

(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2010-504194
(P2010-504194A)

(43) 公表日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1F 3/12 (2006.01)	BO1F 3/12	3E070
BO1F 15/02 (2006.01)	BO1F 15/02 A	4G035
BO1F 5/10 (2006.01)	BO1F 5/10	4G037
BO1F 5/20 (2006.01)	BO1F 5/20	
BO1F 5/00 (2006.01)	BO1F 5/00 G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-528694 (P2009-528694)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月17日 (2007. 9. 17)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年5月25日 (2009. 5. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/059747
 (87) 国際公開番号 W02008/034778
 (87) 国際公開日 平成20年3月27日 (2008. 3. 27)
 (31) 優先権主張番号 102006045089.2
 (32) 優先日 平成18年9月21日 (2006. 9. 21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 60/846, 094
 (32) 優先日 平成18年9月21日 (2006. 9. 21)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

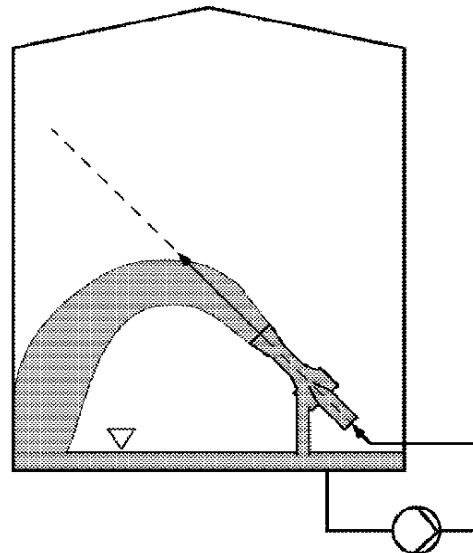
(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 閉鎖された容器中に存在する、液体と微粒子状の固体とからなる液体もしくは混合物を混合する方法、エジェクタジェットノズルならびにその使用

(57) 【要約】

1の液体と1の微粒子状固体とからなる、容器中に存在する液体または混合物を混合する方法であって、該容器に、容器中に存在する搬送ノズルおよびインパルス交換室を有するジェットノズルの搬送ジェットとして、同一の液体または同一の混合物を供給し、その際、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域にはジャケットが備えられており、該ジャケットは、搬送ノズルから、インパルス交換室に案内される中心ジェットの下方に存在する吸引開口部を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的に閉鎖された容器中に存在する、1の液体と1の微粒子状の固体とからなる液体または混合物を混合する方法であって、該液体または混合物は、液相により占有可能な容器の内部体積を一部のみ充填し、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は気相によって充填されており、容器中の実質的に同一の液体または実質的に同一の混合物を、容器中の液体または混合物中に存在する、搬送ノズルおよび搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室の搬送ジェットとして供給することを含む混合方法において、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域は、少なくとも1の吸引開口部を有するジャケットを備えており、少なくとも1の出口開口部は、搬送ノズルからインパルス交換室へと案内される中心ジェットより下方に存在することを特徴とする混合方法。

10

【請求項 2】

少なくとも1の吸引開口部が、少なくとも1の、ジャケットから容器底部に向かって伸びている浸漬管として構成されていることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

搬送ジェットが、搬送ノズルを通過する前に、旋回運動することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

旋回運動は、搬送ノズルの前に設置された旋回体により行われることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

20

【請求項 5】

旋回運動は、搬送ノズルの接線に搬送液を供給することによって行われることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 6】

搬送ジェットが、搬送ノズルを通過する際に分割されることを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 7】

搬送ノズルが、スクリーンノズルであるか、またはスリットノズルであることを特徴とする、請求項6記載の方法。

【請求項 8】

液体が、アクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルを含む群からの少なくとも1の有機化合物を含有していることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

30

【請求項 9】

液体が、N-ビニルホルムアミドを含有していることを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 10】

液体が、少なくとも1の重合防止剤を溶解して含有していることを特徴とする、請求項8または9記載の方法。

【請求項 11】

気相が分子酸素を含有していることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項記載の方法。

40

【請求項 12】

容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物が、容器中に存在する液体または混合物の、予め容器から取り出された部分量の一部または全量を含むことを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 13】

容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物が、容器中に存在する液体または混合物の、予め容器から取り出された部分量を含まないことを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項記載の方法。

50

【請求項 14】

容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物を、予め熱交換器に案内しておくことを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

搬送ノズルにより案内される搬送ジェット液および少なくとも 1 の吸引開口部により吸引される液体流からなる、実質的に同一の液体が、容器中に存在する液体 1 リットルあたり、毎分少なくとも 10^{-5} リットルで、インパルス交換室を貫流することを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

搬送ノズルにより案内される搬送ジェット混合物および少なくとも 1 の吸引開口部により吸引される混合物流からなる、実質的に同一の液体が、容器中に存在する、液体と微粒子状の固体とからなる混合物 1 リットルあたり、毎分少なくとも 10^{-5} リットルで、インパルス交換室を貫流することを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 17】

搬送ノズルおよび、搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズルにおいて、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域にジャケットが備えられており、該ジャケットは浸漬管に向かって伸びている吸引開口部または少なくとも 1 の、前記浸漬管のための接続部を有していることを特徴とする、搬送ノズルおよび、搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズル。

20

【請求項 18】

実質的に閉鎖された容器中の、1 の液体と 1 の微粒子状固体とからなる液体または混合物を混合するための請求項 17 に記載のジェットノズルの使用であって、該液体または混合物は液相により占有可能な容器の内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は、気相によって充填されている、請求項 17 に記載のジェットノズルの使用。

【請求項 19】

実質的に閉鎖された容器中に存在する、1 の液体と 1 の微粒子状の固体とからなる液体または混合物に、他の液体または他の混合物を混合する方法であって、該液体または混合物は液相により占有可能な容器の内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は、気相によって充填されおり、ここに他の液体または他の混合物を、容器中の液体または混合物中に存在する、搬送ノズルおよび搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズルの搬送ジェットとして供給することを含む混合方法において、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域は、少なくとも 1 の吸引開口部を有するジャケットを備えており、少なくとも 1 の出口開口部は、搬送ノズルからインパルス交換室へとつながる中心ジェットの下方に存在することを特徴とする、液体または混合物に別の液体または別の混合物を混合する方法。

30

【請求項 20】

容器中に存在する液体が、少なくともモノエチレン性不飽和基を有する化合物を含有し、かつ搬送ジェットとして供給される別の液体が、防止剤溶液を含有しており、該防止剤溶液は、少なくとも 10 質量%のフェノチアジン、5 ~ 10 質量%の p - メトキシフェノールおよび少なくとも 50 質量%の N - メチルピロリドン含有していることを特徴とする、請求項 19 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、実質的に閉鎖された容器中に存在する、1 の液体と 1 の微粒子状の固体とからなる液体または混合物を混合する方法であって、該液体または混合物は、容器の液相によって占有可能な内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、容器の残留する残りの占有可能な内部体積は気相によって充填される混合方法であって、実質的に同一の

