



SPF ECONOMIE, P.M.E.,

CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1016022A3

NUMERO DE DEPOT : 2004/0259

Classif. Internat. : C08J C08L

Date de délivrance le : 10 Janvier 2006

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Mai 2004 à 14H20 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : NIPPON SHOKUBAI CO., Ltd.
1-1, Koraibashi 4-chome, Chuo-Ku, Osaka-shi, OSAKA 541-0043(JAPON)

représenté(e)s par : PLUCKER Guy, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 - B
1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE CALIBRAGE DE RESINE HYDROPHILE.

INVENTEUR(S) : Dairoku Yorimichi, 2-25 Nakahamacho, Shikama-Ku, Himeji-shi, Hyogo 672-8085 (JP); Nogi Kozo, 485-3, Kakogawachominori, Kakogawa-shi, Hyogo 675-0062 (JP); Miyake Koji, 318-5, Mantomi, Setocho, Akaiwa-gun, Okayama 709-0841 (JP)

PRIORITE(S) 27.05.03 JP JPA03149483

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

PETIT M.
Attaché

Bruxelles, le 10 Janvier 2006
PAR DELEGATION SPECIALE :

M. PETIT
Attaché

Procédé de calibrage de résine hydrophile.

Arrière-plan de l'invention.

Domaine de l'invention.

5 La présente invention concerne un procédé de
calibrage des particules d'une résine hydrophile ayant
une couche superficielle réticulée, et plus
particulièrement un procédé de production d'une résine
hydrophile qui est dépourvue de poudre fine et de
10 grosses particules.

Etat connu de la technique.

 La résine hydrophile possède une propriété
caractéristique d'absorption d'un grand volume d'eau et
est utilisée comme matériaux pour former des articles
15 d'hygiène comme des couches jetables, des serviettes
hygiéniques, et des couches pour incontinents, un agent
réteneur d'eau pour les salissures et des feuilles
d'enveloppement humide pour les aliments. En
particulier, pour l'utilisation dans des articles
20 d'hygiène comme les couches jetables, une résine
hydrophile manifestant une capacité élevée d'absorption
sous pression est supposée permettre de préférence la
réduction de son épaisseur.

 Quand une telle résine hydrophile ayant une
25 taille de particules dépassant 850 μm est utilisée pour
une couche jetable, elle génère un toucher grossier et
une sensation désagréable sur la peau de l'utilisateur.
La résine est débarrassée de ces grosses particules par
trilage avant qu'elle soit fabriquée en produit. De plus,
30 il est généralement établi qu'on préfère que la résine
hydrophile ait autant que possible une teneur réduite en
particules de pas plus de 150 μm . La poudre fine dégrade
la capacité de passage du liquide dans les produits et

provoque une perte de liquide lors de l'utilisation des produits.

Comme moyen d'obtenir une résine hydrophile ayant une faible teneur en poudre fine, le procédé qui trie une résine hydrophile avant de la soumettre à la réticulation de surface et élimine la poudre fine par avance est connu. Le procédé consiste à éliminer la poudre fine inférieure à 150 μm par triage, à mélanger la partie résiduelle avec un agent de réticulation de surface et après cela à chauffer le tout pour obtenir de cette façon une résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée. En dépit de l'élimination préliminaire de la poudre fine, le produit final contient encore de la poudre fine.

Comme moyen pour produire une résine hydrophile ayant une faible teneur en poudre fine et se distinguant par sa capacité d'absorption sous pression, on connaît un procédé qui comprend une étape d'addition conjointe d'une poudre séchée de résine hydrophile et d'un agent de réticulation et une étape de pulvérisation du mélange obtenu durant la réticulation de la région superficielle des particules tout en utilisant de grosses particules de résine hydrophile mesurant 600-1000 μm (JP-A-1999-302 391). Ce procédé est supposé permettre d'obtenir un absorbant ayant une faible teneur en poudre fine et manifestant une capacité d'absorption élevée sous pression et une capacité satisfaisante de passage du liquide sous pression en utilisant une résine hydrophile de grand diamètre de particule à la place de résine hydrophile de petit diamètre de particule, qui est sujette à former des globules de gel gonflé et la réticulation de la région superficielle de la résine durant la pulvérisation d'au moins une partie des

particules de résine. Les dispositifs de mélange qui sont utilisables pour effectuer la réticulation de surface et la pulvérisation incluent un dispositif de mélange cylindrique, un dispositif de mélange conique à double paroi, un dispositif de mélange en forme de V, un 5 dispositif de mélange de type à ruban, un hacheur à viande, et un dispositif de mélange rotatif, par exemple.

Un procédé connu effectue la réticulation de surface d'une résine hydrophile en utilisant un 10 dispositif horizontal d'agitation et de séchage, un dispositif de séchage rotatif, un dispositif de séchage à disque, un dispositif de séchage à lit fluidisé, un dispositif de séchage à ventilation, ou un dispositif de séchage à rayonnement infrarouge à une température dans 15 l'intervalle de 90-250°C (JP-A-1992-214 734). Comme moyen pour effectuer une réticulation de surface de type liaison covalente sur un polymère hydraté séché finement pulvérisé, on décrit un procédé qui comprend l'injection 20 d'une solution aqueuse contenant un agent de réticulation de surface dans un dispositif de mélange de type Lödige et son mélange sur une période de 5-10 minutes, ensuite le chauffage du mélange obtenu et le refroidissement pour donner un produit (exemple 7, JP-A- 25 2002-527 547). Dans cet exemple, cependant, étant donné que le produit est trié à une traction de taille des particules de 120-850 µm, un agrégat est formé.

Un autre procédé connu comprend la préparation d'un polymère réticulé interne ayant des diamètres des 30 particules ajustés par tamisage dans l'intervalle de 150-850 µm, l'addition de ce polymère à un agent de réticulation de surface et le chauffage du mélange obtenu à l'aide d'un mélangeur à palette pour effectuer

la réticulation de surface (journal officiel où figure la publication de brevet international non examinée JP-2002-515 079). Pour cet exemple, le tamisage d'un produit est effectué à 850 µm et, par conséquent, un agrégat est formé.

Les procédés classiques de production de résines hydrophiles sont que même quand une étape de désintégration et une étape de triage ont été introduites avant la réticulation de surface, la résine hydrophile réticulée en surface obtenue contient des grosses particules et que, quand la résine a été débarrassée de ces grosses particules par triage, les grosses particules séparées sont jetées comme inutiles. L'invention concerne la fourniture d'un procédé de production d'une résine hydrophile dépourvue de poudre fine et de grosses particules tout en induisant avec modération la formation de poudre fine provenant de la désintégration.

Résumé de l'invention.

La résine hydrophile est produite à travers des étapes de désintégration, de séchage, de pulvérisation, de triage et de réticulation de surface d'un polymère hydraté. La pulvérisation de la résine hydrophile avant la réticulation de surface est effectuée au moyen d'un broyeur secoueur, d'un granulateur à rouleau (paragraphe 0174, JP-A-1997-235 378), d'un pulvérisateur de type à charnière, d'un broyeur à rouleau (paragraphe 0069, journal officiel où figure la publication de brevet international non examinée JP-2002-527 547), d'un pulvérisateur rotatif à haute vitesse (broyeur à broches, broyeur à marteau, broyeur à vis ou broyeur à rouleau) (paragraphe 0036, JP-A-1994-41 319) ou d'un mélangeur cylindrique

(paragraphe 0008, JP-A-1993-202 199), c'est-à-dire d'un appareil approprié pour la pulvérisation d'une résine séchée hydrophile.

La Demanderesse cependant a trouvé que même
5 quand la résine hydrophile triée à l'avance est soumise à un traitement pour la réticulation de surface, le traitement de chauffage effectué pour la réticulation de surface provoque la production d'un agrégat des
10 particules individuelles de résine hydrophile, que cet agrégat forme une poudre fine quand il est désintégré et que le produit contient par conséquent des grosses particules et de la poudre fine. Dans l'intervalle, les grosses particules ont été entièrement jetées comme
15 inutiles car on estime que les grosses particules, quand elles se désintègrent, ont leur surface dégradée et diminuent la capacité d'absorption sous pression. A cet égard également, la Demanderesse a trouvé que le choix d'un procédé de désintégration permet une diminution extrême de la quantité de poudre fine à former et
20 prévient la dégradation des propriétés d'absorption de la résine hydrophile produite. L'invention effectuée sur la base de cette connaissance fournit un procédé très utile en ce qu'il permet aux grosses particules d'être récupérées efficacement et réutilisées, augmente le
25 rendement, et diminue la perte inhérente à la mise au rebut de restes inutiles.

Selon l'invention, par calibrage, on produit une résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée sur une résine hydrophile et se distinguant
30 par ses propriétés d'absorption.

Selon l'invention, la possibilité qu'un agrégat soit transformé par désintégration en poudre fine peut être supprimée étant donné que la

désintégration est effectuée sous des conditions modérées.

Étant donné que la résine hydrophile de l'invention a été débarrassée de la poudre fine, la résine hydrophile produite ne subit aucune séparation et la couche jetable l'utilisant ne pâtit pas d'une très grande disparité de qualité. Cette résine hydrophile se révèle avantageuse d'un point de vue sécurité du travail puisqu'elle peut empêcher certains problèmes lors de la production de couches jetables utilisant la résine.

Brève description du dessin.

