低分子量のポリアクリル酸を提供することである。

【0010】

該課題は、有機的及び場合により無機的に結合されたリンのリン全含量を有するアクリル酸ポリマーの水溶液により解決され、その際に

(a) 該リンの第 1 部分が該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在し、
(b) 該リンの第 2 部分が該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び / 又はホスホナート基型で存在し、

(c) 場合により該リンの第 3 部分が溶解された無機リン塩型で存在するものであって、該リン全含量の少なくとも 76 % が、該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在することにより特徴付けられる。

【0011】

10

20

30

40

50

好ましくは、該リン全含量の少なくとも 78%、特に好ましくは少なくとも 80% が、該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在する。

【0012】

一般的に、該リンの最大でも 20%、好ましくは最大でも 15% が、該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び／又はホスホナート基型で存在する。特に好ましくは、該リンの 5 ~ 15% 及び特に 7 ~ 13% が、該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び／又はホスホナート基型で存在する。

【0013】

該アクリル酸ポリマーの該水溶液中に含まれるリンの 20% までが、無機リン型で、特に次亜リン酸（塩）（Hypophosphit）型及びホスフィット型で存在してよい。好ましくは、該全リンの 2 ~ 15%、特に好ましくは 4 ~ 11% が無機的に結合されたリン型で存在する。

【0014】

該ポリマー鎖中で結合されたリン对该鎖末端に結合されたリンの比は、少なくとも 4 : 1 である。好ましくは、この比は少なくとも 5 : 1 ~ 10 : 1、特に 6 : 1 ~ 9 : 1 である。

【0015】

一般的に、該アクリル酸ポリマーの質量平均分子量は 1000 ~ 20000 g / モル、好ましくは 1500 ~ 8000 g / モル及び特に好ましくは 3500 ~ 6500 g / モルである。該分子量は、使用される調節剤量により、これらの範囲内で意図的に調節することができる。

【0016】

< 1000 g / モルの分子量を有するポリマーの割合は、全ポリマーを基準として、一般的に 10 質量%、好ましくは 5 質量% である。

【0017】

該分子量を、GPC を用いて、該ポリマーの pH 7 緩衝水溶液について、固定相としてのヒドロキシエチルメタクリラート網状コポリマー及びポリアクリル酸ナトリウム標準を使用して、求める。

【0018】

一般的に、該アクリル酸ポリマーの多分散指数 M_w / M_n は、2.5、好ましくは 1.5 ~ 2.5、例えば 2 である。

【0019】

Fikentscher の方法により脱イオン水中 1 質量% 溶液で測定される K 値は、一般的に 10 ~ 50、好ましくは 15 ~ 35 及び特に好ましくは 20 ~ 30 である。

【0020】

該アクリル酸ポリマーは、全てのエチレン系不飽和モノマーを基準として、30 質量% まで、好ましくは 20 質量% まで、特に好ましくは 10 質量% までのエチレン系不飽和コモノマーが併せて重合導入して含有してよい。適したエチレン系不飽和コモノマーの例は、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸及び 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸並びにそれらの塩である。これらのコモノマーの混合物も含まれてよい。

【0021】

特に好ましいのは、コモノマー割合を有しないアクリル酸ホモポリマーである。

【0022】

本発明の対象は、溶剤としての水中で、調節剤としての次亜リン酸（塩）の存在下で開始剤としてのペルオキソニ硫酸塩を用いてフィード操作でアクリル酸を重合することにより水溶液を製造する方法でもあり、該方法の際に

(i) 水及び場合により 1 種以上のエチレン系不飽和コモノマーを装入し、

(ii) 中和されていない酸型のアクリル酸、場合により 1 種以上のエチレン系不飽和コモノマー、ペルオキソニ硫酸塩水溶液及び次亜リン酸（塩）水溶液を連続的に添加し、か