50

液体または実質的に同一の混合物を、容器中の液体中または混合物中に存在し、かつ搬送ノズルと、搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室とを有するジェットノズルの搬送ジェットとして供給することを含む方法に関する。

【0002】

実質的に閉鎖された容器中に、液体と微粒子状の固体とからなる液体または混合物を貯蔵することは一般に公知である（たとえば予備的な貯蔵の目的のため）。通常、このような容器はタンクとも呼ばれる。このような容器は通常、完全に閉鎖されることはなく、ふつうはたとえば少なくとも1つの取り出し箇所を有しており、該取り出し箇所を介して、たとえばポンプを用いて、必要に応じて容器中に貯蔵されている内容物を取り出すことができる。相応して容器は通常、少なくとも1の供給箇所を有しており、該供給箇所を介して貯蔵すべき内容物を容器に供給することができる。この場合通常は、遮断部材（たとえばバルブまたは浮き球弁）により、液体もしくは混合物の流入および流出が可能となり、同時に静止状態での密閉性が保証される。同様に、タンク（容器）中の温度、充填レベルおよび圧力を測定するための器具が導入されていてもよい。

10

【0003】

通常、タンク中に貯蔵すべき、液体と微粒子状の固体とからなる液体または混合物は、タンク中の、流体（気体状もしくは液体状の）相が占有することができる内部体積を完全に満たすことはない。むしろ、種々の理由からこの内部体積の分量は、気相によって占有される。液体または混合物の貯蔵を大気圧で行う場合には、実質的に閉鎖された容器は気相側で基本的に（たとえばフレア（またはその他の排ガス浄化システム（たとえばガス洗浄）を案内する排ガスシステムにより）大気へ開放されていてもよい。この場合、開口部の横断面は通常、一方ではできる限り小さく、かつ他方では、容器を充填し、かつ空にする際に著しい圧力の損失を伴うことなく気体が均衡化されるような寸法である。典型的には、このような開口部断面の平均直径は、25 cm以下である（一般に100 m³以上、しばしば10000 m³までの充填体積の場合）。あるいは通常、認容することができない過圧または減圧の場合に、大気圧までであるか、または大気圧で、もしくは大気圧を上回るか、もしくは下回っていてもよい応答圧力まで密閉する放圧用の装置が同様に、関連する貯蔵容器に組み込まれている（たとえば逆弁）。貯蔵タンク中にはしばしば、気相および液相中の規定の高さの充填レベルを連続的に測定するために、少量の測定ガスが計量供給される（容器中の気相の体積に対して通常は1体積%/h以下）。これに関してそのつど必要とされる計量供給圧力の差から、公知の充填内容物の場合、直接に充填レベルが明らかになる。

20

30

【0004】

多くの場合、取り出しおよび/または供給によって時間の経過により可変的なこのような貯蔵タンクの充填内容物を時々、または常に混合してその均一性を高めるか、もしくは保証することが必要である。これは種々の理由から行うことができる。容器の充填内容物が、液体と微粒子状の固体とからなる混合物（たとえば懸濁液）の場合、微粒子状の固体がタンク中での貯蔵の間に、重力の作用下で沈殿し、かつタンクの内容物が時間の経過と共に分離するという危険がしばしば生じる。次いで貯蔵タンクから取り出す際に、場合によってはたとえば所望の混合物が取り出されずに、該混合物中に含有されている液体のみが取り出されることがある。前記の場合の例は、特に水性ポリマー懸濁液である。あるいはまた、液相の比重に応じて、この分散分布中に含まれている微粒子状の固体もまたクリーム状となり、相境界において液状/気体状で富化されうる。このための1つの可能な事例は、ポリマー分散液（水性ポリマー分散液でもある）を形成する。

40

【0005】

タンク（容器）中に液体のみを貯蔵する場合、これは同様に多層であってもよく（たとえばエマルジョン、たとえば水中油型エマルジョンならびに油中水型エマルジョンが挙げられる）、比較的長い貯蔵の際に、中間的な均質化を行わないと分離するが、これは通常望ましくない。

【0006】

50

あるいはまた、化学的に均質な液体は、貯蔵の際に不所望の物理的な不均質性を形成する。これらはたとえば不均一な温度分布により（たとえばタンクの片側に太陽があたることにより）生じる場合がある。その結果、たとえば不所望の結晶形成または貯蔵された液体の望ましくない分解が生じうる。しばしば所望の貯蔵温度を保持する目的のために連続的に貯蔵されている液体の分量が取り出され、有利には間接的な熱交換器により案内され、引き続き貯蔵タンクへ返送される。この場合、貯蔵容器は通常、適切な迅速な混合により、なお貯蔵容器中に存在する液体と、熱交換器により返送される液体との間のできる限り迅速な温度平衡が望まれる。

【 0 0 0 7 】

ラジカル重合性化合物、たとえばアクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸および/またはこれらのエステル（特に $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル）（また該化合物を含有する溶液）を確実に貯蔵するために必要とされるのは、液状のタンク内容物の慎重な温度制御のみではない。むしろ前記の、通常少なくともモノエチレン性不飽和の有機化合物（モノマー）には、思いがけずに開始される不所望のラジカル重合の開始を防止もしくは抑制するために、いわゆる防止剤（ラジカル捕捉剤）を添加する必要がある。このような防止剤は通常、分子酸素（これはそれ自体が防止剤であってもよい）が存在する場合にのみその完全な作用を発揮する。この理由から、このようなモノマーは通常、分子酸素を含有する気体雰囲気下に貯蔵され（たとえばWO 2 0 0 5 / 0 4 9 5 4 3およびUS - A 6 , 9 1 0 , 5 1 1を参照のこと）、かつ液状のモノマー（もしくはその溶液）はその中に溶解している分子酸素が低減しないよう注意しなくてはならない。これはたとえばモノマーが一時的に局所的に晶出し、かつその後再び溶解する場合に開始されうる。その際に生じる、分子酸素の局所的な低減は、同様に相応する混合によって防止することができる。

【 0 0 0 8 】

前記の予防措置にも関わらずタンク内容物の不所望のラジカル重合が生じる場合には、タンク内容物にできる限り短時間で、ラジカル重合をただちに終了させるための薬剤を添加し、かつ該薬剤をできる限り迅速にタンク内容物に分散させることによって防止することができる（たとえばWO 0 0 / 6 4 9 4 7、WO 9 9 / 2 1 8 9 3、WO 9 9 / 2 4 1 6 1、WO 9 9 / 5 9 7 1 7を参照のこと）。この場合にも、できる限り均一で迅速に実施することができる薬剤の添加後の、タンク内容物の混合が必要である。