La figure est une vue en coupe illustrant un exemple de dispositif de désintégration de type à couteau qui peut être utilisé de manière favorable dans le procédé de calibrage envisagé par l'invention. Cet exemple illustre une procédure qui comprend la désintégration de la résine hydrophile après refroidissement et subséquemment le triage du produit de la désintégration.

Description de la forme de réalisation préférée.

Le premier aspect de l'invention concerne un procédé de calibrage d'une résine hydrophile en particules de résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée produite par réticulation sur une surface d'un précurseur de résine hydrophile qui est obtenu en polymérisant au moins un acide acrylique et un sel de celui-ci et qui a une structure interne réticulée dans le précurseur, qui comprend

- a) une étape d'obtention de particules de résine hydrophile calibrées en éliminant les agrégats et la poudre fine desdites particules de résine hydrophile en les triant, et

b) une étape de combinaison desdites particules de résine hydrophile calibrées de l'étape a) et de particules de résine hydrophile produites en éliminant les grosses particules non désintégrées et la poudre fine par un tri après désintégration desdits agrégats éliminés à l'étape a).

Quand le précurseur de résine hydrophile est soumis à la réticulation de surface, les particules primaires de résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée et les agrégats résultants de la récupération d'une pluralité de particules primaires sont formés. Quand la réticulation de surface est effectuée dans un état sous agitation comme décrit ci-dessous, la surface du précurseur de résine hydrophile est exposée à l'usure mécanique et est amenée à former de la poudre fine. L'invention envisage la séparation des agrégats contenus de manière inhérente et de la poudre fine formée durant la réticulation de surface, en éliminant les grosses particules (agrégats) et la poudre fine par triage, et en obtenant de cette façon des particules de résine hydrophile calibrées et en désintégrant les grosses particules non désintégrées (agrégats) et triage à nouveau pour préparer des particules de résine hydrophile calibrées ayant un diamètre des particules moyen optimum pour l'utilisation. Le terme « particules de résine hydrophile calibrées », comme utilisé dans l'invention, signifie une résine hydrophile composée de particules calibrées selon le diamètre de particules visé et le terme « résine hydrophile » signifie un mélange de particules de résine hydrophile calibrées, de grosses particules (agrégats) et/ou de poudre fine. L'élimination des grosses particules (agrégats) et/ou de

la poudre fine de la résine hydrophile, par conséquent, permet d'obtenir la formation de particules de résine hydrophile calibrées.

5 A présent, l'invention sera décrite en détail ci-dessous.

Le procédé de calibrage selon l'invention consiste à trier les particules d'une résine hydrophile obtenue par un traitement de réticulation de surface. L'opération de triage elle-même peut être effectuée en
10 utilisant n'importe lequel des dispositifs de triage à sec connus. Les dispositifs utilisables pour le triage incluent un dispositif de tamisage pour diviser les particules avec un tamis en fines particules passant le tamis et en grosses particules stoppées par le tamis, un
15 dispositif de triage par gravité pour trier les particules en grosses particules et poudre fine en vertu de la différence entre une vitesse descendante et une vitesse ascendante provoquée par un flux horizontal ou un flux ascendant, un dispositif de triage par
20 centrifugation par la sédimentation des particules dans le champ de la force centrifuge, et un dispositif de triage par inertie pour trier les particules par changement soudain de direction dans un courant d'air contenant les particules en chassant de cette façon les
25 particules de grande inertie de la ligne de flux, par exemple.

Le diamètre de particules qui est utilisé pour le triage peut être adéquatement choisi pour convenir au but pour lequel la résine absorbée est utilisée. Quand
30 la résine hydrophile est utilisée pour des produits hygiéniques comme des couches jetables et des articles sanitaires, la limite inférieure du diamètre des particules est de 100 μm et de préférence 150 μm . Si le

diamètre des particules n'atteint pas 100 µm, cette trop petite taille risque de provoquer une dégradation de la capacité de la couche à laisser passer le liquide et induira l'obturation de la ligne de production des couches. Pour information, dans le but de séparer les fines particules ayant un diamètre des particules de pas plus de 150 µm, il est possible d'utiliser un tamis ayant une ouverture de maille dans l'intervalle de 150-200 µm en fonction de l'efficacité du triage. La limite supérieure du diamètre des particules est généralement préférée comme étant de 850 µm. Si le diamètre des particules dépasse 850 µm, cela pourra porter atteinte au confort lors de l'utilisation.

L'invention a une caractéristique particulière en ce qu'elle provoque la désintégration des agrégats entraînés par les particules de résine hydrophile après séparation des agrégats des particules de résine hydrophile par triage. La résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée n'a jamais été désintégrée jusqu'ici car on estimait que la désintégration exerce une charge physique à supporter par la résine hydrophile et dégrade la propriété d'absorption de celle-ci. L'invention, en conséquence d'une étude visant à élucider l'origine des agrégats et à imaginer un procédé de désintégration, a découvert le fait que la dégradation des propriétés d'absorption peut être contrecarrée en effectuant la désintégration sous des conditions telles qu'elle permette aux agrégats d'être décomposés en particules primaires. Comme moyen pour effectuer cette désintégration, il est recommandable d'adopter un dispositif de désintégration de type à couteau adapté pour admettre un objet donné par chute spontanée du dessus et désintégrer l'objet

avec un couteau rotatif durant la chute de celui-ci. On utilise de préférence un dispositif de désintégration comme un pulvérisateur et un broyeur éclair. Les conditions capables de décomposer les agrégats en 5 particules primaires sont remplies en adaptant correctement la quantité d'agrégats à fournir et la vitesse de rotation du couteau.

Le produit de la désintégration contient des grosses particules non désintégrées et de la poudre fine 10 si bien qu'il est traité par la suite de la même manière que lors du triage de la résine hydrophile mentionnée ci-dessus pour expulser les grosses particules et la poudre fine, et les grosses particules sont traitées de la même manière que lors de la désintégration des 15 agrégats mentionnée ci-dessus pour expulser les grosses particules et la poudre fine dans les produits de la désintégration à nouveau. Quand cette étape de calibrage est effectuée par une série de triage, désintégration et autre triage de la résine hydrophile et/ou des agrégats, 20 le triage des agrégats mentionné ci-dessus peut être effectué simultanément au triage de la résine hydrophile mentionné ci-dessus. Un mode préféré de désintégration des agrégats mentionné ci-dessus par l'utilisation du dispositif de désintégration de type à couteau est 25 illustré dans la figure.

Le dispositif de désintégration de type à couteau comprend une unité de commande 10, un tambour 20, un orifice d'amenée du matériau brut 30, un tamis 40, un orifice de décharge de la résine 30 hydrophile 50, un arbre rotatif 70 qui tourne à l'intérieur du tambour 20 par la boîte de commande 10 et un couteau 60 lié à l'arbre rotatif 70. L'unité de traitement par la chaleur 100 dans la figure se rapporte

à un dispositif pour effectuer un traitement de réticulation de surface sur un précurseur de résine hydrophile et pour former une couche superficielle réticulée dans le précurseur, et l'unité de refroidissement 200 se rapporte à un dispositif pour refroidir la résine hydrophile ayant la couche superficielle réticulée. La résine hydrophile est triée pour expulser les agrégats et la poudre fine de la résine hydrophile, et les agrégats obtenus sont soumis au traitement de désintégration.

Les agrégats amenés à l'orifice d'amenée du matériau brut 30 tombent spontanément vers l'orifice de décharge 50 et durant leur chute, ils entrent en contact avec le couteau 60 qui tourne en réponse à la rotation de l'unité de commande 10 et par conséquent sont soumis à la désintégration. Le produit de la désintégration peut être passé à travers le tamis 40 de forme cylindrique par la force centrifuge exercée par le couteau 60 durant la désintégration, ensuite il peut être déplacé de par son propre poids vers l'orifice de décharge 50 et finalement déchargé. Ensuite, les produits de la désintégration sont triés par le dispositif de triage 300 dans la figure.

Le tamis 40 est disposé dans le dispositif de désintégration en vue de prévenir le déplacement des agrégats non désintégrés vers le côté du produit. On peut utiliser une ouverture de maille qui est correctement choisie pour s'adapter à la taille de particule visée. Le résidu stoppé sur le tamis 40 peut être introduit dans le dispositif de désintégration et être de nouveau désintégré.

Selon le dispositif de désintégration de type à couteau, la résine hydrophile est désintégrée par

l'interaction entre la force d'attraction servant à induire la chute verticale de la résine hydrophile et la force rotative générée par le couteau 60. L'efficacité de la désintégration varie avec la résistance de l'objet désintégré et la force de cisaillement mise en oeuvre. Il est conseillé de choisir des conditions telles que la désintégration puisse beaucoup éviter la formation de poudre fine ou la fracture de la couche superficielle réticulée de la résine, finir la désintégration en un temps court et établir un fonctionnement continu.

Le dispositif de désintégration à utiliser pour l'invention peut être un type vertical ou un type horizontal, pourvu qu'il s'adapte au mieux aux circonstances.

Les produits de désintégration sont dispersés à partir de l'arbre rotatif 70 vers le tamis 40 par la force centrifuge résultant de la rotation du couteau et ensuite passés à travers les trous formés dans le tamis 40. La vitesse d'agitation qui est capable d'obtenir une force centrifuge suffisante pour que les fragments d'une taille de particule visée passent à travers le tamis 40, en désintégrant les agrégats en particules primaires, et en évitant la formation de poudre fine par désintégration excessive, se situe dans l'intervalle de 100-1000 tr/min, en particulier 300-700 tr/min. Si la vitesse d'agitation n'atteint pas 100 tr/min, cette vitesse trop lente empêchera la désintégration d'être effectuée insuffisamment. Si elle dépasse 1000 tr/min, l'excès conduira à la formation de poudre fine dans une quantité excessivement grande. Les produits de désintégration sont transférés du dispositif de désintégration à l'unité de triage et soumis au

traitement de triage pour éliminer les grosses particules et la poudre fine.