つ

(i i i) 該アクリル酸フィードの終了後に該溶液に塩基を添加し、
その際に該コモノマー含量は、該全モノマー含量を基準として、30質量%を超えない。

【0023】

該コモノマーは、該反応バッチ中に装入されてよく、一部が装入され、かつ一部がフィードとして添加されてよく、又は専らフィードとして添加されてよい。これらのコモノマーが部分的に又は全部がフィードとして添加される場合には、これらは一般的に該アクリル酸と同時に添加される。

【0024】

一般的に、水は装入され、かつ少なくとも75、好ましくは95～105の反応温度に加熱される。75を下回る温度では、ペルオキソニ硫酸塩は一般的に、もはや十分な速度で分解しない。

【0025】

付加的に、腐食抑制剤として亜リン酸の水溶液を併せて装入してよい。

【0026】

引き続き、アクリル酸、場合により更なるモノマー、開始剤及び調節剤の該連続フィードが開始される。アクリル酸は、中和されていない酸型で添加される。一般的に、全てのフィードは同時に開始される。開始剤としてのペルオキソニ硫酸塩並びに調節剤としての次亜リン酸(塩)は、それらの水溶液型で使用される。ペルオキソニ硫酸塩は、一般的に該ナトリウム塩型又はアンモニウム塩型で使用される。次亜リン酸(塩)は、次亜リン酸(ホスフィン酸)型で又は該次亜リン酸の塩型で使用することができる。特に好ましくは、次亜リン酸(塩)は、次亜リン酸として又はナトリウム塩として使用される。

【0027】

該ペルオキソニ硫酸塩水溶液のペルオキソニ硫酸塩含量は、好ましくは5～10質量%である。該次亜リン酸(塩)水溶液の次亜リン酸(塩)含量は、好ましくは35～70質量%である。

【0028】

好ましくは、ペルオキソニ硫酸塩は、モノマー(アクリル酸及び場合によりコモノマー)の全量を基準として0.5～10質量%、好ましくは0.8～5質量%の量で使用される。

【0029】

好ましくは、次亜リン酸(塩)は、モノマーの全量を基準として4～8質量%、好ましくは5～7質量%の量で使用される。

【0030】

個々の該フィードの添加は、好ましくは線形で行われる、すなわち単位時間当たりの該フィード量 m / t (=フィード速度)は、該フィードの全期間にわたって一定である。

【0031】

該開始剤フィードの期間は、該アクリル酸フィードの期間よりも50%までより長くてよい。好ましくは、該開始剤フィードの期間は、該アクリル酸フィードの期間よりも約3～25%だけより長い。該調節剤フィードの期間は、該アクリル酸フィードの期間よりも30%までより短くてよい。好ましくは、該調節剤フィードの期間は、該アクリル酸フィードの期間よりも約3～20%より短い。

【0032】

該モノマーフィードもしくはコモノマーの使用の場合には複数の該モノマーフィードの期間は、例えば3～6hである。例えば、全てのフィードの同時の開始の場合に該調節剤フィードは、該モノマーフィードの完了の10～20分前に終わり、かつ該開始剤フィードは該モノマーフィードの完了の10～20分後に終わる。

【0033】

一般的に、該アクリル酸フィードの終了後に該水溶液に塩基が添加される。それにより

10

20

30

40

50

、形成されたアクリル酸ポリマーは少なくとも部分的に中和される。部分的に中和されると、該アクリル酸ポリマー中に含まれるカルボキシル基の一部のみが該塩型で存在するという意味である。一般的に、塩基は、該pH値が引き続き3～8.5、好ましくは4～8.5、特に4.0～5.5（部分的に中和）又は6.5～8.5（完全に中和）の範囲内であるような程度で添加される。塩基として、好ましくは水酸化ナトリウム溶液が使用される。それに加えて、アンモニア又はアミン、例えばトリエタノールアミンも使用することができる。得られたポリアクリル酸のその際に達成される中和度は、15～100%、好ましくは30～100%である。該中和は一般的に、該中和熱を良好に導出できるように、例えば1/2～3時間のより長い期間にわたって行われる。