【 0 0 0 9 】

基本的にタンクの液状内容物は、たとえば底部の近くで適切なガスをタンク中に導入するか、またはジェット導入する（たとえば「シャワーヘッド」により）ことによって混合することができる（図1を参照のこと）。液状のタンク内容物中で下方から上昇する気泡は、液体を連行することによって所望の混合をもたらす。すべての（基本的に混合作用は下から上に向かって増大する）液状の容器内容物は、このことによって液体レベルの高さとは無関係に、広い空間の流れによって捉えられ、良好に混合される。しかしこのような方法の欠点は、（大工業的な規模でタンク内容物を混合するために比較的大きな気体体積流が必要である）、混合の間に常に適切な混合ガスの要求が存在することである。これはさらに、再び常にタンクから取り出さなくてはならない。混合すべき液状のタンク内容物をバブリングする際に、さらに通常は、タンク内に存在する液体により飽和され、この負荷に基づいて（たとえば貯蔵された有機液体の場合）しばしば容易な方法で環境へ放出することはできない。従って、むしろ多くの場合は、比較的高価な排ガス処理（たとえば燃焼（タンクを充填する際に必然的に逃げるガスをこの場合、有利にはフレア中で燃焼する）または洗浄）が必要である。原則として、タンクから取り出される混合ガスは液状の内容物をバブリングするために再びタンクに返送されてもよい。しかしこのためには、必然的に、排ガスを容器の底部の圧力に圧縮する別の循環ガス圧縮装置が必要である。このような圧縮装置は高価であるのみでなく、高いメンテナンスコストならびに著しいエネルギー需要量の原因となる。

【 0 0 1 0 】

10

20

30

40

50

あるいはタンク内容物は、攪拌機により混合してもよい。しかしこのためには、別々の原動力源ならびに容器壁を通して案内される駆動軸が必要である。しかし容器壁により案内される回転部材の封止は、一般にとりわけ困難である。その他に、タンクの充填容積が大きい場合（大工業的な充填容積は、貯蔵タンクに関しては一般に $100\text{ m}^3 \sim 1000\text{ m}^3$ 、しばしば $200 \sim 1000\text{ m}^3$ または $300 \sim 800\text{ m}^3$ 、特に 500 m^3 である）であり、このような攪拌装置を製造することはすでに比較的高価である。

【0011】

この背景に基づいて、液状のタンク内容物を混合するために、タンクからの取り出しのために備えられているポンプにより、タンク（容器）中に貯蔵されている、液体と微粒子状の固体とからなる液体または混合物の分量を取り出し、かつ、タンクの底部付近に存在し、かつ上方を向いた搬送ノズル（最も簡単な場合には、流れの方向に向かって先が細くなる断面を有する流路であり、ここでその中を流れる液体の圧力エネルギーは失われずに付加的な運動エネルギーに変換され、かつ液体流はこのことによって促進される）を、（搬送用液体）液状のジェット（搬送ジェット）としてタンクに返送することが有利であることが判明した。

10

【0012】

この場合、上に向いている液状のジェットは、自由噴流の法則に従って、その経路に沿ってタンク中に存在する液体により吸引され、かつ液状の媒体が混合される。

【0013】

あるいは、または付加的に混合の目的のために、液体または混合物による容器の充填（後充填あるいはまた最初の充填）を、液体または混合物が前記の搬送ノズルによって供給されるように行うことができる。

20

【0014】

しかしこのような混合方法の欠点は、自由噴流の混合作用が、その周囲の比較的限定された空間を補足するのみであるため、適切な混合作用は通常、完全に満足されることがない（図2）。

【0015】

もう1つの欠点は、液状のジェット（特にタンク中の充填レベルが低下する場合）はその比較的高い平均インパルス密度（運動量密度もしくは速度）に基づいてタンク内に存在する液相は比較的容易に排出され（液相と気相との間の相界面の破壊）、かつこれより場合により強力な液滴の形成（噴霧形成）が気相中で生じる。これは特に、タンク内容物が有機液体（たとえばアクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸のエステルまたはその他の有機モノマー）を含み、その気相が分子酸素の存在下で爆発性でありうる場合に不利である（たとえばDE-A 102004034515を参照のこと）。一方では微分散した液滴が気相中でその有機材料の含有率を高め、このことによって場合により元々は点火性ではない気相が点火性となり、かつ形成される液滴が飛散している間に気相による摩擦条件によって規則的にその表面で帯電する。その結果発生する火花放電によって点火が惹起されうる。しかしまた、液滴が水性ポリマー分散液の液滴である場合、これらはたとえばその途中で気相により不所望な方法で不可逆的に被膜を形成し、かつポリマー分散液を後に使用する際に妨げとなる。

30

40

【0016】

タンク内容物が、液体中の微粒子状の固体のスラリーである場合、相の界面を破壊するジェットにより容器の内壁に衝突する固体が場合により壁の上に付着し、このことによって容器中に貯蔵されているスラリーが除去される。

【0017】

あるいはまた、その他の液体の場合、前記の通りに調整される噴霧形成は特に、小さい噴霧滴が高い蒸気圧を有する点において欠点を有する。このことにより不所望の蒸気冷却が生じ、これはタンク内容物の温度の一定性を損なう。

【0018】

混合を強力にするために、本願の図3に記載の従来技術（Chemie-Ing. Techn. 42. Jah

50

rg. 1970, 第474～479頁を参照のこと)では、搬送ノズル(1)の後方に、(入口および出口において開放された)混合室(2)が配置されている(数字は常に本願の図面を参照するものである)。このことによりタンク室中に存在する液体は、自由噴流の場合のように噴流経路に沿って吸引されることはなく、一連のインパルスにより搬送される量は入口(もしくは吸引開口部)(3)を通過して、混合室の入口横断面へ入る(以下では簡略化して、インパルス交換室またはインパルス交換管と呼ぶが、ただし断面は必ずしも円形である必要はなく、管型の実施態様は適用技術的に有利である)。搬送ノズルおよび混合室のこの配置(たとえば比較的大きな断面を有する短い管として搬送ノズルの後方に接続されている)は実質的にジェットノズルと呼ぶべきである。この場合、搬送ジェットは比較的高い速度で、タンク体積と比較して比較的小さいインパルス交換室(しばしばインパルス交換室の体積は、タンク内部体積のわずか約0.0001%～1%である)へ入り、かつその際にタンク内に存在する液体の循環量を吸引する。このような適切なジェットノズルの製造業者はたとえばG E A W i e g a n d G m b H (D - 7 6 2 7 5 E t t l i n g e n) である。

