

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5044396号
(P5044396)

(45) 発行日 平成24年10月10日(2012.10.10)

(24) 登録日 平成24年7月20日(2012.7.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 33/12 (2006.01)
G O 3 G 9/087 (2006.01)C O 1 B 33/12 A
G O 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 16 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2007-517007 (P2007-517007)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月21日(2005.4.21)
 (65) 公表番号 特表2007-537964 (P2007-537964A)
 (43) 公表日 平成19年12月27日(2007.12.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2005/004256
 (87) 国際公開番号 W02005/110922
 (87) 国際公開日 平成17年11月24日(2005.11.24)
 審査請求日 平成18年12月18日(2006.12.18)
 審判番号 不服2011-2283 (P2011-2283/J1)
 審判請求日 平成23年2月1日(2011.2.1)
 (31) 優先権主張番号 102004024500.2
 (32) 優先日 平成16年5月18日(2004.5.18)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 501073862
 エボニック デグサ ゲーエムベーハー
 Evonik Degussa GmbH
 ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
 ウザー シュトラーセ 1-11
 Rellinghauser Stras
 se 1-11, D-45128 Es
 sen, Germany
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次粒子の凝集体から構成され、炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末において、

BET 表面積が $90 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

二酸化チタン部分が 50 ± 8 質量%であり、

アナターゼ型/ルチル型比が $60:40 \sim 70:30$ であることを特徴とする、炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末。

【請求項 2】

一次粒径の数を基礎とする中間値が $14 \sim 18 \text{ nm}$ であり、一次粒径の数を基礎とする 90% の範囲が $5 \sim 40 \text{ nm}$ である、請求項 1 記載の炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末。

【請求項 3】

凝集体の等価円直径 (BCD) の数を基礎とする中間値が 95 nm 未満であり、

凝集体領域の数を基礎とする中間値が 7500 nm^2 未満であり、

凝集体の円周の数を基礎とする中間値が 600 nm 未満である、請求項 1 または 2 記載の炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末。

【請求項 4】

突き固め密度が $40 \sim 80 \text{ g/l}$ である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末。

10

20

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のシリコンーチタン混合酸化物粉末を製造する方法において、

シリコンハロゲン化物およびチタンハロゲン化物を蒸発させ、

この蒸気をキャリアーガスを用いて混合室中に移動させ、

これとは別に水素および一次空気を混合室中に移動させ、

次にシリコンハロゲン化物、チタンハロゲン化物、水素および一次空気をバーナー中で点火し、火炎を周囲空気から閉鎖された反応室中に燃焼させ、

付加的に互いに別々に二次空気および

燃焼によって反応室中の温度を増加させるガスまたはガス混合物および / または低い熱移動のために、反応室中で失速して冷却する二次空気およびガスまたはガス混合物を反応室中に導入し、

次に固体をガス状物質から分離し、

その後固体をハロゲン化物含有物質から 250 ~ 700 の温度で水蒸気での処理によって可能な限り最大の程度に遊離することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のシリコンーチタン混合酸化物粉末を製造する方法。

【請求項 6】

水素および一次空気は、酸素で濃厚にされておりよくおよび / または予熱されており、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

付加的に互いに別々に二次空気および

燃焼によって反応室中の温度を増加させるガスまたはガス混合物および / または低い熱移動のために、反応室中で失速して冷却する二次空気およびガスまたはガス混合物を、環状ノズルを介して反応室中に導入する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

燃焼によって反応室中の温度を上昇させるガスが水素、メタン、エタン、プロパンまたは天然ガスである、請求項 5 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

低い熱移動のために反応室中で失速して冷却するガスは、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素および / または一酸化炭素である、請求項 5 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

燃焼によって反応室中の温度を上昇させるガスおよび低い熱移動のために反応室中で失速して冷却するガスの双方を SiCl_4 kg/時間当たり 0.0005 ~ 5 Nm^3 /時間の量で使用する、請求項 5 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