De plus, l'invention est aussi capable de produire des particules de résine hydrophile calibrées, ce qui implique pour les particules de résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée produite par réticulation sur une surface d'un précurseur de résine hydrophile qui est obtenu par polymérisation d'au moins un acide acrylique et d'un sel de celui-ci et a une structure interne réticulée dans le précurseur :

a) une étape d'obtention de particules calibrées de résine hydrophile par désintégration desdites particules de résine hydrophile, ensuite élimination des grosses particules non désintégrées et de la poudre fine en les triant, et

b) une étape de combinaison desdites particules calibrées de résine hydrophile de l'étape a) et des particules de résine hydrophile produites par désintégration desdites grosses particules de l'étape a), ensuite élimination des grosses particules non désintégrées et de la poudre fine par triage. Ce procédé constitue le second aspect de l'invention. La différence entre le second aspect et le premier aspect réside dans le fait que les agrégats provenant du traitement de réticulation de surface sont triés après avoir subi un traitement de désintégration. Quand le dispositif de désintégration de type à couteau illustré dans la figure est utilisé, la différence réside dans le fait que la résine hydrophile est introduite à la place des agrégats mentionnés ci-dessus dans l'orifice d'amenée du matériau brut 30. Les produits de désintégration sont subséquemment triés pour éliminer les grosses particules non désintégrées (agrégats) et la poudre fine et obtenir

des particules de résine hydrophile calibrées. Pendant ce temps, les grosses particules sont désintégrées et de nouveau triées et ensuite combinées avec les particules hydrophiles calibrées. Il est préférable que les grosses
5 particules éliminées soient désintégrées avec la résine hydrophile traitée par réticulation de la surface et ensuite triées. Durant le triage de la résine hydrophile subséquent à la désintégration dans l'invention, les grosses particules et la poudre fine peuvent être
10 simultanément éliminées ou les grosses particules peuvent être éliminées seules et la résine hydrophile restante peut être manutentionnée pneumatiquement et ensuite triée par l'utilisation d'un décalage ou d'un cyclone pour éliminer la poudre fine avant son
15 introduction dans la trémie de stockage.

En fait, l'objet de la désintégration peut être la résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée, les agrégats de la résine hydrophile, ou les grosses particules obtenues par désintégration et triage
20 des agrégats mentionnés ci-dessus, selon ce qui s'adapte le mieux à l'occasion. En effectuant au moins une fois le traitement de triage des produits de la désintégration de la résine hydrophile ou des agrégats avant ou après la désintégration, on rend possible
25 l'obtention de la résine hydrophile ayant un diamètre des particules optimum en conséquence du calibrage. En ce qui concerne le fait que la désintégration par l'utilisation du dispositif de désintégration de type à couteau se révèle favorable, l'invention peut bien être
30 appelée procédé de calibrage d'une résine hydrophile, qui comprend la désintégration d'un agrégat généré par l'adhérence des particules de la résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée produite par

réticulation sur la surface du précurseur de résine hydrophile qui est obtenue par polymérisation d'au moins un acide acrylique et un sel de celui-ci et a une structure interne réticulée dans le précurseur, avec un dispositif de désintégration de type à couteau. Dans tous les cas, en effectuant une étape de désintégration de la résine hydrophile, on rend possible la désintégration des agrégats formés à l'étape du traitement de surface en particules ayant un diamètre de particules adéquat pour l'utilisation. Ensuite, en effectuant l'étape de triage, on rend possible l'élimination des grosses particules et de la poudre fine. De plus, en réglant l'étape de désintégration à des conditions optimum pour la désintégration des agrégats en particules primaires, on rend possible la prévention de la dégradation des propriétés d'absorption de la résine hydrophile, la prévention de la formation de poudre fine et la réduction de la perte occasionnée par la mise au rebut de restes inutiles.

Pour le triage de la résine hydrophile, le triage des produits de désintégration des agrégats mentionnés ci-dessus, et le triage des fragments obtenus par désintégration des produits de la désintégration, la limite supérieure et la limite inférieure des diamètres des particules obtenues par désintégration peuvent être modifiés pour s'adapter aux objectifs de la désintégration. La poudre fine ayant un diamètre des particules non supérieur à 150 μm peut être utilisée comme agent hydrofuge pour des câbles. Elle peut être réutilisée en mélange avec une solution de monomère ou un gel de polymère.

Par calibrage d'une résine hydrophile selon le procédé décrit ici, on rend possible de conférer une

capacité d'absorption augmentée sous pression à la
résine hydrophile produite et de permettre la production
de la résine hydrophile débarrassée de grosses
particules et de poudre fine. A cet égard, le troisième
5 aspect de l'invention concerne un procédé pour la
production d'une résine hydrophile qui comprend les
procédés ci-avant mentionnés de granulation uniforme.

A présent, le procédé de calibrage et le
procédé de production d'une résine hydrophile envisagés
10 par l'invention seront décrits en détail ci-dessous.

1) Préparation de la solution de monomère.

Le polymère hydraté soumis au traitement de
réticulation de surface dans l'invention est un polymère
hydraté contenant un groupement carboxylique qui est
15 obtenu, par exemple, en polymérisant un monomère
insaturé hydrophile comme l'acide acrylique et/ou un sel
de celui-ci comme composant principal de celui-ci.
N'importe lequel des polymères connus capables de former
un polymère réticulé hydrophile qui est facilement
20 gonflé mais insoluble dans l'eau est utilisable comme
polymère hydraté.

On préfère que le polymère réticulé hydrophile
ait une portion du groupement acide dans le polymère
réticulé se situant dans l'intervalle de 30% en mole-
25 100% en mole, de préférence 50% en mole-90% en mole et
particulièrement de préférence 60% en mole-80% en mole,
neutralisée avec un sel de métal alcalin, un sel
d'ammonium ou un sel d'amine, par exemple. Cette
neutralisation du groupement acide peut être effectuée
30 de manière préliminaire durant l'étape de préparation
d'un monomère insaturé hydrophile avant la production
d'un polymère hydraté et la réaction de polymérisation
peut être démarrée subséquemment. La neutralisation du

groupement acide du polymère réticulé peut être effectuée soit durant le cours de la polymérisation soit après l'achèvement de la polymérisation soit lors des deux occasions mentionnées. Le monomère insaturé hydrophile mentionné ci-dessus, si nécessaire, peut contenir un monomère insaturé autre que l'acide acrylique ou les sels de celui-ci. Comme monomère insaturé hydrophile et autre monomère, les exemples concrets énumérés dans le paragraphe « 0040 » dans le document JP-A-2002-212 204, par exemple, sont disponibles. Quand un tel autre monomère est utilisé, la quantité de l'autre monomère à utiliser est de manière adéquate de pas plus de 30% en mole, davantage préféré pas plus de 10% en mole, sur base de la quantité totale du monomère insaturé hydrophile.

On préfère que le polymère réticulé hydrophile mentionné ci-dessus ait incorporée en lui une structure réticulée en utilisant un agent de réticulation interne. L'agent de réticulation interne mentionné ci-dessus ne doit pas nécessairement être particulièrement limité mais il doit seulement être un composé contenant dans son unité moléculaire une pluralité de groupements réactifs capables de réagir avec un groupement insaturé polymérisable et/ou un groupement carboxyle. L'agent de réticulation interne doit uniquement être un composé possédant dans son unité moléculaire une pluralité de substituants capables de copolymérisation avec le monomère insaturé hydrophile et/ou de réaction avec un groupement carboxyle. Le monomère insaturé hydrophile peut être formé d'un composé de type auto-réticulé qui forme une structure réticulée sans l'utilisation de quelconques agents de réticulation interne.

Comme agent de réticulation interne, les agents de réticulation interne énumérés en page 4 du document JP-A-1998-182 750 sont disponibles. Ces agents de réticulation interne peuvent être utilisés soit seuls
5 soit sous la forme d'une combinaison de deux éléments ou plus. En utilisant l'agent de réticulation interne possédant une pluralité de groupements insaturés polymérisables dans l'unité moléculaire parmi d'autres agents de réticulation interne mentionnés ci-dessus, on
10 rend possible la plus grande augmentation des propriétés d'absorption de la résine hydrophile produite. Donc, la quantité d'agent de réticulation interne à utiliser peut être adéquatement choisie pour s'adapter aux propriétés de la résine hydrophile visées. Quand un polymère
15 hydraté est produit par polymérisation d'un monomère insaturé hydrophile, le système de réaction peut ajouter des polymères hydrophiles comme l'amidon, un dérivé d'amidon, la cellulose, un dérivé de cellulose, le poly(alcool de vinyle), l'acide polyacrylique (sels) et
20 un acide polyacrylique réticulé (sels) ; des agents de transfert de chaîne comme l'acide hypophosphoreux (sels) ; et des tensioactifs solubles ou dispersibles dans l'eau.

2) Polymérisation.