10

【0019】

インパルス交換管から排出される混合物は、搬送ジェットと比較してすでに明らかにその要素のインパルスが低減しており(平均インパルス密度の低減)、このことは、前記の液滴の形成(噴霧の形成)を伴う排出の可能性を低減する(これは比較的低い相界面のレベルで、および平均排出インパルス密度の低下と共に初めて現れる、図4を参照のこと)。下方から作用する吸引と一緒に、インパルス交換管からの上向きの排出流は、図5に記載されているような、連続的なフィールド線を有する、空間的に大きな円形の流れ領域を形成し、これは上斜め向きの方角で、かつタンク中で有利にはわずかに高い位置に設置されたジェットノズル(たとえばAcrylate Esters, A Summary Of Safety And Handling, 第3版、2002年、compiled by Atofina, BASF, Celanese, Dow und Rohm & Haasを参照のこと)が、搬送ノズルと比較して改善された(特に完全な)混合を条件付けるが、しかしこれはなお改善の余地がある。さらに(相界面の)充填レベルが吸引レベルよりも低下した場合、搬送ジェットはここからも妨げられることなく、インパルス交換管を通過して排出され、かつ噴霧されて、すでに記載した危険を有する微細な液滴となる(図6)。従って通常、搬送ジェットの液体は、ジェットノズルへ該液体が入る前に、通常はバルブを通過して流れるが、該バルブはタンク中の規定の充填レベルを下回る際に閉鎖し、かつ液体の貫流を防止する。

20

30

【0020】

この従来技術を鑑みて、液状のタンク充填物の混合を改善する方法であって、前記の全ての問題の事例に適用可能であり、かつ特に迅速な混合を可能にする方法を提供するという課題が存在していた。

【0021】

これに応じて、実質的に閉鎖された容器中に存在する、1の液体と1の微粒子状固体とから成る液体または混合物を混合する方法であって、該液体または混合物は液相により占有可能な容器の内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は気相によって充填され、その際、実質的に同一の液体または実質的に同一の混合物を、容器中の液体または混合物中に存在する、搬送ノズルおよび搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズルの搬送ジェットとして供給することを含む混合方法において、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域が、少なくとも1の吸引開口部を有するジャケットを備えており、搬送ノズルからインパルス交換室へと案内される中心ジェットの下方向(下方とはここでは中心ジェットから出発して容器もしくはタンク底部の方角で、ということの意味する)に少なくとも1の出口開口部が存在することを特徴とする混合方法を提供する。

40

【0022】

本発明によれば有利には、本発明による方法は、液体または混合物の分量を容器から取り出し、かつ取り出された分量の少なくとも1部を、本発明により使用すべきジェッ

50

トノズルの搬送ジェットの成分として返送することを含むようにして、容易な方法で実施することができる。

【0023】

本発明によれば有利には、液体または混合物の分量を容器から取り出し、かつ取り出された分量の少なくとも1部を、本発明により使用すべきジェットノズルの搬送ジェットの成分として返送することを含むようにして、本発明による方法を容易な方法で実施することができる。基本的に本発明により使用されるジェットノズルの搬送ジェットはもっぱら、本発明による方法では、予め容器から取り出された、容器中に存在する液体または混合物の分量の少なくとも一部（または全量）であってもよい。

【0024】

必要に応じて場合により取り出された分量の搬送ジェットとして返送される一部を、別の使用目的に供給することができる。

【0025】

あるいはまた当然のことながら、本発明による方法は容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物が、容器から予め取り出された液体または混合物を含むことなく実施することもできる。これはたとえば、容器に後充填するために供給される液体または混合物を搬送ジェットとして容器の吸引装置へ供給することによって可能である。あるいは当然のことながら、吸引装置の搬送ジェットは、本発明による方法ではまた、容器への後充填の目的のために供給される液体または混合物、および容器から予め取り出される液体または混合物であってもよい。

【0026】

本発明によれば搬送ジェットをもたらすポンプは、容器中に貯蔵されている液体/混合物を取り出すために使用されるポンプと同一であってもよい。

【0027】

(メタ)アクリルモノマーを含有する貯蔵された液体（またはその他の液状の貯蔵された化学薬品）の場合、このような搬送ポンプとしてたとえばWO2004/003389において推奨されている、二重の滑りリングパッキングを有する搬送ポンプが考えられる。

【0028】

この代替的な搬送ポンプとして、たとえばUS-A5,727,792、US-A4,168,936、EP-A1092874ならびにUS-A4,865,333に記載されているポンプが考えられる。

【0029】

本発明により有利であるのは図7に示されているように、少なくとも1の吸引開口部が少なくとも1の、ジャケットから容器の底部へと伸びている浸漬管として構成されており、かつこのことにより容器底部の付近に存在していることである（これは特に下からの吸引に基づいて迅速な混合を条件付ける）。

【0030】

一般に浸漬管は、その貫流ができる限りわずかな圧力損失を条件付けるように構成されている。基本的に少なくとも1の吸引開口部は浸漬管の長さ亘ってその壁中に分散して配置された孔および/またはスリットとして実施されていてもよい。浸漬管はその底部付近に存在する端部において、たとえばフックのように上向きに曲がっており、吸引開口部は容器の底の方を向いているのではなく、容器の天井（フタ）に向いていてもよい。あるいはまたこの湾曲は、ゴルフクラブの場合のように実施されており、かつ出口開口部と共に容器の底部に対して平行に伸びていてもよい。さらに浸漬管は吸引開口部と一緒に、容器の底部に存在する、上に向かって開放されたポット中に突出していてもよい。浸漬管の吸引開口部およびインパルス交換室（管）からの出口は、空間的に相互に（たとえば相互に最大の距離において）無関係に配置されていてもよい（その空間的な位置では必ずしも相互に関連していなくてもよい）。

【0031】

本発明によるジェットノズルの変法によれば、液状の容器内容物の液面が比較的低い場合でも依然として吸引される。

【0032】

このことはさらに、搬送ノズルから排出される搬送ジェットの速度を著しく低下させる。図4に記載されているような比較可能な流れ状態は著しい噴霧形成なしに現れる。特に本発明による浸漬管の変法により、本発明による方法の混合は、貯蔵容器中で充填レベルが極端に低下する場合でさえ、実質的にほとんど損なわれることがない。このことは、搬送ポンプが短時間遮断される場合に常に問題となる。この場合、浸漬管は搬送ノズルに対してもはや、液体と微粒子状の固体とからなる貯蔵された液体または貯蔵された混合物により充填されず、ガスによって充填される(図8を参照のこと)。

10

【0033】

従ってこの場合、そのノズルの接続部が高い乱流により液体流を生じる搬送ノズルが有利である。というのも、乱流の高まりと共に排出される搬送ジェットは、再び運転が開始された後で直接、浸漬管中の液体もしくは混合物の液面を、必要とされる程度に引き上げ、かつ本発明による方法を継続することができるために、高い吸引力を条件付けるからである(乱流の高まりと共に排出さえる搬送ジェットは、吸引室からの気体を特に効果的に連行する。というのも、気相と液相との間の接触面積が高まるからである)。