【0034】

一変型において、該重合は不活性ガス雰囲気下に実施される。その際に、末端に結合されたリンが本質的に完全に（一般的に少なくとも90%が）ホスフィナート基型で存在するアクリル酸ポリマーが得られる。

【0035】

更なる変型において、該重合の終了後に、酸化工程が実施される。該酸化工程により、末端ホスフィナート基が末端ホスホナート基に変換される。該酸化は、一般的に、酸化剤で、好ましくは過酸化水素水溶液での該アクリル酸ポリマーの処理により行われる。

【0036】

一般的にポリマー少なくとも30質量%、好ましくは少なくとも35質量%、特に好ましくは40～70質量%、殊に40～55質量%の固形分を有するアクリル酸ポリマーの水溶液が得られる。

【0037】

該アクリル酸ポリマーの得られた水溶液は、分散剤として直接、使用することができる。

【0038】

該アクリル酸ポリマーは、適した乾燥法、例えば噴霧乾燥、回転乾燥又はパドル乾燥によって、粉末型へ変換することもできる。

【0039】

本発明は、無機の顔料及び充填剤、例えばCaCO₃、カオリン、タルク、TiO₂、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃及びMgO用の分散助剤としての、該アクリル酸ポリマーの水溶液もしくは該アクリル酸ポリマー自体の使用にも関する。

【0040】

それから取得されるスラリーは、上級紙及び塗料用の白色顔料として、セラミック原料の製造用の解膠剤として又は熱可塑性プラスチック用の充填剤としても使用される。該アクリル酸ポリマーは、しかし他の目的にも、例えば洗剤、食器クリーナー、工業用クリーナーにおいて、水処理のため又は油田用化学薬品として、使用することができる。所望の場合には、これらは該使用前に、多様な乾燥法、例えば噴霧乾燥、回転乾燥又はパドル乾燥により、粉末型へ変換することができる。

【0041】

該製造に本発明によるアクリル酸ポリマーが使用される特に好ましい分散液（スラリー）は、粉碎した炭酸カルシウムの分散液である。該粉碎は、水性懸濁液中で連続的に又は不連続に実施される。該炭酸カルシウム含量は、この懸濁液中で通常50質量%、好ましくは60質量%及び特に好ましくは70質量%である。通常、該懸濁液中に含まれる炭酸カルシウムを基準として、それぞれ、本発明により使用されるポリアクリル酸0.1～2質量%、好ましくは0.3～1.5質量%が使用される。好ましくは、これらの炭酸カルシウムスラリー中で、該粉碎後に、該粒子の95%が2μm未満の粒度を有し、かつ該粒子の70%が1μm未満の粒度を有する。得られた炭酸カルシウムスラリーは、第2表中の該粘度経過から明らかであるように、抜群の流動学的性質を有し、かつ数日間の貯蔵後にもなおポンプ圧送可能である。

【0042】

10

20

30

40

50

本発明は、以下の実施例によって、より詳細に説明される。

【0043】

実施例

全ての分子量を、GPCを用いて求めた。GPCに使用される条件は次の通りである：2本のカラム(Suprema Linear M)及び1本のプレカラム(Suprema Vorsaeule)、全てPolymer Standard Services社(マインツ、德国)の銘柄Suprema-Gel(HEMA)を、35で0.8ml/分の流量で操作した。溶離剤として、0.15M NaCl及び0.01M NaN₃と混合されており、TRISでのpH 7緩衝水溶液を使用した。該校正を、積分分子量分布曲線がSEC-レーザー光散乱検出器により測定されていたNa-PAA標準を用いて、M.J.R. Cantowらの校正法(J. Polym. Sci., A-1, 5(1967) 1391-1394)により、しかしそこで提案された濃度補正なしで、行った。全ての試料を、50質量%水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 7にセットした。該溶液の一部を脱イオン水で1.5mg/mLの固形分に希釈し、12時間攪拌した。引き続き、該試料をろ過し、100μLをSartorius Minisart RC 25(0.2μm)により注入した。