25 Le procédé de polymérisation d'une solution de monomère contenant un monomère insaturé hydrophile ne doit pas être particulièrement limité. Divers procédés connus comme, par exemple, la polymérisation en solution aqueuse, la polymérisation en suspension en phase
30 inverse, la polymérisation en masse et la polymérisation par sédimentation sont disponibles. Les conditions de réaction comme la température de réaction et le temps de réaction ne doivent pas être particulièrement limitées

mais peuvent être correctement choisies pour s'adapter à la composition des composants monomères à utiliser. Dans la polymérisation d'un monomère insaturé hydrophile, par conséquent, n'importe lequel des initiateurs de polymérisation connus peut être utilisé. Les initiateurs de polymérisation énumérés dans le paragraphe « 0054 » du document JP-A-2002-212 204, par exemple, peuvent être utilisés soit seuls soit sous la forme d'une combinaison de deux éléments ou plus. La quantité d'initiateur de polymérisation à utiliser peut aussi être choisie correctement pour s'adapter à la température de polymérisation, etc.

La forme du polymère hydraté obtenu par la polymérisation varie avec la sorte de procédé de polymérisation à utiliser. Il peut être sous la forme de particules, de rubans, de plaques et d'argile.

3) Désintégration du polymère hydraté.

Le polymère hydraté obtenu est désintégré en petites particules, de préférence la teneur en eau du polymère pour la désintégration est de 20-80% en poids, davantage préféré 50-70% en poids.

Le dispositif de désintégration peut être adéquatement choisi pour s'adapter à la teneur en eau du polymère hydraté. Un dispositif de granulation de type à cisaillement et un coupe-paraison à cisaillement sont préférables pour l'utilisation comme dispositif de désintégration du polymère hydraté ci-dessus mentionné. Ces dispositifs incluent une scie, une scie à disque, une scie à ruban, un broyeur à découpage vertical (fabriqué par Orient K.K.I.), un rotoplex (fabriqué par Hosokawa Micron K.K.), un turbo couteau (fabriqué par Turbo Kogyo K.K.), un turbo broyeur (fabriqué par Turbo Kogyo K.K.), une déchiqueteuse de pneus (fabriquée par

Masuno Seisakusho K.K.), un broyeur à couteau rotatif (fabriqué par Yoshida Seisakusho K.K.), un broyeur à couteau (fabriqué par Tokyo Atomizer Seizo K.K.), un broyeur déchiqueteur (fabriqué par Tokyo Atomizer Seizo K.K.), un broyeur à couteau (fabriqué par Masuko Sangyo K.K.), un broyeur (fabriqué par Masuko Sangyo K.K.), un broyeur à couteau rotatif (fabriqué par Nara Kikai Seisakusho K.K.), un broyeur Gainax (fabriqué par Horai K.K.), un U-COM (fabriqué par Horai K.K.), un broyeur à tamis (fabriqué par Horai K.K.) et un hacheur à viande.

L'invention permet d'effectuer la polymérisation dans un malaxeur de type à deux bras simultanément avec la désintégration du gel.

On préfère généralement que le gel obtenu par la désintégration du gel polymère ait une taille de pas plus de 10 mm.

4) Séchage.

Le polymère hydraté obtenu sous la forme de particules après la désintégration, à savoir la résine hydrophile avant le traitement de réticulation de surface, peut être séché. Un dispositif de séchage ordinaire ou un four de chauffage peut être utilisé pour le séchage de la résine hydrophile. Comme exemples concrets de dispositifs utilisés pour le séchage, un dispositif d'agitation et de séchage de type à cannelures, un dispositif de séchage rotatif, un dispositif de séchage à disque, un dispositif de séchage à lit fluidisé, un dispositif de séchage à courant d'air et un dispositif de séchage à infrarouge peuvent être cités. La résine hydrophile séchée ainsi obtenue a une teneur en matières sèches généralement dans l'intervalle de 50-100% en poids (teneur en eau 50-0% en poids), de préférence 85-100% en poids (teneur en eau 15-0% en

poids) et davantage préféré 90-98% en poids (teneur en eau 10-2% en poids). Pour information, la teneur en matières sèches est mesurée après séchage à 180°C pendant trois heures.

5 5) Pulvérisation.

La résine séchée hydrophile mentionnée ci-dessus peut être pulvérisée en utilisant un broyeur à agitation, un granulateur à rouleau (paragraphe 0174 dans le document JP-A-1997-235 378), un pulvérisateur de type à fourche, un broyeur à rouleau (paragraphe 0069 dans le journal officiel où figure la publication de brevet international non examiné JP-2002-527 547), un pulvérisateur de type rotatif à grande vitesse (broyeur à aiguille, broyeur à marteau, broyeur à vis, et broyeur à rouleau) (paragraphe 0036 dans le document JP-A-1994-41 219) ou un mélangeur cylindrique (paragraphe 0008 dans le document JP-A-1993-202 199), par exemple.

6) Triage.

Le produit du séchage mentionné ci-dessus peut être utilisé sous une forme non modifiée comme résine hydrophile. Si nécessaire, il peut être trié de manière à être utilisé comme une résine hydrophile calibrée comprenant des particules de résine de taille des particules prescrite. La taille des particules dans ce cas est adéquatement de pas plus de 2 mm et se situe de préférence dans l'intervalle de 150 µm-850 µm. Bien que le diamètre moyen des particules varie avec le type d'utilisation, il se situe généralement dans l'intervalle de 100-1000 µm, de préférence 150-800 µm et davantage préféré 300-600 µm. La proportion des particules qui passent un cribleur ayant une ouverture de maille de 150 µm est de préférence de pas plus de 15% en poids, davantage préféré pas plus de 10% en poids, et

encore davantage préféré pas plus de 5% en poids. Le triage de cette nature peut être effectué avec l'aide d'une vibration ou en utilisant un dispositif de triage à courant d'air, par exemple.

5 La résine hydrophile obtenue comme décrit ci-dessus peut être sous n'importe quelle forme comme une sphère, une écaille, un fragment amorphe, une fibre, un granule, une barre, une sphère approximative et une pièce plate, par exemple.

10 Comme exemples concrets de résine hydrophile avant la réticulation de surface autre que le polymère hydrophile mentionné ci-dessus, on peut citer l'hydrolysate d'un polymère greffé d'amidon-acrylonitrile (JP-B-1974-43395), le produit de la neutralisation d'un polymère greffé d'amidon-acide acrylique (JP-A-1976-125
15 468), le produit de la saponification d'un copolymère d'acétate de vinyle-ester acrylique (JP-A-1977-14 689), l'hydrolysate d'un copolymère d'acrylonitrile ou d'un copolymère d'acrylamide (JP-B-1978-15 959), les produits
20 réticulés de ceux-ci, les polymères réticulés d'acide polyacrylique comme les produits réticulés de la neutralisation partielle d'acide polyacrylique (JP-A1-1980-84 304) et les résines hydrophiles divulguées dans les documents JP-A-1987-156 102, JP-A-1993-112 654,
25 JP-A-1999-71424, JP-A-1992-214 734, JP-A-1997-235 378, JP-A-1999-349 625, JP-A-2002-201 290, la publication de brevet international non examiné JP-2002-527 547 et le document JP-A-2002-212 204. N'importe lequel peut être
30 utilisé comme résine hydrophile ayant une réticulation de surface.

7) Mélange de l'agent de réticulation de surface.

L'invention implique l'addition à la résine hydrophile mentionnée ci-dessus, qui est un précurseur

de la résine hydrophile, d'une solution aqueuse contenant un agent de réticulation de surface via une tuyère. La température du précurseur de résine hydrophile avant l'addition de la solution aqueuse est
5 ajustée de préférence dans l'intervalle de 80-35°C, davantage préféré 70-35°C et encore davantage préféré 50-35°C. Après cet ajustement de température, le précurseur de résine hydrophile est mélangé avec la solution aqueuse. Si la température du précurseur de
10 résine hydrophile avant l'addition de la solution aqueuse est excessivement élevée, la solution aqueuse ne sera pas mélangée uniformément. D'un autre côté, le réglage de la température à moins de 35°C demandera un temps excessivement long pour refroidir la résine,
15 provoquera l'agrégation de la résine refroidie et une perte d'énergie lors du réchauffement de la résine hydrophile refroidie.

L'agent de réticulation de surface à utiliser dans l'invention ne doit pas être particulièrement
20 limité mais il doit seulement être un composé possédant dans l'unité moléculaire une pluralité de groupements fonctionnels capables de réagir avec deux groupements carboxyle ou plus possédés par le précurseur de résine hydrophile et par conséquent de former une liaison
25 covalente en conséquence d'une réaction de réticulation. Comme exemples concrets de l'agent de réticulation de surface, on peut citer des alcools polyvalents comme l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le diéthylèneglycol, le
30 triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le 1,3-pentanediol, le 1,4-pentanediol, le 1,5-pentanediol, le 2,4-pentanediol,

le 1,6-hexanediol, le 2,5-hexanediol et le triméthylolpropane ; des composés d'amines polyvalentes comme la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'éthylènediamine, la diéthylène-triamine et la
5 triéthylènetétramine ; des composés de glycidyles polyvalents comme le diglycidyléther d'éthylèneglycol, le diglycidyléther de polyéthylène-glycol, le polyglycidyléther de glycérol, le polyglycidyléther de diglycérol, le polyglycidyléther de polyglycérol, le
10 diglycidyléther de propylèneglycol et le diglycidyléther de polypropylèneglycol ; et des composés d'aziridines polyvalentes comme le 2,4-trilène diisocyanate, le carbonate d'éthylène (1,3-dioxolan-2-one), le carbonate de propylène (4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one), la 4,5-
15 diméthyl-1,3-dioxolan-2-one, la (poly, di ou mono)-2-oxazolidinone, l'épichlorhydrine, l'épibrom-hydrine, le silicate de diglycol, le 2,2-bishydroxyméthylbutanol-tris[propionate de 3-(1-azilidiny)]. L'agent de réticulation de surface ne doit pas être limité à ces
20 exemples. Ces agents de réticulation de surface peuvent être utilisés soit seuls soit sous la forme d'une combinaison de deux éléments ou plus. Parmi d'autres agents de réticulation de surface énumérés ci-dessus, au moins un élément choisi parmi le groupe constitué des
25 alcools polyvalents, des composés de glycidyles polyvalents, de la 1,3-dioxolan-2-one, de la poly-2-oxazolidinone, de la bis-2-oxazolidinone et de la mono-2-oxazolidinone se révèle particulièrement avantageux. On préfère que l'agent de réticulation de surface à
30 choisir contienne un alcool polyvalent.