【0034】

上昇しない場合には、搬送ジェットはその他に再び運転が開始する際に、すでに記載された不利な作用により容器壁に対して抑制されることなく噴射される。付加的な、前記の意味で本発明によれば有利な、搬送ノズルからの出口の後方での搬送ジェットの拡大の改善は、搬送ジェットが搬送ノズルを通過する前に、わずかな旋回運動を特徴とする場合に達成される。これはたとえば、搬送ノズルの直前に、適切な旋回体(4)が組み込まれていることによって可能である(図9を参照のこと)。このようなものとして、本発明によれば有利にはたとえば、"Verfahrenstechnik"、15(1981年)、第10号、第739頁の図3に示されているような、羽根輪が考えられる。しかし液体ジェットに与える回転が強すぎる(つまり乱流による搬送ジェットの旋回が強すぎる)旋回体(羽根輪)を使用すると、吸収特性の低下が生じる場合もある。原則として、この旋回は、接線で搬送液体供給により搬送ノズル中へと発生させることもできる。

20

【0035】

搬送ジェットの旋回に代えて、および/またはこれに加えて、これはたとえば、搬送ジェットの出口横断面が、多数の出口開口部を有する(搬送ノズルの横断面が、搬送ジェット分散装置を備えている)ことによって(複数の個別のジェットに分割して)分散させることができる。最も簡単な方法ではたとえば"Mixing shocks and their influence on the design of liquid-gas ejectors"、J. H. Witte, Proefschrift, Technische Hogeschool, Delft(1962年12月)、第14頁の図2に示されているように、搬送ノズルの出口横断面に、スクリーン(板)が組み込まれており、これが多数の流出開口部(最も簡単な場合にはリング状)を有していることによって実現することができる。あるいはまた穿孔(この場合、スクリーンノズルまたは多孔式ノズルを意味する)の代わりに、スリットノズル(たとえば同心円状のリングギャップ)も考えられる。

30

40

【0036】

貯蔵されている液状の媒体の不存在下で、搬送ノズルの最も狭い横断面の重心を通過して排出される(流れ出る)(およびインパルス交換室中に案内される)ジェットを、この明細書では、搬送ノズルからインパルス交換室へと案内される中心ジェットと呼ぶ(図12の(5)を参照のこと)。

【0037】

本発明により使用すべきジェットノズルの具体的な混合問題のための設計は、従来技術において慣用されているジェットノズルに示されている関係に基づいて、ならびにここでなされている記載に基づいて行うことができる(たとえばDE-A2404289、DE-A1557018、Chemie-Ing.-Tech. 61(1989)第11号、第908~909頁、C

50

hemie-Ing.-Techn. 47、1975年、第5号、第209頁およびChemie-Ing.-Techn. MS 201/75を参照のこと）。製造材料として、貯蔵された液体/混合物の特性に適合させて、特殊鋼もプラスチック（たとえばEP-A 2 458 44で推奨されているような繊維強化プラスチック材料）も考えられる。貯蔵内容物がアクリル酸、メタクリル酸、これらのエステルであるか、またはこれらの溶液である場合、ジェットノズルのための原材料として、特にDIN材料番号1.4541および1.4547の特殊鋼が推奨される。

【0038】

原則としてインパルス交換室およびジェットノズルは、複数の（有利には3つの（完全に十分な集中化が可能となる）ブリッジであって、そのうちのそのつど2つのブリッジが、120°の角度を含む）ブリッジによって相互に結合されていてもよい。しかしまたこれらは相互にネジ止めされていてもよい。この場合、最も簡単な事例では、ジャケット中の容器底部に向かって設置されたスリットもしくは少なくとも1の、継ぎ目のないようにジャケットにつながっている浸漬管中で、周囲の液体の吸引を行う。

10

【0039】

基本的に本発明による方法のためには、本発明によるジェットノズルを本発明により使用するだけで十分である。本発明により有利には、これは貯蔵容器中でわずかに高い位置に設置されている（インパルス交換室からの出口は、有利には貯蔵容器の最大充填高さの10~30%、有利には15~25%の高さに存在し、細長い容器中では、ジェットノズルの位置を高くすることが有利である）。通常、本発明により使用されるジェットノズルは、貯蔵容器の中央部に存在するのではなく、壁面近くに存在する。容器の底部に対する水平面と、搬送ノズルから排出される液体の（想定されている）中心ジェットとの間の角度は、広い範囲で変化することができ、かつたとえば-90°~+90°の値であってもよく、かつたとえば45°であってもよい。細長いタンクでは、これよりも大きな角度が、および平坦なタンクではこれよりも小さな角度が有利である。当然のことながら、同一の容器中でも、複数の本発明によるジェットノズルが同時に本発明により運転されてもよい。この場合、適用技術的に有利には、同じ大きさのジェットノズルを使用する。この場合、ジェットノズルは原則としてタンク中で相互に任意の箇所に配置されていてもよい。容器の底部に対する垂直面と、搬送ノズルから排出される液体の（想定される）中心ジェットとの間の角度もまた、種々の値をとることができる。さらに、そのつどのジェットノズルのそのつどのインパルス交換室からのそのつどの出口は、貯蔵タンク中の異なった高さ存在していてもよい。しかしこの場合、適用技術的に有利には、水平面に対する前記の角度ならびにそのつどの出口高さは、実質的に同一に調整されている。

20

30

【0040】

この場合、本発明により有利であるのは（そのつど容器の壁面近くに配置されて）たとえば2つのジェットノズルが相互に対向して配置されているか、または3つのジェットノズルが同じ側の三角の角に存在しているか、または4つのジェットノズルが、四角の角に存在している。

【0041】

本発明によれば、ジェットノズルにおいて、複数の搬送ノズルが共通のインパルス交換室と統合される（組み合わせられる）ことも可能であり、この場合、その入口開口部の横断面は、その個別的な適用の際に、そのつどの搬送ノズルのために必要とされる横断面の合計に相応すべきである。

40

【0042】

本発明による方法を少なくとも1のジェットノズルによって実施する際にその搬送ジェットに加えてジェットノズルの周囲から搬送ノズル/インパルス交換管の移行部のジャケット（ひいてはこの移行部）へ、時間単位毎に吸引される液体量は、時間単位あたりに搬送ノズルへポンプ輸送される搬送液の数倍である（通常は1もしくは2~10倍（部分的には100倍）、しばしば4倍~8倍）。

【0043】

インパルス交換室から排出される質量流は、本発明による方法の場合、通常、 $10^3 \sim$

50

10^5 N/m^2 、有利には $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ のインパルス密度を有する。これとは異なって、搬送ジェットのアverageインパルス密度は、本発明による方法では一般に $2.5 \times 10^4 \sim 10^7 \text{ N/m}^2$ 、しばしば $10^5 \sim 5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ である。

【0044】

その他には、（入口および出口において開放されている）インパルス交換室の体積は、容器の体積と比較して、本発明による方法の場合には極めて小さい。通常、インパルス交換室の体積は、容器の最大液体充填内容物の数百部～数十万部もしくは数百万部である。

【0045】

基本的に本発明により使用すべきジェットノズルのインパルス交換室は、種々の形状で構成されていてよく、その際、この形は有利には搬送ノズルの形状に合わせる。

10

【0046】

インパルス交換室は通常、流れ方向で一定した横断面を示し、この横断面は、円形であっても、角形であってもよいし（たとえば三角形、方形または長方形）、あるいは楕円形等であってもよい。あるいはまたインパルス交換室は基本的に流れの方向に向かって拡大する横断面を有していてもよい。一般にインパルス交換室（混合室）として、円筒形の管および/または円すい形の部材を使用する。