γ 値および入値は 1.05 より大きい、請求項 5 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

疎水化されたシリコンーチタン混合酸化物粉末を製造する方法において、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の炎内加水分解によって製造されたシリコンーチタン混合酸化物粉末を撥水剤または撥水剤混合物を用いて噴霧し、その後 15 ~ 30 分間混合し、次に 100 ~ 500 の温度で 1 ~ 6 時間に亘って熱処理することを特徴とする、疎水化されたシリコンーチタン混合酸化物粉末を製造する方法。

【請求項 13】

シリコンーチタン混合酸化物粉末を撥水剤または撥水剤混合物を用いて水の存在で噴霧する、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

撥水剤は、ヘキサメチルジシラザン、トリメトキシオクチルシラン、ジメチルポリシロキサン、トリメトキシプロピルシランである、請求項 12 または 13 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 12 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得ることができる疎水性化されたシリコンーチタン混合酸化物粉末。

【請求項 16】

化粧品調製物中の UV 遮断剤として、触媒または触媒支持体として、光触媒として、シリコンゴムおよびゴム中の強化充填剤として、抗ケーキング剤として、フィルム中の抗遮断剤としておよび塗料中の増粘剤としてのトナー混合物中の請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項または請求項 15 に記載の炎内加水分解によって製造されたシリコンーチタン混合酸化物粉末の使用。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、炎内加水分解によって製造されたシリコンーチタン混合酸化物粉末およびその使用に関する。

【0002】

米国特許第 6677095 号明細書には、有利に疎水性化された形で成分の二酸化珪素、酸化アルミニウムおよび二酸化チタンを有する二成分系の金属混合酸化物粉末の使用が開示されている。前記粉末は、良好な分散可能性、良好な流動性および高い静電荷を有すると云われている。

【0003】

20

欧州特許出願公開第 722992 号明細書の記載から、表面変性された金属混合酸化物粉末、例えばシリコンーチタン混合酸化物粉末、ならびにトナー粉末中での電荷安定剤および抗ケーキング剤としての該粉末の使用は、公知である。しかしながら、適当なトナー組成物は、欧州特許出願公開第 722992 号明細書中に開示された疎水性化された粉末を用いて得ることができないことが見い出された。

【0004】

米国特許第 6130030 号明細書において、組成 $Si_xTi_yO_{(4x+y)/2}$ の複合材料は、トナー組成物への使用のために特許保護が請求されている。前記式において、 z は、チタンの原子価であり、 x/y は、1 ~ 25 である。 x/y の商によって規定された範囲内で、全ての組成物は、一様にトナー用途に適している。米国特許第 6130020 号明細書には、酸化物の改質、その BET 表面積または組成については、何も開示されていない。

30

【0005】

炎内加水分解によってシリコンーチタン混合酸化物粉末を製造することは、公知である。この方法において、四塩化ケイ素と四塩化チタンとの混合物は、一般に炎内加水分解される。火炎は、例えば水素と大気酸素とを反応させることによって形成されうる。結果として、塩化物の加水分解に必要とされる水が形成される。反応生成物として、シリコンーチタン混合酸化物粉末および塩酸が得られ、その若干は、粉末に付着したまま留まる。

【0006】

しかし、従来技術に記載された方法においては、制限された TiO_2/SiO_2 比を有する粉末のみが形成される。

40

【0007】

従って、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2931810 号明細書には、二酸化チタン 0.1 ~ 9.9 質量% を含有するシリコンーチタン混合酸化物粉末の特許保護が請求されている。前記のシリコンーチタン混合酸化物粉末は、四塩化ケイ素を蒸発させ、予熱された空気で希釈し、混合室中で水素および四塩化チタンと混合し、この混合物を反応室中で燃焼させることにより製造される。

【0008】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4235996 号明細書には、二酸化チタン 70 ~ 99 質量% を含有するシリコンーチタン混合酸化物粉末の特許保護が請求されている。この