Bien que la quantité d'agent de réticulation de surface à utiliser varie avec les sortes de composés à utiliser et leur combinaison, elle est adéquate dans

l'intervalle de 0,001-5 parties en poids, de préférence 0,005-2 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de la teneur en matières sèches du précurseur de résine hydrophile. Si la quantité d'agent de réticulation de surface dépasse la limite supérieure de l'intervalle mentionné ci-dessus, l'excès sera un désavantage non seulement néfaste à l'aspect économique mais aussi donnant naissance à un excédent inutile. Inversement, si la quantité n'atteint pas la limite inférieure de l'intervalle, cette quantité trop petite rendra peut-être difficile l'obtention d'une résine hydrophile réticulée en surface ayant une capacité d'absorption élevée sous pression.

Dans le but de solubiliser l'agent de réticulation de surface, il est recommandé d'utiliser de l'eau comme solvant. Bien que la quantité d'eau à utiliser soit variable avec la sorte de précurseur de résine hydrophile et le diamètre des particules de celle-ci, il est préférable d'utiliser plus de 0 et pas plus de 20 parties en poids et davantage préféré dans l'intervalle de 0,5-10 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de la teneur en matières sèches du précurseur de résine hydrophile.

Durant le mélange du précurseur de résine hydrophile et de l'agent de réticulation de surface, un solvant organique hydrophile peut être utilisé, si nécessaire, comme solvant. Comme exemples concrets de solvant organique hydrophile mentionné ci-dessus, on peut citer des alcools inférieurs comme l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool n-propylique, l'alcool isopropylique, l'alcool n-butylique, l'alcool isobutylique et l'alcool t-butylique ; des cétones comme l'acétone ; des éthers comme le dioxanne, le

tétrahydrofuranne et des alkoxy polyéthylèneglycols ; des amides comme le N,N-diméthylformamide ; et des sulfoxydes comme le diméthylsulfoxyde. La quantité de solvant organique hydrophile à utiliser, bien que
5 variable avec la sorte et le diamètre des particules du précurseur de résine hydrophile, est de préférence dans l'intervalle de 0-10 parties en poids, davantage préféré 0-5 parties en poids et en particulier de préférence 0-1 partie en poids, par rapport à 100 parties en poids de
10 la teneur en matières sèches du précurseur de résine hydrophile. Dans l'invention, cependant, puisque le précurseur de résine hydrophile et l'agent de réticulation de surface se distinguent par leur miscibilité, ils peuvent être mélangés de manière
15 homogène sans solvant hydrophile.

La température du liquide de la solution aqueuse est de préférence inférieure à la température du solide du précurseur de résine hydrophile. Spécifiquement, on préfère qu'elle soit de pas moins de
20 10°C, davantage préféré pas moins de 20°C et encore davantage préféré pas moins de 30°C inférieure à la température du solide du précurseur de résine hydrophile. Etant donné que la solution aqueuse est pulvérisée à travers une tuyère, la température de
25 celle-ci ne doit pas être inférieure à la température de solidification de celle-là. Si la température du liquide de la solution aqueuse est excessivement élevée, l'excès sera un désavantage dans le fait qu'il augmente la vitesse à laquelle le précurseur de résine hydrophile
30 absorbe l'humidité ambiante et empêche le mélange de se former de manière homogène.

On souhaite que les gouttes de liquide de la solution aqueuse aient un diamètre moyen des particules

plus petit que celui du précurseur de résine hydrophile. Pour être spécifique, il est de préférence de pas plus de 300 μm et davantage préféré pas plus de 250 μm . L'angle maximum de pulvérisation de la solution aqueuse à travers la tuyère est de préférence de pas moins de 50°. On préfère que la solution aqueuse soit pulvérisée à travers une tuyère sous la forme d'un cône vide si bien qu'on peut supposer que le motif de la pulvérisation a une forme annulaire comme décrit dans le document JP-A-2002-201 290 ou sous la forme d'un cône elliptique si bien qu'on peut supposer que le motif de la pulvérisation a la forme d'une lentille biconvexe. Dans ce procédé de pulvérisation, l'angle maximum préféré de pulvérisation est de pas moins de 50 degrés. Si l'angle de pulvérisation n'atteint pas 50°, cet angle trop petit conduira peut-être à donner naissance à l'intérieur du dispositif de mélange rempli avec une masse dispersée de solution aqueuse pulvérisée, à une portion ayant la solution aqueuse excessivement dispersée et une portion ayant la solution aqueuse dispersée à une faible densité et par conséquent faussant l'état de mélange du précurseur de résine hydrophile et de la solution aqueuse. L'angle maximum de pulvérisation permis par la tuyère est de pas plus de 180 degrés en fonction de la construction de la tuyère.

De plus, la surface qui est formée durant la pulvérisation de la solution aqueuse à travers la tuyère à l'angle prescrit mentionné ci-dessus par la projection de l'état de dispersion de la solution aqueuse pulvérisée sur la section transversale disposée perpendiculairement à la direction de l'axe du dispositif de mélange et incluant le point d'injection de la tuyère est de préférence dans l'intervalle de

70-100%, davantage préféré 80-100% et encore davantage préféré 90-100%, de la section transversale du dispositif de mélange perpendiculaire à la direction de l'axe de celui-ci. Si la section transversale n'atteint pas 70%, cela sera un désavantage en ce que cela faussera l'état de mélange du précurseur de résine hydrophile et de la solution aqueuse.

Le dispositif de mélange peut n'avoir qu'une seule tuyère ou en avoir deux ou plus. Dans le but d'élargir la surface formée par projection de l'état de dispersion de la solution pulvérisée sur la section transversale du dispositif de mélange incluant le point de projection de la tuyère, on préfère que le dispositif de mélange ait deux tuyères ou plus. Le dispositif de mélange à utiliser pour mélanger le précurseur de résine hydrophile et la solution aqueuse est doté de préférence d'une grande force de mélange en vue d'être sûr d'obtenir un mélange homogène et infaillible des deux composants. On préfère que le précurseur de résine hydrophile soit gardé sous agitation ou fluidisé avec un courant d'air.

Comme exemples concrets de dispositif de mélange à utiliser avantageusement ici, on peut citer un dispositif de mélange de type à soc, un dispositif de mélange cylindrique, un dispositif de mélange de type cône à double paroi, un dispositif de mélange en forme de V, un dispositif de mélange de type à ruban, un dispositif de mélange de type à vis, un dispositif de mélange à disque rotatif de type fluidisé, un dispositif de mélange de type à courant d'air, un malaxeur de type à deux bras, un dispositif de mélange interne, un malaxeur de type broyeur, un dispositif de mélange de type rotatif, un dispositif d'extrusion de type à vis,

un dispositif de mélange de type à agitation à haute vitesse ayant un bras d'agitateur pourvu d'une pluralité de palettes et un dispositif de mélange de type à lame. Le terme « dispositif d'agitation et de mélange à haute
5 vitesse » comme utilisé ici se rapporte à un dispositif de mélange qui a un arbre d'agitateur équipé d'une pluralité de palettes et qui est adapté pour générer une force de mélange par rotation du bras d'agitateur à une fréquence de rotation se situant généralement dans
10 l'intervalle de 100-5000 tr/min, de préférence 200-4000 tr/min et davantage préféré 500-3000 tr/min.

On préfère que le dispositif de mélange mentionné ci-dessus ait une paroi interne qui est adaptée pour former un angle de contact de pas moins de
15 60 degrés avec l'eau dans le but de prévenir l'adhérence du mélange du précurseur de résine hydrophile et de la solution aqueuse et l'induction de la formation d'agrégats, et soit constitué d'un milieu ayant une température de déformation thermique dépassant 70°C. Le
20 milieu peut être choisi parmi les exemples de milieux énumérés dans le document JP-A-1992-214 734.

On peut préférer que la température de la paroi interne du dispositif de mélange dépasse la température ambiante. Pour être spécifique, la
25 température de la paroi interne du dispositif de mélange est gardée à pas moins de 40°C et de préférence entre 50-100°C. De plus, la température de la paroi interne du dispositif de mélange est de préférence plus élevée que celle du précurseur de résine hydrophile. Pour être
30 spécifique, cette différence de température est de préférence de pas plus de 40°C et davantage préféré pas plus de 20°C. Si la température de la paroi interne du dispositif de mélange n'atteint pas la température

ambiante, cela peut induire l'apparition d'une adhérence du mélange du précurseur de résine hydrophile durant le mélange à la paroi interne et cela formera des agrégats.