【0047】

インパルス交換室の入口開口部の平均直径は通常、搬送ノズルの平均直径の2～20倍、有利には4～10倍であり、かつインパルス交換室の長さは一般に、その水力直径の3～30倍、有利には3～10倍である。

20

【0048】

この場合、平均直径とは、インパルス交換室のノズルもしくは入口開口部の該当する横断面（これは多角形であっても楕円形であってもよい）と同一の平面を有する円の直径であると理解されるが、両者は必ずしも円形である必要はない。

【0049】

インパルス交換室が円筒形の管として構成されている場合、その長さは通常、この場合、同時にその水力直径であるその直径の3～30倍、有利には3～10倍である。

【0050】

インパルス交換室が、円形の横断面を有していないか、またはその長さにわたって一定した横断面を有していない場合には、その長さは通常、その水力直径の3～30倍、有利には3～10倍である。この場合、水力直径とは、該当するインパルス交換室と同様の使用量と同様の長さで、同じ圧力損失を示す円筒形の管の直径であると理解される。

30

【0051】

少なくとも1の吸引開口部は、本発明による方法ではジャケット中の搬送ジェットの方向で、搬送ノズルの最も狭い横断面の前方にも後方にも存在していてよい。

【0052】

搬送ノズルから排出される際の搬送液体の速度は通常、 $5 \sim 100 \text{ m/s}$ 、有利には $10 \sim 70$ もしくは 30 m/s である。

【0053】

搬送ノズルから排出される搬送ジェットの、インパルス交換室への入口において、本発明による方法では、少なくとも1の吸引開口部を介して容器中に貯蔵された液状媒体を、周囲から吸引する。この吸引された「第二の」液体流は、インパルス交換室への入口で加速される。同時に両方の液体流が、インパルス交換室へのその入口の後方で、インパルス交換下に強力に混合される。インパルス交換室中のインパルス交換によって、および動力的エネルギーから圧力エネルギーへの変換によって、インパルス交換室を通過する際に、搬送ジェットのインパルス密度の低下が生じる。

40

【0054】

搬送ノズルとインパルス交換室との間の「吸引領域」のジャケットにおける、少なくとも1の吸引開口部の平均直径は通常、インパルス交換室への入口の横断面（入口横断面）の平均直径の1～10倍、有利には2～5倍であり、かつ特に有利には2～3倍である。

50

【 0 0 5 5 】

前記の吸引開口部が、図 7 に示されているように、少なくとも 1 の、ジャケットから容器の底部へ向かって伸びている浸漬管として構成されている場合、浸漬管の吸引開口部からジャケットへ伸びる浸漬管の入口まで測定される直接の距離は、広い範囲で異なって構成されていてもよい。

【 0 0 5 6 】

当然のことながら、浸漬管の横断面は原則として任意である、つまり円形であっても、楕円形であっても、または四角形であってもよい。通常、浸漬管の横断面は、本発明による方法の場合、その長さによって一定している。円形の横断面を有する浸漬管が本発明によれば有利である。

10

【 0 0 5 7 】

浸漬管は継ぎ目のないようにジャケットと溶接されているか、またはジャケットにネジ止めされているか、またはジャケット中に存在する、対応する接続部によって（たとえば接続用ソケットを備えたフランジによって）接続されていてもよい。

【 0 0 5 8 】

本発明によれば、その適用において容器の全体積に関して容器中の気相の体積割合とはほぼ無関係であることが本発明による方法にとって有利である。たとえば本発明による方法の場合、容器中の気相の体積は、容器の体積の少なくとも 5 体積%であるか、または少なくとも 10 体積%であるか、または少なくとも 20 体積%であるか、または少なくとも 25 体積%であるか、または少なくとも 30 体積%であるか、または少なくとも 35 体積%であるか、または少なくとも 40 体積%であってよい。

20

【 0 0 5 9 】

さらに本発明によれば、本発明による方法を使用する際に、貯蔵容器の液状内容物 1 リットルあたり、毎分少なくとも約 10^{-5} リットルもしくは少なくとも 10^{-2} リットルの液体（搬送ノズルにより案内される搬送ジェット液と、少なくとも 1 の吸引開口部によって吸引される「第二の液体流」からなる）が、インパルス交換室を通過して流れる場合に有利である。

【 0 0 6 0 】

容器自体は、有利には円筒形（たとえば円形、または方形、または長方形の横断面を有する）構造を有しており、これは上に向かって円すい形の覆いによって、または半球形もしくはドーム型の覆いによって閉鎖されている。

30

【 0 0 6 1 】

本発明による方法は、この明細書の冒頭に記載した、液体と微粒子状の固体とからなる全ての液体もしくは混合物の特に有利な貯蔵のために特に適切である。この場合、これらは通常、液体の蒸気によって飽和状態の気体によって過負荷状態になっている（つまり気相は通常、気化した液体のみからなるわけではない）。

【 0 0 6 2 】

このような気体としてたとえば不活性ガス、たとえば N_2 、希ガス、たとえば Ar および / または CO_2 が考えられる。

【 0 0 6 3 】

あるいはまた当然のことながら、このような気体は空気、または分子酸素と不活性ガスとからなるその他の混合物であってもよい。タンク中の絶対圧は、たとえば大気圧から 50 パールまでであってもよく、タンク中の温度はたとえば 0 （またはそれ以下）から 100 （またはそれ以上）であってもよい。

40

【 0 0 6 4 】

ただし前記の両方のパラメータは本発明による方法では限定されるものではない。

【 0 0 6 5 】

本発明による方法は、貯蔵されている液体が、少なくともモノエチレン性の不飽和有機化合物（たとえば N - ビニルホルムアミド、酢酸ビニル、マレイン酸のエステル、スチレン、および / または N - 置換されたアクリルアミド）であるか、または少なくとも 1 のこ

50

のようなモノエチレン性不飽和有機化合物を含有する溶液であり、特にこれらが不所望のラジカル重合を防止する目的で重合防止剤が添加されている場合に特に有利である。

【0066】

そのような少なくともモノエチレン性の不飽和有機化合物の別の例として、アクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸ならびにアクリル酸および/またはメタクリル酸と一価もしくは多価のアルコールとのエステルが挙げられる。これらのエステルには特に、そのアルコールが、1～20個の炭素原子を有するか、または1～12個の炭素原子を有するか、または1～8個の炭素原子を有するものが挙げられる。このようなエステルの代表例として、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソ-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシル-アクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、およびt-ブチルメタクリレートが挙げられる。ラジカル重合の防止剤として、前記のモノマーおよび有機溶剤または水中のこれらの溶液に関して、たとえばヒドロキノンのモノメチルエーテル(MEHQ)、ヒドロキノン、フェノール(たとえば2,4-ジメチル-6,6-ブチルフェノール)、キノン、ブチルピロカテキン、フェノチアジン、ジフェニルアミン、p-フェニレンジアミン、ニトロキシラジカルおよび/またはニトロソ化合物、たとえばニトロフェノールが考えられる(ならびにWO00/64947に挙げられている全ての重合防止剤)。モノマー含有率に対して、貯蔵の目的で添加される重合防止剤の量は、0.5～1000質量ppm(しばしば1～600質量ppmまたは2～500質量ppm)であってよい。