50

シリコン-チタン混合酸化物粉末は、四塩化ケイ素を蒸発させ、不活性ガスを用いて混合室中に移動させ、そこで水素、空気および四塩化チタンと混合し、この混合物を反応室中で燃焼させることにより製造される。

【0009】

これまでに記載された混合酸化物粉末または疎水性化された混合酸化物粉末は、トナー組成物中への使用には不適當であるかまたは制限されてのみ適している。

【0010】

それ故に、本発明の対象は、特に有利にトナー組成物中に使用することができるシリコン-チタン混合酸化物粉末を提供することである。このシリコン-チタン混合酸化物粉末は、分散性、流動性および静電荷の点で従来技術を凌駕する利点を示すはずである。

10

【0011】

また、本発明は、前記のシリコン-チタン混合酸化物粉末の製造法を提供する。

【0012】

また、本発明は、一次粒子の凝集体から構成され、BET表面積が $90 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、二酸化チタン部分が 50 ± 8 質量%であり、アナターゼ型/ルチル型比が $60:40 \sim 70:30$ である、炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末を提供する。

【0013】

炎内加水分解の用語は、蒸発された金属前駆体またはメタロイド前駆体が火炎の存在で加水分解されるような方法に帰因する。火炎は、水素、メタンまたは同様のガスを空気または酸素と反応させることによって形成される。少なくとも1つの反応生成物は、金属前駆体またはメタロイド前駆体の加水分解をもたらす水である。結果として、一次粒子は、最初に形成され、反応中に一緒になって凝集体に融合する。

20

【0014】

本発明による混合酸化物粉末中には、結晶性二酸化チタンが存在し、一方で、二酸化珪素部分は、X線により無定形である。凝集体のTEM写真は、なかんずく部分的な二酸化珪素殻または完全な二酸化珪素殻および二酸化チタン芯を有する一次粒子を示す。付加的に、二酸化珪素および二酸化チタンが一緒に存在し、Ti-O-Si結合を有する一次粒子が存在する。

【0015】

30

このような組成、BET表面積およびアナターゼ型/ルチル型比を有する粉末は、トナー組成物中への使用に理想的であることが示された。この点において、前記粉末は、良好な分散性、高い流動性および高い静電荷を示す。

【0016】

SiO_2 および TiO_2 以外に、本発明による混合酸化物粉末は、供給材料または処理に関連した不純物からの少量の不純物を含有していてもよい。全部で、前記不純物は、1質量%未満、一般に0.1質量%未満である。殊に、本発明による混合酸化物粉末は、塩化物を含有していてもよい。

【0017】

$14 \sim 18 \text{ nm}$ の一次粒径の数に基づく中間値および $5 \sim 40 \text{ nm}$ の一次粒径の数に基づく90%の範囲を有する本発明による混合酸化物粉末は、好ましい。更に、狭い一次粒度分布は、トナーへの適用および触媒への適用において利点を示すことができる。

40

【0018】

一次粒子以外に、凝集体寸法は、変動してもよい。殊に、本発明による混合酸化物粉末は、次の数に基づく中間値を有する：

95 nm未満の等価円直径、

7500 nm^2 未満の凝集体領域および

600 nm未満の凝集体円周は、この場合有利である。

【0019】

更に、本発明による混合酸化物粉末の突き固め密度は、変動してもよい。突き固め密度

50

は、粉末の計量および処理において重要な役を演じることができる。この突き固め密度は、一般に $20 \sim 200 \text{ g/l}$ である。本発明による混合酸化物粉末は、好ましくは $40 \sim 80 \text{ g/l}$ の突き固め密度を有することができる。