Dans l'invention, on peut ajouter en plus à la
5 solution aqueuse un tensioactif comme un agent de dispersion, des particules pour augmenter l'effet de mélange, un complexe métallique comme un agent de dénaturation et un agent antifongique, un désodorisant, des épices, un additif alimentaire, un agent oxydant, un
10 agent réducteur, un agent chélateur, un antioxydant, un agent d'inhibition des radicaux et un pigment, facultativement dissous ou dispersés dans un solvant et préparés sous la forme d'une solution aqueuse en tant qu'additifs en plus de l'agent de réticulation de
15 surface. Ils peuvent être ajoutés par une tuyère séparée.

Comme tensioactif qui est utilisable comme agent de désintégration, les tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques et amphotères ayant une valeur
20 HLB de pas moins de 3 qui sont décrits dans la publication du brevet international non examiné JP-2002-527 547 sont disponibles. Ce tensioactif peut être utilisé dans une quantité dans l'intervalle de 0-5% en poids sur base du poids du précurseur de résine
25 hydrophile. Comme particules, du noir de carbone et d'autres particules inorganiques décrites dans le document JP-A-1992-214 734 sont disponibles. Ces particules peuvent être utilisées dans une quantité dans l'intervalle de 0-10 parties en poids sur base de 100
30 parties en poids du précurseur de résine hydrophile. Comme complexe métallique qui est utilisé comme agent de dénaturation, les solutions de sel de métal divalent ou

polyvalent décrites dans le document JP-2002-527 547 sont disponibles.

L'agent antifongique mentionné ci-dessus ne doit pas être particulièrement limité. Il peut être tout agent antifongique connu jusqu'à présent qui possède la capacité de résister aux champignons. Les agents antifongiques énumérés dans le document JP-A-1999-267 500 peuvent être cités comme exemples concrets. Le désodorisant mentionné ci-dessus ne doit pas être particulièrement limité mais peut être tout désodorisant connu jusqu'à présent qui est capable de désodoriser ces composants sentant très mauvais de l'urine humaine comme le mercaptan, le sulfure d'hydrogène et l'ammoniaque. Les extraits de plantes de la famille des Camelliaceae qui ont des flavanols et des flavonols comme composants désodorisants peuvent être cités comme exemples concrets. Bien que la quantité d'un additif à ajouter dans le but de conférer une fonction d'additif à la résine hydrophile puisse être modifiée de manière adéquate pour s'adapter au but de l'addition et à la sorte d'additif, elle se situe de préférence dans l'intervalle de 0,001-10 parties en poids, davantage préféré 0,01-5 parties en poids et encore davantage préféré 0,05-1 partie en poids, sur base de 100 parties en poids de la résine hydrophile.

Le précurseur de résine hydrophile et la solution aqueuse sont introduits dans le dispositif de mélange et mélangés dedans sous les conditions mentionnées ci-dessus. Le temps de mélange se situe de préférence dans l'intervalle de une seconde - dix minutes et davantage préféré cinq secondes - cinq minutes.

8) Traitement de chauffage.

Le mélange du précurseur de résine hydrophile et l'agent de réticulation de surface obtenus comme décrit ci-dessus peuvent être soumis même à la température ambiante pour la réticulation de surface. Il est de préférence chauffé, cependant, dans le but de favoriser la réaction et de permettre l'élimination de l'eau et du solvant. Le chauffage peut être effectué tout en laissant le mélange au repos ou en le gardant sous agitation. Quand le chauffage est effectué alors que le mélange est sous agitation, le mélange peut être chauffé dans le dispositif de mélange jusqu'à ce que la réticulation de surface soit complète. Pour être spécifique, le mélange peut être placé dans un dispositif d'agitation et de mélange de type à rainures biaxiales, par exemple, et chauffé dedans jusqu'à ce que la réticulation de surface soit complète. Le traitement thermique mentionné ci-dessus est effectué avec la température du mélange du précurseur de résine hydrophile et de la solution aqueuse contenant l'agent de réticulation de surface maintenue de préférence dans l'intervalle de 60-250°C, davantage préféré 80-250°C, encore davantage préféré 100-230°C et particulièrement préféré 150-200°C, bien que cela dépende de la sorte d'agent de réticulation de surface à utiliser. Si la température de traitement n'atteint pas 60°C, cela conduira peut-être à entraver la formation d'une structure uniformément réticulée et à obstruer la production d'une résine hydrophile réticulée en surface ayant une capacité d'absorption élevée sous pression. De plus, cela s'ajoutera au temps requis pour le traitement thermique et induira une diminution de productivité. Si la température de traitement dépasse 250°C, l'excès sera

un désavantage en ce qu'il induit la détérioration de la résine hydrophile et par conséquent dégrade les propriétés de la résine hydrophile réticulée en surface.

Comme gaz support pour amener la résine hydrophile au dispositif d'agitation et de mélange de type à rainures sous les conditions décrites ci-dessus, de la vapeur, de l'air ou de l'azote gazeux sont disponibles. La quantité de précurseur de résine hydrophile à amener est décidée de manière adéquate. Le gaz pour ajuster la température et le point de condensation peut être décomprimé ou comprimé de manière adéquate ou correctement chauffé ou refroidi. Il est généralement adéquat que l'air reste dans le voisinage de la température ambiante (comme par exemple 0-50°C), et soit amené sous une pression substantiellement normale ($1,013 \times 10^5$ Pa (1 atmosphère) $\pm 10\%$, de préférence $\pm 5\%$, et davantage préféré $\pm 1\%$).

Dans l'invention, quand le précurseur de résine hydrophile est chauffé avec l'assemblage de palette dans le dispositif d'agitation et de mélange de type à rainures, le précurseur de résine hydrophile est chauffé par la surface de transfert de chaleur (la palette) chauffée avec un milieu thermique et, en même temps, l'espace vide au-dessus du précurseur de résine hydrophile qui n'est pas contigu à la surface de transfert de chaleur, peut être commandé à une température prescrite et un point de condensation prescrit. Durant l'élimination de l'eau et du solvant, les particules individuelles du précurseur de résine hydrophile tendent à adhérer. Cette adhérence est inévitable même quand le chauffage est effectué tout en gardant le mélange sous agitation et est

particulièrement visible dans le cas d'une production commerciale.

9) Refroidissement.

La résine hydrophile qui a été chauffée pour
5 le traitement de réticulation de surface est de
préférence refroidie avant d'être pulvérisée et
désintégrée. Le dispositif de refroidissement n'est pas
limité. Le refroidissement est effectué, par exemple,
dans un dispositif d'agitation et de mélange biaxial qui
10 est refroidi avec de l'eau gardée à 35°C au moyen d'une
paroi interne ou d'une autre surface de transfert de
chaleur.

10) Désintégration et triage.

La résine hydrophile refroidie contient des
15 agrégats ayant un diamètre des particules plus grand que
le diamètre des particules prescrit en dépit de
l'ajustement du diamètre des particules par la
pulvérisation et le triage mentionnés ci-dessus. Elle
contient peut-être de la poudre fine. Ceci parce que les
20 agrégats sont formés quand l'agent de réticulation de
surface est mélangé ou quand la réaction de réticulation
de surface est effectuée. Quand la réaction de
réticulation de surface est effectuée alors que le
mélange est agité ou quand le mélange est refroidi tout
25 en étant maintenu sous agitation, les surfaces des
particules de résine hydrophile sont rasées pour générer
une poudre fine de celles-ci. La résine hydrophile
contenant les agrégats est soumise à la désintégration
et au triage. Peu importe quelle action a la préséance.
30 Quand le triage est effectué pour éliminer les agrégats
et la poudre fine contenus dans la résine hydrophile,
par exemple, le triage est effectué par l'utilisation
d'un système de triage tel qu'un dispositif à secouage

ou un dispositif de triage à courant d'air. Quand la résine hydrophile est calibrée de manière à correspondre à l'application aux produits hygiéniques comme une couche jetable et un article hygiénique, le triage est effectué avec des tamis ayant des ouvertures de maille de 850 μm et 150 μm . Les particules qui passent le tamis de 150 μm sont éliminées et celles qui restent sur le tamis de 850 μm sont amenées à un dispositif de désintégration avec un couteau illustré dans la figure et se désintègrent dedans à une fréquence de rotation dans l'intervalle de 300-700 tr/min.

Les produits de la désintégration sont triés avec tamis ayant des ouvertures de maille de 850 μm et 150 μm pour éliminer les particules passant le tamis de 150 μm et celles restant sur le tamis de 850 μm . Ainsi, la résine hydrophile formée de particules ayant des diamètres des particules de 150-850 μm peut être obtenue.

11) Produit de résine hydrophile.

La résine hydrophile résultant du calibrage est transférée sur une trémie par manutention pneumatique, par exemple, et remplie dans des paquets de stockage. Les particules de résine hydrophile calibrées débarrassées de la poudre fine par triage sont amenées durant la manutention pneumatique à former une poudre fine de nouveau ou en plus par suite de l'usure mécanique. Dans l'invention, la résine hydrophile entraînant la poudre fine est triée avec un cribleur ou un cyclone durant le cours de la manutention pneumatique ou immédiatement avant l'introduction dans la trémie pour éliminer la poudre fine.

On mesure par le procédé de détermination adopté dans les exemples de travail suivants que la

résine hydrophile produite par l'invention possède une capacité d'absorption dans l'intervalle de 10-60 g/g, de préférence 20-55 g/g et davantage préféré 25-50 g/g. De plus, on mesure par le procédé de détermination adopté
5 dans les exemples de travail suivants que cette résine hydrophile manifeste une capacité d'absorption sous pression de pas moins de 10 g/g, de préférence pas moins de 15 g/g et davantage préféré pas moins de 20 g/g. Par conséquent, la résine hydrophile obtenue par l'invention
10 peut aussi être utilisée comme agent absorbant.