【0044】

例1

密閉した反応器中に、脱イオン水425gを装入した。引き続き、窒素雰囲気下で98の内部温度に加熱した。この温度で、同時に、蒸留したアクリル酸481g、7質量%ペルオキソニ硫酸ナトリウム水溶液69g及び59質量%次亜リン酸ナトリウム水溶液82gを別個にかつ並行して攪拌しながら計量供給した。該フィードを同時に開始した。アクリル酸を4時間かけて、ペルオキソニ硫酸ナトリウムを4.25時間かけて、かつ次亜リン酸ナトリウムを3.75時間かけて計量供給した。該アクリル酸フィードの完了後に、脱イオン水30gで該アクリル酸導管をすぎ、引き続き50質量%水酸化ナトリウム水溶液55gを1時間かけて98の内部温度で添加した。その後、さらに脱イオン水225gを添加し、該ポリマー溶液を室温に冷却した。pH値、分子量M_n及びM_w及び固形分を測定し、該溶液を目視評価した。

【0045】

例2

反応器中に、脱イオン水363.0gを装入し、引き続き、窒素雰囲気下で95の内部温度に加熱した。この温度で、同時に、蒸留したアクリル酸865.6g、7質量%ペルオキソニ硫酸ナトリウム水溶液260.0g及び40質量%重亜硫酸ナトリウム水溶液227.0gを別個にかつ並行して攪拌しながら計量供給した。該フィードを同時に開始した。該アクリル酸を5時間かけて、ペルオキソニ硫酸ナトリウムを5.25時間かけて、かつ重亜硫酸ナトリウムを5時間かけて計量供給した。該アクリル酸フィードの完了後に、該導管を脱イオン水9.0gすぎ、その後50質量%水酸化ナトリウム水溶液336.6gを2時間かけて95の内部温度で添加した。その後、該ポリマー溶液を室温に冷却した。pH値、分子量M_n及びM_w、固形分及びアクリル酸残留含量を測定し、該溶液を目視評価した。

【0046】

例3

反応器中に、脱イオン水230.0gを亜リン酸の50質量%水溶液2.57gと一緒に装入した。引き続き、窒素雰囲気下で102の内部温度に加熱した。この温度で、同時に、蒸留したアクリル酸480.8g、7質量%ペルオキソニ硫酸ナトリウム水溶液69.0g及び59質量%次亜リン酸ナトリウム水溶液57.0gを別個にかつ並行して攪拌しながら計量供給した。該アクリル酸を5時間かけて、ペルオキソニ硫酸ナトリウムを5.25時間かけて、かつ次亜リン酸ナトリウムを4.75時間かけて計量供給した。該アクリル酸フィードの完了後に、該導管を脱イオン水30.0gすぎ、95の内部温度で2時間攪拌した。次いで、脱イオン水175.0gを添加し、その際に該ポリマー溶液を室温に冷却した。引き続き、50質量%水酸化ナトリウム溶液で該ポリマー溶液をpH 7に調節した。pH値、分子量M_n及びM_w及び固形分を測定し、該溶液を目視評価

した。

【0047】

例4

例3のように行つたが、しかしながら亜リン酸を装入しなかった。得られたポリマー溶液を、水酸化ナトリウム溶液の添加によって中和しなかった。こうして得られたポリマー溶液500gを反応器中に装入し、窒素雰囲気下で95°の内部温度に加熱した。この温度で、50質量%水酸化ナトリウム水溶液89.0gを1時間にわたって計量供給した。該水酸化ナトリウム溶液フィードの開始15分後に、過酸化水素水溶液20.0gを30分かけて計量供給した。該水酸化ナトリウム溶液フィードの完了後に、95°の内部温度で2時間後攪拌した。その後、該ポリマー溶液を室温に冷却した。pH値、分子量M_n及びM_w及び固形分を測定し、該溶液を目視評価した。