【0020】

また、本発明は、
シリコンハロゲン化物およびチタンハロゲン化物を蒸発させ、
この蒸気をキャリアーガスを用いて混合室中に移動させ、
これとは別に場合により酸素で濃厚にされていてよくおよび／または予熱された水素および一次空気を用いて混合室中に移動させ、
次にシリコンハロゲン化物、チタンハロゲン化物、水素および一次空気をバーナー中で点火し、火炎を周囲空気から閉鎖された反応室中に燃焼させ、
付加的に互いに別々に二次空気および
燃焼によって反応室中の温度を増加させるガスまたはガス混合物および／または低い熱移動のために、反応室中で失速して冷却する二次空気およびガスまたはガス混合物を、好ましくは環状ノズルを介して反応室中に導入し、
次に固体をガス状物質から分離し、
その後固体をハロゲン化物含有物質から $250 \sim 700$ の温度で水蒸気での処理によって可能な限り最大の程度に遊離することにより、本発明によるシリコン-チタン混合酸化物粉末を製造する方法を提供する。

【0021】

ガスまたはガス混合物を導入し、このガスまたはガス混合物が燃焼によって反応室中の温度を増加させおよび／または低い熱移動のために反応室中で失速して冷却することは、本発明による方法において本質的なことである。この判断基準により、 $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ 含量、BET 表面積およびアナターゼ型／ルチル型含量に関連して特許保護が請求された値を達成する粉末を得ることが可能である。

【0022】

反応室中での温度を燃焼によって増加させるガスとして、有利には、水素、メタン、エタン、プロパンまたは天然ガスを使用することができる。

【0023】

低い熱移動のために反応室中で失速して冷却するガスとしては、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素および／または一酸化炭素を使用することができる。

【0024】

2つのタイプのガスが有利に SiCl_4 $\text{kg} / \text{時間あたり } 0.0005 \sim 5 \text{ Nm}^3 / \text{時間}$ の量で使用される。 SiCl_4 $\text{kg} / \text{時間あたり } 0.0001 \sim 1 \text{ Nm}^3 / \text{時間}$ の範囲が特に好ましい。

【0025】

シリコンハロゲン化物として、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシランおよび／またはトリクロロシランは、有利に使用されることができ、この場合には、四塩化ケイ素が特に好ましい。チタンハロゲン化物として、四塩化チタンは、有利に使用されることができ

【0026】

また、チタンハロゲン化物およびシリコンハロゲン化物の蒸発温度をできるだけ低く維持することは、有利であることが証明された。四塩化チタン、または四塩化チタンおよび四塩化ケイ素の場合に、これらが混合物として蒸発される場合には、蒸発温度が 180 よりも高くないことは、有利である。四塩化ケイ素の場合には、蒸発温度が、 100 よりも高くないことは、有利である。これらの判断基準は、生成物の純度を増加させることができる。

【0027】

水素の供給量と化学量論的に必要とされる量との比は、ガンマと呼称される。同様に、酸素の供給量と化学量論的に必要とされる酸素との比は、ラムダと呼称される。本明細書

10

20

30

40

50

中で"化学量論的に必要とされる"の用語は、チタン - シリコンハロゲン化合物を加水分解するのに必要とされる水素および酸素のそれぞれの正確な量を意味する。こうして、次の式が適用される：

ガンマ = H_2 供給量 (mol) / H_2 化学量論的 (mol)、

ラムダ = O_2 供給量 (mol) / O_2 化学量論的 (mol)。

【 0 0 2 8 】

本発明による方法において、ガンマおよびラムダが 1 . 0 5 より大きい場合には、有利であることが証明された。

【 0 0 2 9 】

更に、本発明による方法において、混合室中での一次空気以外に、空気は、反応室中に直接に導入される（二次空気）。混合室中への付加的な空気の供給なしでは、本発明による混合酸化物粉末は得ることができないことが示された。この場合、一次空気 / 二次空気の比が 1 0 ~ 0 . 5 であることは、有利である。

10

【 0 0 3 0 】

反応室中に正確に導入される二次空気およびガスの量の計量が可能であるために、火炎は、周囲空気から閉鎖された反応室中に燃焼させることができる。これは、正確な方法の制御の達成を可能にする。反応室中を支配している真空は、好ましくは 5 ~ 8 0 ミリバールである。