EXEMPLES.-

A présent, l'invention sera décrite plus spécifiquement ci-dessous avec référence aux exemples de
15 mise en œuvre de l'invention et aux exemples comparatifs.

EXEMPLE 1.-

Dans un malaxeur équipé de deux lames de type sigma, une solution aqueuse de monomère comprenant de
20 l'acrylate de sodium, de l'acide acrylique et de l'eau et ayant une concentration de monomère de 38% en poids et un rapport de neutralisation de 75% en mole est préparée et du diacrylate de polyéthylèneglycol (ayant un indice d'unité d'éthylèneglycol moyen de 9) est
25 dissoute comme agent de réticulation interne dans la solution aqueuse de monomère jusqu'à une concentration de 0,03% en mole (par rapport au monomère). Ensuite, du gaz azote est soufflé dans la solution aqueuse de monomère de manière à abaisser l'oxygène dissous dans la
30 solution aqueuse de monomère et en même temps, déplacer tout l'intérieur du réacteur avec l'azote. Subséquemment, du persulfate de sodium et de l'acide L-ascorbique sont ajoutés chacun comme initiateur de

polymérisation jusqu'à des concentrations respectives de 0,12 g/mole (par rapport au monomère) et 0,005 g/mole (par rapport au monomère) tout en maintenant les deux lames de type sigma en rotation. Quand la température de polymérisation atteint 50°C, la lame est de nouveau mise en rotation pour poursuivre la polymérisation dans le malaxeur. Après poursuite de la polymérisation pendant environ 50 minutes, un polymère hydraté ayant un diamètre moyen des particules d'environ 2 mm est obtenu.

Le polymère hydraté ainsi obtenu est séché avec un séchoir à air chaud à 170°C pendant 60 minutes. Ensuite, le polymère séché est pulvérisé avec un pulvérisateur broyeur à rouleau et trié avec des tamis ayant des ouvertures de maille de 850 µm et 180 µm pour obtenir un précurseur de résine hydrophile (1) ayant une teneur en eau de 3% en poids et un diamètre moyen des particules de 390 µm. On mesure que le précurseur (1) contient 1% en poids de poudre fine ayant un diamètre des particules de 150 µm.

Dans un dispositif d'agitation et de mélange continu à vitesse élevée (fabriqué par Hosokawa Micron K.K. et vendu sous la désignation commerciale de « Turburizer »), 100 parties en poids du précurseur de résine hydrophile (1) et 3,23 parties en poids d'un agent de réticulation de surface composé de diglycidyléther d'éthylèneglycol:propylèneglycol:eau = 0,03:0,2:2,7 sont mélangées par pulvérisation.

Le mélange du précurseur de résine hydrophile (1) et de l'agent de réticulation de surface est chauffé en continu dans un dispositif d'agitation et de séchage biaxial en introduisant de la vapeur chauffée à la paroi interne, au plateau d'agitation et à l'arbre rotatif et ayant une température de surface de 190°C. Le

temps de séjour moyen est de 60 minutes. La résine hydrophile chauffée (1) n'ayant pas de couche réticulée en surface est refroidie dans un dispositif d'agitation et de séchage biaxial ayant la paroi interne, le plateau
5 d'agitation et l'arbre rotatif continuellement balayés par de l'eau à 35°C. Le temps de séjour moyen est de 30 minutes.

La résine hydrophile refroidie (1) est introduite dans un dispositif de désintégration
10 représenté dans la figure et ensuite trié avec des tamis ayant des ouvertures de maille de 850 µm et 150 µm. Les particules retenues sur le tamis de 850 µm sont désintégrées de nouveau par le dispositif de désintégration. Les particules qui ont passé le tamis de
15 150 µm sont séparées. La résine hydrophile (1) qui a passé le tamis de 850 µm et n'a pas passé le tamis de 150 µm est transférée par manutention pneumatique à une trémie et utilisée pour le remplissage de paquets pour devenir un produit fini (1).

20 On détermine que le produit (1) a une capacité d'absorption de 36 (g/g) et une capacité d'absorption sous pression de 24 (g/g) et contient 0,5% de poudre fine ayant des diamètres des particules de pas plus de 150 µm. Les particules qui ont des diamètres de
25 particules dépassant 850 µm après la désintégration répétée sont désintégrées de nouveau avec le dispositif de désintégration.

La capacité d'absorption est déterminée en gardant un échantillon donné dans une solution aqueuse
30 saline physiologique de 0,90% en poids pendant 30 minutes sous aucune pression et la capacité d'absorption sous pression est déterminée en gardant un échantillon donné dans une solution aqueuse saline physiologique à

0,90% en poids sous une pression de 4,83 kPa pendant 60 minutes. Ces déterminations sont effectuées comme suit.

1) Capacité d'absorption : sous les conditions de température ambiante (20-25°C) et d'humidité de 50% RH, on place 0,20 g d'une poudre donnée de résine hydrophile uniformément dans une poche de tissu non tissé (60 mm x 60 mm) et on le scelle dedans, on l'immerge dans une solution aqueuse saline physiologique à 0,90% en poids à température ambiante. La poche est retirée de la solution après être restée au repos pendant 30 minutes dedans, essorée par l'utilisation d'un séparateur centrifuge (fabriqué par Kokusan-Sha K.K. et vendu sous le code de produit « Type H-122 ») à 250 g pendant trois minutes et subséquemment mesurée pour déterminer son poids W_1 (g). La même procédure est répétée sur la poche ne contenant ni la résine hydrophile ni l'agent absorbant pour trouver le poids W_0 (g). La capacité d'absorption (g/g) est calculée selon la formule suivante en utilisant W_1 et W_0 :

20 Capacité d'absorption (g/g) = $(W_1 (g) - W_0 (g)) / \text{le poids de la résine hydrophile (g)}$

où la résine hydrophile désigne un agent absorbant comprenant la résine hydrophile comme composant principal, la capacité d'absorption est calculée en utilisant le poids de l'agent absorbant à la place du poids de la résine hydrophile.

2) Capacité d'absorption sous pression : de la gaze métallique de 400 mesh en acier inoxydable (ayant une ouverture de maille de 38 μm) est fusionnée au fond d'un cylindre support en plastique ayant un diamètre intérieur de 60 mm. Sous les conditions de température ambiante (20-25°C) et d'humidité de 50% RH, on disperse 0,90 g de résine hydrophile uniformément sur la gaze

métallique, un piston est ajusté pour exercer une charge de 4,83 kPa (0,7 psi) sur l'agent absorbant et ayant un diamètre externe légèrement plus petit que 60 mm de manière à éviter la formation d'un trou entre lui-même et le cylindre support et on produit un mouvement vertical non entravé et une charge est montée sur la résine hydrophile séquentiellement dans l'ordre mentionné. Le poids W_a (g) du système entier de ce dispositif de mesure est mesuré.

Un filtre en verre ayant un diamètre de 90 mm (diamètre de pore : 100-120 μm ; fabriqué par Sougo Rikagaku Glass K.K.) est placé à l'intérieur d'une boîte de pétri ayant un diamètre de 150 mm et une solution aqueuse saline physiologique de 0,90% en poids (20-25°C) est ajoutée à la boîte de pétri pour atteindre le niveau de la surface supérieure du filtre en verre. Un papier filtre de 90 mm de diamètre (ayant une épaisseur de 0,26 mm et retenant des particules de diamètre de 5 μm ; fabriqué par Advantec Toyo K.K. et vendu sous le code de produit « JIS P 3801, n° 2) est placé dessus pour mouiller toute la surface, avec le liquide en excès éliminé de la surface.

Tout le système du dispositif de mesure mentionné ci-dessus est placé sur le papier filtre humide et laissé à absorber le liquide sous la charge. Après une heure, tout le système du dispositif de mesure est stoppé et le poids W_b (g) de celui-ci est mesuré. La capacité d'absorption sous pression (g/g) est calculée selon la formule suivante en utilisant W_a et W_b :

Capacité d'absorption sous pression (g/g) = $(W_a \text{ (g)} - W_b \text{ (g)}) / \text{le poids de la résine hydrophile (0,9 g)}$

où la résine hydrophile désigne un agent absorbant comprenant la résine hydrophile comme composant

principal, la capacité d'absorption sous pression est calculée en utilisant le poids de l'agent absorbant à la place du poids de la résine hydrophile.

EXEMPLE 2.-

5 La résine hydrophile refroidie (1) obtenue dans l'exemple 1 est triée avec des tamis ayant des ouvertures de maille de 850 µm et 150 µm. La résine hydrophile qui n'a pas passé le tamis de 150 µm est transférée par manutention pneumatique à une trémie et
10 utilisée ici pour le remplissage de paquets et l'obtention d'un produit (2).

 La résine hydrophile qui n'a pas passé le tamis de 850 µm est introduite dans le dispositif de désintégration et ensuite triée de nouveau avec des
15 tamis d'ouvertures de maille de 850 µm et 150 µm. La résine hydrophile qui a passé le tamis de 150 µm est éliminée.

 Le produit (2) est trouvé comme ayant la capacité d'absorption de 36 (g/g) et la capacité
20 d'absorption sous pression de 25 (g/g) et contient 0,3% de poudre fine ayant des diamètres de particules de pas plus de 150 µm.