10

【0048】

例5

反応器中に、脱イオン水365.0gを装入した。引き続き、窒素雰囲気下で95°の内部温度に加熱した。この温度で、同時に、蒸留したアクリル酸764.0g、7質量%ペルオキソニ硫酸ナトリウム水溶液109.6g及び59質量%次亜リン酸ナトリウム水溶液52.0gを別個にかつ並行して攪拌しながら計量供給した。該フィードを同時に開始した。アクリル酸を4時間かけて、ペルオキソニ硫酸ナトリウムを4.25時間かけて、かつ次亜リン酸ナトリウムを3.75時間かけて計量供給した。該アクリル酸フィードの完了後に、50質量%水酸化ナトリウム水溶液527.0gを1時間かけて95°の内部温度で添加した。その後、脱イオン水300gを添加し、その際に該ポリマー溶液を室温に冷却した。pH値、分子量M_n及びM_w、固形分及びアクリル酸残留含量を測定し、該溶液を目視評価した。

20

【0049】

製造したアクリル酸ポリマーの分析データは、以下の第1表にまとめられている。

【0050】

第1表

【表1】

例	固形分 [%] ^a	K値 ^b	pH (tq)	Mw<1000 [%]	Mw ^c	PDI ^c	%-P 内部 ^d	%-P 末端 ^d	%-P 無機 ^d
1	36.4	20.1	4.5	n. b.	3620	1.7	81.4	11.4	7.2
2	50.2	24.9	4.0	5.2	5710	2.3	-	-	-
3	45.2	25.0	7.0	3.2	5560	2.1	78.5	11.2	10.4
4	45.5	24.5	4.2	3.5	4960	1.9	82.1	11.0	6.9
5	46.0	33.2	4.2	1.8	8470	2.3	82.0	12.2	5.7

30

40

^{a)} ISO 3251、(0.25g、150°、2h)

^{b)} Fikentscherの方法により脱イオン水中1%の溶液を用いて測定

^{c)} ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定

^{d)} ³¹P-¹H NMRを用いて測定。

【0051】

応用試験

50

分散剤としての該アクリル酸ポリマーの使用

製造したポリアクリル酸溶液を、スラリーの製造のための分散剤としてのそれらの適性について試験した。そのためには、それぞれ、炭酸カルシウム(OmyaのHydrocarb OG)の粉碎をDispermatを用いて実施した。このために、それぞれ、炭酸カルシウム300g及びセラミックビーズ600gを混合し、水道水が充填されている500ml二重壁容器中に装入した。引き続き、前もってNaOHでpH5に調節した、試験すべきポリアクリル酸の3質量%水溶液100gを添加した。該粉碎を、型式Dispermat AE-Cの粉碎装置(製造者VMA-Getzmann)を用いて直角パドル攪拌機で1200rpmの回転数で行った。該顔料の70%が1μm未満の粒度(PSD)を有するとすぐに、該粉碎を終えた(約70分、粒子測定装置LS 13320、Beckman Coulter社)。該粉碎後に、該スラリーを、該セラミックビーズの分離のために磁製ヌッヂを用いて780μmフィルターを通してろ過し、該スラリーの固形分を77%に調節した。該スラリーの粘度を、直後、1h後、24h後、96h後及び168h後に、ブルックフィールド粘度計DV IIを用いて測定した(スピンドルNo.3を用いる)。