【 0 0 3 1 】

バーナーから反応室中への反応混合物の流出速度は、好ましくは 1 0 ~ 8 0 m/秒である。

20

【 0 0 3 2 】

また、本発明は、本発明による炎内加水分解によって製造されたシリコン-チタン混合酸化物粉末を撥水剤または撥水剤混合物を用いて、場合によっては水の存在で噴霧し、その後 1 5 ~ 3 0 分間混合し、次に 1 0 0 ~ 5 0 0 の温度で 1 ~ 6 時間に亘って熱処理することによって疎水性化されたシリコン-チタン混合酸化物粉末を製造するための方法を提供する。

【 0 0 3 3 】

欧州特許出願公開第 7 2 2 9 9 2 号明細書中に記載された全ての撥水剤は、この目的のために使用することができ、この場合には、ヘキサメチルジシラザン、トリメトキシオクチルシラン、ジメチルポリシロキサンおよびトリメトキシプロピルシランは、好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

また、本発明は、この方法によって製造された疎水性化されたシリコン-チタン混合酸化物粉末を提供する。

【 0 0 3 5 】

疎水性化されたシリコン-チタン混合酸化物粉末は、反応条件に応じて 5 0 ~ 1 0 0 m²/g の BET 表面積および 0 . 5 ~ 5 質量 % の炭素含量を有することができる。

【 0 0 3 6 】

また、本発明は、化粧品調製物中の UV 遮断剤として、触媒または触媒支持体として、光触媒として、シリコンゴムおよびゴム中の強化充填剤として、抗ケーキング剤として、フィルム中の抗遮断剤としておよび塗料中の増粘剤としての本発明によるシリコン-チタン混合酸化物粉末およびトナー混合物中の本発明による疎水性化されたシリコン-チタン混合酸化物粉末の使用を提供する。

40

【 0 0 3 7 】

実施例

分析：

BET 表面積は、DIN 66131 により測定される。SiO₂ および TiO₂ の含量は、X 線蛍光分析および / または化学分析によって測定される。突き固め密度は、DIN ISO 787 / XI K 5101 / 18 に関連して測定される（篩別されていない）。pH 値は、DIN ISO 787 / IX、ASTM D 1280、JIS K 5

50

1 0 1 / 2 4 に関連して測定される。

【 0 0 3 8 】

一次粒子および凝集体寸法は、画像分析によって測定される。画像分析をHitachi H 75 00によるTEM機器およびS I S社のMega View II CCDカメラを用いて実施する。評価のために画像の引き伸ばし度は、3 . 2 nmのピクセル密度で3 0 0 0 0 : 1である。評価された粒子の数は、1 0 0 0 個より多い。調製は、A S T M 3 8 4 9 - 8 9 により行なう。検出に関連する下限の閾値限界は、5 0 ピクセルである。

【 0 0 3 9 】

例 1 ~ 4 :

四塩化ケイ素および四塩化チタンを一緒に1 6 0 で蒸発器中で蒸発させる。この蒸気を窒素を用いて混合室中に移動させ、これとは別に、水素および一次空気を混合室中に導入する。中心の管中で、反応混合物をバーナーに供給し、点火する。火炎を水冷された火炎管中に燃焼させる。付加的に、互いに別々に、二次空気および水素または二酸化炭素または水素と二酸化炭素との混合物を反応室中に導入する。生じる粉末を下流のフィルター中で分離し、次に向流の流れで処理する。

【 0 0 4 0 】

供給材料および量ならびに火炎パラメーターは、第1表中に記載されている。粉末の物理化学データは、第2表中に記載されている。

【 0 0 4 1 】

例 5 : 例 2 からの混合酸化物粉末の疎水性化

例 2 からの混合酸化物粉末をジメチルポリシロキサン 1 0 g / 混合酸化物粉末 1 0 0 g と一緒に噴霧し、その後2 0 分間混合する。次に、温度処理を2 5 0 の温度で2 時間に亘って実施する。