10

20

【0067】

氷酢酸、つまり純粋な酢酸(アクリル酸含有率99.5質量%以上)の場合、通常、 200 ± 20 質量ppmのMEHQが貯蔵防止剤として添加されている(推奨貯蔵温度は15～25)。n-ブチルアクリレート(n-ブチルアクリレート含有率99.5質量%以上)およびその他の前記の(メタ)アクリルエステルの場合、通常、 15 ± 5 質量ppmのMEHQが、貯蔵安定剤として添加されている(推奨貯蔵温度は20～35)。MEHQもまた、その他の前記の(メタ)アクリルモノマーおよびこれらの溶液のために有利な貯蔵安定剤である。

【0068】

すでに記載したように、前記の重合防止剤(特にMEHQ)は、通常、分子酸素の存在のみによってその防止作用を展開する。

30

【0069】

ただし、特に(メタ)アクリルモノマーは、分子酸素によって爆発性の混合物を形成する可能性がある。

【0070】

従来は、貯蔵タンク中での噴霧(噴霧形成)の場合にも、相応する爆発を排除するために、安全技術的に高度に利用可能であった液体レベル制御により、このような噴霧形成を防止するか、またはWO2005/049543がUS-A6,910,511との関係の文脈で推奨しているように、貯蔵タンク中の気相の酸素含有率を相応して限定しなければならなかった。

40

【0071】

これに対して、容器中で液体レベルが比較的低い場合にも噴霧形成を回避することができる本発明による方法の適用によって、タンク中に貯蔵されている液体によって飽和されている空気を含むタンク内容物の比較的簡単に信頼性のあるブランケットイングが可能となる。しかし貯蔵されるアクリル酸が、プロパンの存在下でのプロピレンの不均一系触媒反応による部分的な気相酸化によって、またはプロパン自体の不均一系触媒反応による部分的な気相酸化によって生じたアクリル酸である場合、貯蔵すべき粗製アクリル酸は、生成物混合物から分離した後で通常、プロパンによって飽和された形で生じる。この場合、気体雰囲気はさらに燃焼性のプロパンを含有する。より安全な貯蔵のためにはこの場

50

合、W O 2 0 0 5 / 0 4 9 5 4 3 によるリーン空気下での貯蔵によって気相中の酸素限界濃度を下回ることが推奨される。

【 0 0 7 2 】

基本的に、本発明による方法において貯蔵容器中の充填レベルが低減するにつれて、搬送ジェットを形成するための返送率は低減することができる。

【 0 0 7 3 】

このことによって、本特許出願は特に、以下の本発明による実施態様を包含する：

1 . 実質的に閉鎖された容器中に存在する、1の液体と1の微粒子状固体とから成る液体または混合物を混合する方法であって、該液体または混合物は液相により占有可能な容器の内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は気相によって充填され、ここへ実質的に同一の液体または実質的に同一の混合物を、容器中の液体または混合物中に存在する、搬送ノズルおよび搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズルの搬送ジェットとして供給することを含む方法において、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域が、少なくとも1の吸引開口部を有するジャケットを備えており、少なくとも1の出口開口部が、ジェットノズルからインパルス交換室へと案内される中心のジェットの下方に存在することを特徴とする方法。

10

【 0 0 7 4 】

2 . 少なくとも1の吸引開口部が、少なくとも1の、ジャケットから容器底部に向かって伸びている浸漬管を形成していることを特徴とする、実施態様1に記載の方法。

20

【 0 0 7 5 】

3 . 搬送ジェットが、搬送ノズルを通過する前に、旋回運動することを特徴とする、実施態様1または2に記載の方法。

【 0 0 7 6 】

4 . 旋回運動が、搬送ノズルの前に設置された旋回体によって引き起こされることを特徴とする、実施態様1から3までのいずれか1に記載の方法。

【 0 0 7 7 】

5 . 旋回運動が、搬送ノズルの接線に搬送液を供給することによって生じることを特徴とする、実施態様1から3までのいずれか1に記載の方法。

【 0 0 7 8 】

6 . 搬送ジェットが、搬送ノズルを通過する際に分散されることを特徴とする、実施態様1から5までのいずれか1に記載の方法。

30

【 0 0 7 9 】

7 . 搬送ノズルが、スクリーンノズルであるか、またはスリットノズルであることを特徴とする、実施態様6に記載の方法。

【 0 0 8 0 】

8 . 液体が、アクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸のエステルおよびメタクリル酸のエステルを含む群からの少なくとも1の有機化合物を含有することを特徴とする、実施態様1から7までのいずれか1に記載の方法。

【 0 0 8 1 】

9 . 液体が、N - ビニルホルムアミドを含有することを特徴とする、実施態様1から7までのいずれか1に記載の方法。

40

【 0 0 8 2 】

10 . 液体が、少なくとも1の重合防止剤を溶解して含有していることを特徴とする、実施態様8または9記載の方法。

【 0 0 8 3 】

11 . 気相が、分子酸素を含有することを特徴とする、実施態様1から10までのいずれか1に記載の方法。

【 0 0 8 4 】

12 . 容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物が、容器中に存在する

50

液体または混合物の、予め容器から取り出された部分量の一部または全量であることを特徴とする、実施態様 1 から 11 までのいずれか 1 に記載の方法。

【0085】

13. 容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物が、容器中に存在する液体または混合物の、予め容器から取り出された部分量を含まないことを特徴とする、実施態様 1 から 11 までのいずれか 1 に記載の方法。

【0086】

14. 容器中に搬送ジェットとして供給される液体または混合物が、予め熱交換器に案内されていることを特徴とする、実施態様 1 から 13 までのいずれか 1 に記載の方法。

【0087】

15. 搬送ノズルにより案内される搬送ジェット液および少なくとも 1 の吸引開口部により吸引される液体流からなる、実質的に同一の液体が、容器中に存在する液体 1 リットルあたり、毎分少なくとも 10^{-5} リットルで、インパルス交換室を貫流することを特徴とする、実施態様 1 から 14 までのいずれか 1 に記載の方法。

【0088】

16. 搬送ノズルにより案内される搬送ジェット混合物および少なくとも 1 の吸引開口部により吸引される液体流からなる、実質的に同一の混合物が、容器中に存在する、液体と微粒子状の固体とからなる混合物 1 リットルあたり、毎分少なくとも 10^{-5} リットルで、インパルス交換室を貫流することを特徴とする、実施態様 1 から 14 までのいずれか 1 に記載の方法。