10

20

30

【0052】

該分散試験の結果は、第2表にまとめられている。

【0053】

第2表

【表2】

例	粒度分布		100 rpm での動的粘度 [mPas]						スラリーの固形分 [%]
	< 2 μm	< 1 μm	直後	1 h 後	24 h 後	96 h 後	168 h 後		
1	99.4	75.4	500	2016	4185	n. b.	n. b.	77.0	
2	98.8	72.6	451	1554	2801	4367	5063	77.0	
3	98.7	73.7	356	690	2142	3450	3450	77.0	
4	99.0	72.5	278	536	1118	2130	2765	77.0	
5	98.3	72.6	416	1164	2190	3250	3851	77.0	

n. b. : 測定不能、> 5000 mPas

【手続補正書】

【提出日】平成24年12月4日(2012.12.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

1000 ~ 20000 g / モルの範囲内の質量平均分子量を有し、かつ有機的及び場合により無機的に結合されたリンのリン全含量を有するアクリル酸ポリマーの水溶液であって、

(a) 該リンの第1部分が該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在し、
(b) 該リンの第2部分が該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び/又はホスホナート基型で存在し、

(c) 場合により該リンの第3部分が溶解された無機リン塩型で存在するものであって、該リン全含量の少なくとも76%が、該ポリマー鎖中で結合されたホスフィナート基型で存在し、かつ該ポリマー鎖中で結合されたリン対該鎖末端に結合されたリンの比が少なく

とも4:1である

ことを特徴とする、アクリル酸ポリマーの水溶液。

【請求項2】

該リンの最大でも15%が、該ポリマー鎖末端に結合されたホスフィナート基型及び/又はホスホナート基型で存在する、請求項1記載の水溶液。

【請求項3】

該アクリル酸ポリマーの質量平均分子量が1500~8000g/molである、請求項1又は2記載の水溶液。

【請求項4】

該アクリル酸ポリマーの質量平均分子量が3500~6500g/molである、請求項1から3までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項5】

該アクリル酸ポリマーの多分散指数M_w/M_nが2.5未満である、請求項1から4までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項6】

該アクリル酸ポリマーが、アクリル酸ホモポリマーである、請求項1から5までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項7】

該アクリル酸ポリマーが、メタクリル酸、マレイン酸(無水物)、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸からなる群から選択され、全てのエチレン系不飽和モノマーを基準として30質量%までのエチレン系不飽和コモノマーを重合導入して含有するアクリル酸コポリマーである、請求項1から6までのいずれか1項記載の水溶液。

【請求項8】

請求項1から7までのいずれか1項記載の水溶液から得られるアクリル酸ポリマー。

【請求項9】

溶剤としての水中で、次亜リン酸(塩)の存在下で開始剤としてのペルオキソニ硫酸塩を用いてフィード操作でアクリル酸を重合することにより請求項1から7までのいずれか1項記載の水溶液を製造する方法であって、

水及び場合により1種以上のエチレン系不飽和コモノマーを装入し、中和されていない酸型のアクリル酸、場合により1種以上のエチレン系不飽和コモノマー、ペルオキソニ硫酸塩水溶液及び次亜リン酸(塩)水溶液を連続的に添加し、

その際に該コモノマー含量が、全モノマー含量を基準として、30質量%を超えない、請求項1から7までのいずれか1項記載の水溶液を製造する方法。

【請求項10】

該アクリル酸フィードの終了後に、該水溶液に塩基を添加する、請求項9記載の方法。

【請求項11】

該重合を不活性ガス雰囲気下で実施する、請求項9又は10記載の方法。

【請求項12】

該重合の終了後に酸化工程を実施する、請求項9から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項13】

水性固体分散液中の分散剤としての、請求項1から7までのいずれか1項記載の水溶液及び請求項8記載のアクリル酸ポリマーの使用。

【請求項14】

CaCO₃、カオリン、タルク、TiO₂、ZnO、ZrO₂、Al₂O₃又はMgOの水性分散液中の、請求項13記載の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01F17/14 C08F2/38 C08F20/04
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)
B01F C08F