EXEMPLE COMPARATIF 1.-

 La résine hydrophile désintégrée avec un
25 dispositif de désintégration dans l'exemple 1 est triée avec un tamis ayant une ouverture de maille de 850 µm. Les fragments retenus sur le tamis sont désintégrés de nouveau avec le dispositif de désintégration. La résine hydrophile qui a passé le tamis de 850 µm est transférée
30 par manutention pneumatique à une trémie et utilisée pour le remplissage de paquets et produire un produit de comparaison (1).

On détermine que le produit de comparaison (1) a une capacité d'absorption de 36 (g/g) et une capacité d'absorption sous pression de 23 (g/g) et contient 3% de poudre fine ayant des diamètres de particules de pas plus de 150 μm . A l'inverse du produit (1) de l'exemple 2, le produit de comparaison (1) est susceptible d'induire la séparation dans la trémie.

EXEMPLE COMPARATIF 2.-

La résine hydrophile refroidie et la résine hydrophile désintégrée dans l'exemple 2 sont chacune triée avec un tamis ayant une ouverture de maille de 850 μm . Les fragments retenus sur le tamis sont désintégrés de nouveau avec le dispositif de désintégration. La résine hydrophile qui a passé le tamis de 850 μm est transférée par manutention pneumatique à une trémie et utilisée ici pour le remplissage de paquets et l'obtention d'un produit de comparaison (2).

On détermine que le produit de comparaison (2) a une capacité d'absorption de 36 (g/g) et une capacité d'absorption sous pression de 24 (g/g) et contient 2% de poudre fine ayant des diamètres de particules de pas plus de 150 μm .

EXEMPLE 3.-

La résine hydrophile manutentionnée par pneumatique dans l'exemple comparatif 2 est triée avec un tamis de 150 μm immédiatement avant son introduction dans la trémie. Les fragments retenus sur le tamis sont placés dans la trémie et utilisés ici pour le remplissage de paquets et l'obtention d'un produit (3). La poudre fine qui a passé le tamis est éliminée.

On détermine que le produit (3) a une capacité d'absorption de 30 (g/g) et une capacité d'absorption

sous pression de 24 (g/g) et contient 0,1% de poudre fine ayant des diamètres de particules de pas plus de 150 μm . Bien que le produit de comparaison (2) ait formé de la poudre fine durant le cours de la manutention pneumatique, le produit (3) a formé de la poudre fine dans une plus petite quantité que le produit de comparaison (2) puisqu'il est trié après manutention pneumatique pour éliminer la poudre fine.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé pour calibrer une résine hydrophile, ce qui implique, pour des particules de
5 résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée produite par réticulation sur une surface d'un précurseur de résine hydrophile qui est obtenu en polymérisant au moins un acide acrylique et un sel de celui-ci et qui a une structure interne réticulée dans
10 le précurseur :

a) une étape d'obtention de particules de résine hydrophile calibrées en éliminant les agrégats et la poudre fine desdits particules de résine hydrophile en les triant, et

15 b) une étape de combinaison desdites particules calibrées hydrophile de l'étape a) et des particules de résine hydrophile produites en éliminant les grosses particules non désintégrées et la poudre fine par un tri après désintégration
20 desdits agrégats éliminés à l'étape a).

2.- Procédé pour calibrer une résine hydrophile, ce qui implique, pour des particules de résine hydrophile ayant une couche superficielle réticulée produite par réticulation sur une surface d'un
25 précurseur de résine hydrophile qui est obtenu en polymérisant au moins un acide acrylique et un sel de celui-ci et qui a une structure réticulée interne dans le précurseur :

a) une étape d'obtention de particules de résine
30 hydrophile calibrées par désintégration desdites particules hydrophiles ensuite par élimination des grosses particules non désintégrées et de la poudre fine en les triant, et

b) une étape de combinaison desdites particules de résine hydrophile calibrées de l'étape a) et des particules de résine hydrophile produites par désintégration desdites grosses particules de l'étape a) ensuite d'élimination des grosses particules non désintégrées et de la poudre fine en les triant.

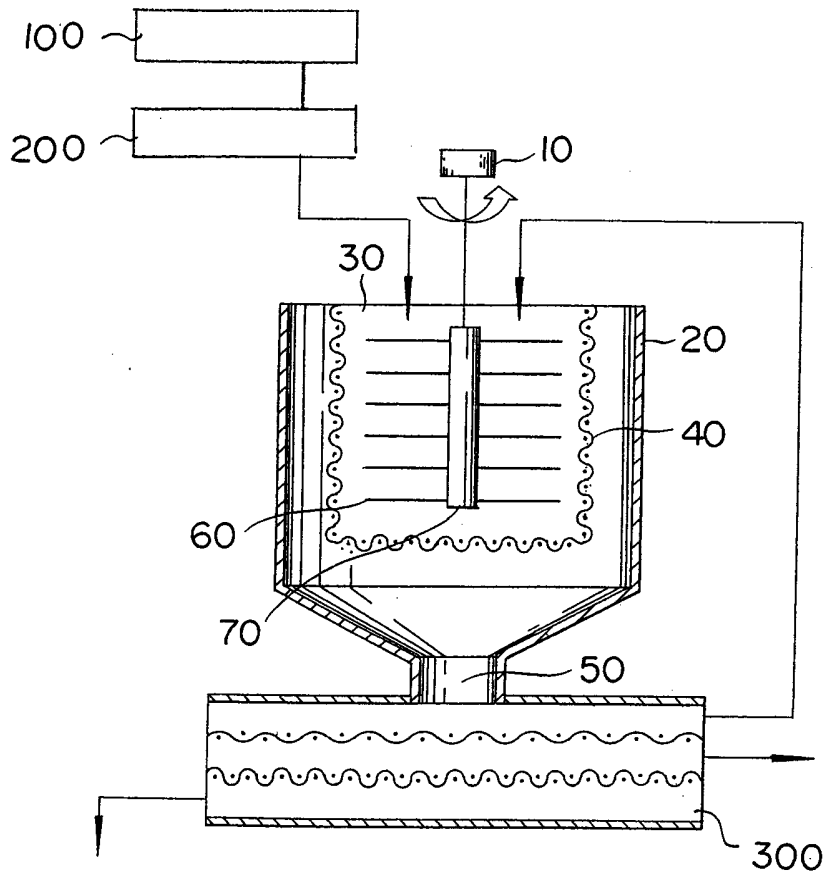
3.- Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2 dans lequel la désintégration est exécutée avec un dispositif de désintégration de type à couteau.

4.- Procédé pour calibrer une résine hydrophile, qui comprend la désintégration d'un agrégat généré par l'adhérence de particules d'une résine hydrophile ayant une couche réticulée superficielle produite par réticulation sur une surface d'un précurseur de résine hydrophile qui est obtenu en polymérisant au moins un acide acrylique et un sel de celui-ci et qui a une structure réticulée interne dans le précurseur avec le dispositif de désintégration de type à couteau.

5.- Procédé selon la revendication 4 dans lequel lesdites particules de résine hydrophile sont triées pour éliminer les grosses particules et la poudre fine.

6.- Procédé de production d'une résine hydrophile comprenant un procédé de calibrage selon l'une quelconque des revendications 1-5.

FIGURE



A B R E G E

Procédé de calibrage de résine hydrophile.

On fournit un procédé pour calibrer une résine hydrophile réticulée en surface sans grosses particules ni poudre fine. Les particules de résine calibrées sont obtenues en triant les particules de résine hydrophile pour éliminer les agrégats et la poudre fine dans les particules, en désintégrant les agrégats obtenus et en triant les produits de la désintégration pour éliminer les grosses particules et la poudre fine contenues dans les produits.

Fig. 1.



Quand on calibre une résine hydrophile, on obtient normalement une fraction de particules de dimension recherchée (150 à 800 micromètres, μ), une fraction de particules plus fines ($< 150 \mu$) et une fraction de particules plus larges ($> 800 \mu$).

Or quand il est connu de recycler les particules fines en particules de dimension recherchée (=US6133193), il paraît être logique d'essayer également de recycler les particules de dimension plus larges. Il se pose donc une question d'activité inventive.

REQUEST FOR FEEDBACK

Examiner

Hallemeesch, A
1214-00450

Date

5 juillet 2005



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8950
BE 200400259

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	US 2001/025093 A1 (ISHIZAKI KUNIHICO ET AL) 27 septembre 2001 (2001-09-27)	1-6	C08J3/12 C08L101/14
Y	* revendication 1 * * exemple 3; tableau 1 * * alinéas '0071!', '0100!' * -----	1-6	
Y	US 6 133 193 A (KAJIKAWA ET AL) 17 octobre 2000 (2000-10-17) * abrégé * -----	1-6	
A	US 6 291 636 B1 (MIYAKE KOJI ET AL) 18 septembre 2001 (2001-09-18) * revendications 1,3,7 * * colonne 18, ligne 39 - colonne 19, ligne 67; figure 6 * -----	1-6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 juillet 2005		Hallemesch, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C4E)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 8950
BE 200400259

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

05-07-2005

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001025093 A1	27-09-2001	EP 1130045 A2	05-09-2001
		JP 2002121291 A	23-04-2002
US 6133193 A	17-10-2000	CN 1171129 A , C	21-01-1998
		EP 0789047 A1	13-08-1997
		WO 9613542 A1	09-05-1996
		JP 3481250 B2	22-12-2003
		JP 2004002891 A	08-01-2004
		KR 269980 B1	16-10-2000
		TW 387840 B	21-04-2000
US 6291636 B1	18-09-2001	JP 11292919 A	26-10-1999
		EP 0948997 A2	13-10-1999