【 0 0 4 2 】

生成物は、7 4 m²/g のB E T 表面積および2 . 5 % の炭素含量を有する。

【 0 0 4 3 】

例 6 を例 5 と同様に実施するが、しかし、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 2 9 3 1 8 1 0 号明細書の記載により製造された、S i O₂ 9 1 質量%およびT i O₂ 9 質量%を有する混合酸化物粉末を用いて実施する。B E T 表面積および炭素含量は、例 5 と比較可能である。

【 0 0 4 4 】

例 7 を例 5 と同様に実施するが、しかし、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 4 2 3 6 9 9 6 号明細書の記載により製造された、S i O₂ 2 5 質量%およびT i O₂ 7 5 質量%を有する混合酸化物粉末を用いて実施する。B E T 表面積および炭素含量は、例 5 と比較可能である。

【 0 0 4 5 】

例 8 ~ 1 0 : 例 5 、 6 または 7 からの本発明による混合酸化物粉末を含有するトナー組成物を米国特許第 6 1 3 0 0 2 0 号明細書、第 6 欄、第 6 1 行以降の記載により製造する。

【 0 0 4 6 】

第 3 表は、本発明による例 5 からの疎水性化された混合酸化物粉末を使用した場合のトナー組成物の利点を示す。

【 0 0 4 7 】

第 1 表 : 供給材料および火炎パラメーター

10

20

30

40

【表 1】

例	バーナー							反応室		
	SiCl ₄	TiCl ₄	H ₂	一次空気	v _{Br} (s)	ガンマ	ラムダ	二次空気	CO ₂	H ₂
	kg/h	kg/h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	m/s			Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h
1	3.60	3.00	2.50	9.70	26.9	1.51	1.61	20	-	0.8
2	4.00	2.70	2.50	9.60	27.5	1.48	1.61	20	0.5	-
3	3.60	3.00	3.30	13.30	36.9	1.99	1.69	20	0.2	0.2
4	3.60	3.00	3.30	13.30	36.9	1.99	1.69	20	-	0.9

(s): バーナーから反応室への移動時の反応混合物の速度

【 0 0 4 8 】

第 2 表: シリコン-チタン混合酸化物粉末の物理化学的データ

10

20

30

40

【表 2】

例	BET m ² /g	SiO ₂	TiO ₂	アタターゼ 型/ルチル 型	pH(&)	突き固め 密度	一次粒子 (*)		凝集体 (*)		
							粒径の 中間値	90% 範囲	ECD	領域の 中間値	円周の 中間値
						g/l	nm	nm	nm	nm ²	nm
1	79	51.4	48.6	65/35	3.63	53	-(s)	-	-	-	-
2	92	55.2	44.8	66/34	3.64	49	16.1	8.5-36.4	73.0	4183	438
3	100	49.9	51.1	64/36	3.75	48	15.8	6.4-41.3	74.2	4225	445
4	83	50.5	49.5	61/39	3.9	51	-	-	-	-	-

; (S) - = 測定せず

; (&) 4%、水性分散液

(*) 数を基礎とする値

【0049】

第3表：トナー組成物の性質

10

20

30

40

【表 3】

下記の例からの 粉末	SiO ₂ / TiO ₂	電荷の性質	配合可能性	分散性
5	50/50	+	+	+
6	91/9	+	-	--
7	25/75	o	+	o

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (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
- (72)発明者 カイ シューマッハー
ドイツ連邦共和国 ホーフハイム パーンシュトラーセ 3 0
- (72)発明者 マルティン メルタース
ドイツ連邦共和国 ラインフェルデン ディンケルベルクシュトラーセ 6
- (72)発明者 ウーヴェ ディーナー
ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェンブルク グーテンベルクアレー 1 7
- (72)発明者 オスヴィン クロッツ
ドイツ連邦共和国 ヴェスタングルント バイアンシュトラーセ 1 4

合議体

審判長 真々田 忠博

審判官 田中 則充

審判官 豊永 茂弘

(56)参考文献 特許第 4 1 1 5 4 5 1 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C01B 33/00-33/193