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.
X	US 5 216 099 A (HUGHES KATHLEEN A [US] ET AL) 1 June 1993 (1993-06-01) column 1, line 65 - column 2, line 25; claims; example 4 -----	1-7,9, 15,16
A	EP 0 618 240 A1 (ROHM & HAAS [US]) 5 October 1994 (1994-10-05) claims; examples -----	1-16
A	EP 0 510 831 A1 (ROHM & HAAS [US]) 28 October 1992 (1992-10-28) claims; examples -----	1-16
A	EP 0 792 890 A1 (ROHM & HAAS [US]) 3 September 1997 (1997-09-03) page 2, line 55 - page 3, line 14; claims; examples -----	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

23 May 2012

01/06/2012

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

Gritter, Albert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051819

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5216099	A	01-06-1993	NONE		
EP 0618240	A1	05-10-1994	AT 166892 T AU 674368 B2 AU 5516394 A BR 9400027 A CA 2110201 A1 CN 1093091 A DE 69410673 D1 DE 69410673 T2 EP 0618240 A1 ES 2118325 T3 JP 3343399 B2 JP 6287208 A NZ 250871 A PH 30160 A US 5294686 A	15-06-1998 19-12-1996 06-10-1994 01-11-1994 30-09-1994 05-10-1994 09-07-1998 18-03-1999 05-10-1994 16-09-1998 11-11-2002 11-10-1994 26-09-1995 21-01-1997 15-03-1994	
EP 0510831	A1	28-10-1992	AT 139237 T AU 662133 B2 AU 1486492 A BR 9201516 A CA 2065969 A1 CN 1068830 A DE 69211416 D1 DE 69211416 T2 EP 0510831 A1 ES 2088543 T3 FI 921840 A HK 122397 A IE 921336 A1 JP 5155946 A NO 921421 A NZ 242394 A SG 67321 A1 TW 201315 B US 5256746 A US 5294687 A	15-06-1996 24-08-1995 29-10-1992 01-12-1992 26-10-1992 10-02-1993 18-07-1996 23-01-1997 28-10-1992 16-08-1996 26-10-1992 12-09-1997 04-11-1992 22-06-1993 26-10-1992 26-05-1994 21-09-1999 01-03-1993 26-10-1993 15-03-1994	
EP 0792890	A1	03-09-1997	AT 188222 T AU 728096 B2 AU 1474897 A BR 9701117 A CA 2198835 A1 CN 1160057 A CO 4560465 A1 DE 69701008 D1 DE 69701008 T2 EP 0792890 A1 ID 16206 A JP 4006050 B2 JP 10001512 A KR 970065573 A MX 201076 B PL 318720 A1 TR 9700123 A2 TW 432081 B ZA 9701766 A	15-01-2000 04-01-2001 04-09-1997 15-12-1998 01-09-1997 24-09-1997 10-02-1998 03-02-2000 13-07-2000 03-09-1997 11-09-1997 14-11-2007 06-01-1998 13-01-1997 14-03-2001 15-09-1997 21-09-1997 01-05-2001 04-09-1997	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/051819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/051819A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01F17/14 C08F2/38 C08F20/04
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01F C08F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestpräzisierung 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.
X	US 5 216 099 A (HUGHES KATHLEEN A [US] ET AL) 1. Juni 1993 (1993-06-01) Spalte 1, Zeile 65 - Spalte 2, Zeile 25; Ansprüche; Beispiele -----	1-7,9, 15,16
A	EP 0 618 240 A1 (ROHM & HAAS [US]) 5. Oktober 1994 (1994-10-05) Ansprüche; Beispiele -----	1-16
A	EP 0 510 831 A1 (ROHM & HAAS [US]) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) Ansprüche; Beispiele -----	1-16
A	EP 0 792 890 A1 (ROHM & HAAS [US]) 3. September 1997 (1997-09-03) Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 14; Ansprüche; Beispiele -----	1-16

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum 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
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
E frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher 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
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)	*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließendatum des internationalen Recherchenberichts
23. Mai 2012	01/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, Albert
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5216099	A	01-06-1993		KEINE		
EP 0618240	A1	05-10-1994		AT 166892 T AU 674368 B2 AU 5516394 A BR 9400027 A CA 2110201 A1 CN 1093091 A DE 69410673 D1 DE 69410673 T2 EP 0618240 A1 ES 2118325 T3 JP 3343399 B2 JP 6287208 A NZ 250871 A PH 30160 A US 5294686 A		15-06-1998 19-12-1996 06-10-1994 01-11-1994 30-09-1994 05-10-1994 09-07-1998 18-03-1999 05-10-1994 16-09-1998 11-11-2002 11-10-1994 26-09-1995 21-01-1997 15-03-1994
EP 0510831	A1	28-10-1992		AT 139237 T AU 662133 B2 AU 1486492 A BR 9201516 A CA 2065969 A1 CN 1068830 A DE 69211416 D1 DE 69211416 T2 EP 0510831 A1 ES 2088543 T3 FI 921840 A HK 122397 A IE 921336 A1 JP 5155946 A NO 921421 A NZ 242394 A SG 67321 A1 TW 201315 B US 5256746 A US 5294687 A		15-06-1996 24-08-1995 29-10-1992 01-12-1992 26-10-1992 10-02-1993 18-07-1996 23-01-1997 28-10-1992 16-08-1996 26-10-1992 12-09-1997 04-11-1992 22-06-1993 26-10-1992 26-05-1994 21-09-1999 01-03-1993 26-10-1993 15-03-1994
EP 0792890	A1	03-09-1997		AT 188222 T AU 728096 B2 AU 1474897 A BR 9701117 A CA 2198835 A1 CN 1160057 A CO 4560465 A1 DE 69701008 D1 DE 69701008 T2 EP 0792890 A1 ID 16206 A JP 4006050 B2 JP 10001512 A KR 970065573 A MX 201076 B PL 318720 A1 TR 9700123 A2 TW 432081 B ZA 9701766 A		15-01-2000 04-01-2001 04-09-1997 15-12-1998 01-09-1997 24-09-1997 10-02-1998 03-02-2000 13-07-2000 03-09-1997 11-09-1997 14-11-2007 06-01-1998 13-01-1997 14-03-2001 15-09-1997 21-09-1997 01-05-2001 04-09-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTAngaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben** Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051819

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 01 F 17/22 (2006.01)	B 01 F 17/22	
B 01 F 17/14 (2006.01)	B 01 F 17/14	

(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, MD, RU, T J, 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, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 ボレッテ ウアテル
ドイツ連邦共和国 ボーベンハイム - ロクスハイム ニーベルンゲンシュトラーセ 2

(72)発明者 ルート ヴィアシェム
ドイツ連邦共和国 マンハイム 24 エ-7

(72)発明者 エーヴァルト ハインツ
ドイツ連邦共和国 シュヴァイゲン - レヒテンバッハ テオドア - ホイス - シュトラーセ 2

(72)発明者 ディーター ファウル
ドイツ連邦共和国 ニーダーキルヒエン ブーヘンヴェーク 9

F ターム(参考) 4D077 AA05 AB20 AC05 BA01 BA02 BA07 DB06Z DC02Z DC04Z DC26Z
DC28Z DC48Z DC59Z DD03X DD08X DD09X DD10X DD17X DD19X DD20X
DE02X DE24X DE29X DE32X
4J002 BG011 DE076 DE096 DE106 DE136 DE146 DE236 DJ036 DJ046 FD016
FD096 FD206 GB00 GC00 GH00
4J011 AA05 AB01 AB02 AC06 BA06 BB01 BB02 BB04 BB11 BB12
BB15
4J100 AJ02P AJ02Q AJ09Q AK32Q AL08Q AM21R AP01R BA56R BA67Q CA01
CA04 DA01 DA04 DA05 FA03 FA06 FA27 FA28 FA30 FA34
JA01 JA15 JA57 JA59