【0089】

17. 搬送ノズルおよび搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズルにおいて、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域がジャケットを備えており、これは少なくとも 1 の、浸漬管に向かって伸びる吸引開口部、または少なくとも 1 の、このような浸漬管のための接続部を有することを特徴とする、搬送ノズルおよび搬送ノズルの出口が向いているインパルス交換室を有するジェットノズル。

【0090】

18. 実質的に閉鎖された容器中の、1 の液体と 1 の微粒子状固体とからなる液体または混合物を混合するための実施態様 17 に記載のジェットノズルの使用であって、該液体または混合物は液相により占有可能な容器の内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は、気相によって充填される、ジェットノズルの使用。

【0091】

あるいはまた、本発明による方法は、ほぼ閉鎖された容器中に存在する、1 の液体と 1 の微粒子状の固体とからなる液体または混合物を、他の液体または他の混合物と混合する方法において、該液体または混合物は液相が占有可能な容器の内部体積を部分的に充填するのみであり、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は、気相によって充填されており（かつこれは容器中の規定の充填レベルとは無関係である）、他の液体または他の混合物はできる限り迅速に混合される方法のためにも適切である。

【0092】

この場合、最も簡単な方法では、本発明により搬送ジェットとして供給される液体または混合物がもっぱら、混合すべき他の液体または他の混合物であるように実施することができる。他の液体または他の混合物の供給を行った後に、容器中の均一な混合物の形成をさらに促進するために、適用技術的には、たとえば容器取り出しのために利用可能なポンプによって、容器中に存在する液体または混合物の全量の部分量を取り出し、かつ取り出された部分量の少なくとも一部（場合によりこれは熱交換器を案内された後で）を、搬送ジェットとして、容器中の液体または混合物中に存在する、本発明により使用すべき本発明によるジェットノズルの搬送ジェットとして、容器に返送することが有利である。

【0093】

あるいは、まず他の液体または他の混合物と、容器から予め取り出された、該容器中に

10

20

30

40

50

含有されていた液体または混合物の分量とからなる混合物を、本発明により使用すべき本発明によるジェットノズルの搬送ジェットとして適用して実施することもできる。こうして行われた、供給すべき他の液体または他の混合物の全量を供給した後で、容器中での均質な混合物の形成をさらに促進するために、同様に、たとえば容器から取り出すために利用することができるポンプによって、容器中に存在する液体または混合物の全量の分量を取り出し、かつ取り出された分量の少なくとも一部を（場合によりこれを熱交換器に案内した後で）、容器中の液体または混合物中に存在する、本発明により使用すべき本発明によるジェットノズルの搬送ジェットとして、容器に返送することが適用技術的に有利である。

【0094】

場合により、別の液体または別の混合物の供給された全量の供給を行った後で、容器中での均質な混合物の形成は、予め容器から取り出すことなく、実質的に同一の液体または混合物の搬送ジェットとして供給することによってさらに促進することができる。

【0095】

容器中に存在する液体、または容器中に存在する混合物の液体が、少なくとも1の、少なくともモノエチレン性不飽和基を有する化合物（たとえばアクロレイン、メタクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸のエステルおよび/またはメタクリル酸のエステル）を含有するものである場合（通常、添加された重合防止剤により安定された形で）、これは種々の理由から、不所望のラジカル重合につながりうる。このような不所望のラジカル重合が、広範囲で発生することをできる限り迅速に防止するために、従来技術ではできる限り濃縮されたラジカル重合防止剤の溶液をできる限り早く混合することが推奨されている（WO00/64947、WO99/21893、WO99/24161、WO99/59717を参照のこと）。

【0096】

このような溶液はたとえば、前記の本発明により混合される液体であってもよい。特にこれは、「ショート・ストップ・ソリューション(short stop solution)」である場合には、少なくとも10質量%のフェノチアジン、5～10質量%のp-メトキシフェノールおよび少なくとも50質量%のN-メチルピロリドンを含む防止剤溶液である。あるいは、前記のWO文献において推奨されているその他の全ての「ショート・ストップ・ソリューション」が考えられる。

【0097】

このことによって、本特許出願はさらに、以下の本発明による実施態様を包含する：

19. 実質的に閉鎖された容器中に存在する、1の液体と1の微粒子状の固体とからなる液体または混合物を、他の液体または他の混合物と混合する方法であって、該液体または混合物は、液相により占有可能な容器の内部体積を一部のみ充填し、かつその際、残留する残りの占有可能な容器の内部体積は気相によって充填されており、他の液体または他の混合物は、容器中の液体または混合物中に存在する、搬送ノズルおよび搬出ノズルの出口が示しているインパルス交換室を有するジェットノズルの搬送ジェットして供給されることを含む方法において、搬送ノズルとインパルス交換室との間の吸引領域は、少なくとも1の吸引開口部を有する少なくとも1のジャケットを備えており、少なくとも1の吸引開口部は、搬送ノズルからインパルス交換室へとつながる中心ジェットの下方に存在することを特徴とする方法。

【0098】

20. 容器中に存在する液体が、少なくとも1のモノエチレン性不飽和基を有する化合物を含有し、かつ搬送ジェットとして供給される他の液体が、防止剤溶液であり、該防止剤溶液は、少なくとも10質量%のフェノチアジン、5～10質量%のp-メトキシフェノールおよび少なくとも50質量%のN-メチルピロリドンを含有していることを特徴とする、実施態様19に記載の方法。

【図面の簡単な説明】**【0099】**

- 【図1】従来技術による混合方法を示す図
- 【図2】従来技術による混合方法を示す図
- 【図3】従来技術によるノズルを示す図
- 【図4】従来技術による混合方法を示す図
- 【図5】従来技術による混合方法を示す図
- 【図6】従来技術による混合方法を示す図
- 【図7】本発明による混合方法を示す図
- 【図8】従来技術による混合方法を示す図
- 【図9】本発明による混合方法を示す図
- 【図10】貯蔵タンクを示す図
- 【図11】従来技術によるジェットノズルを示す図
- 【図12】本発明によるジェットノズルを示す図
- 【図13】本発明による混合方法を示す図
- 【図14】旋回体を示す図

10

【0100】

実施例および比較例

図10に記載の屋外に存在するタンク（壁厚：5mm、製造材料：DIN番号1.4541の特殊鋼、直径8.5mの円形の底面を有する円筒形であり、円すい形の覆いの開始部分まで高さ10mを有する）中で、200質量ppmのMEHQにより安定化された純粋なアクリル酸（GAA）を、目標内部温度20で、大気圧下に最大の充填高さで貯蔵した。貯蔵タンク中の最大充填高さは、9mであった。最大充填高さで残留する気体体積は、69m³であった。

20

【0101】

タンクからの取り出しは、KSB社（D-67227、Frankenthal在）のCPK 50-200タイプの遠心ポンプを用いて行った。

【0102】

二重の滑りリングシーリングを有するポンプは、封液としてエチレングリコールと水とからなる混合物を含有している。貯蔵タンク中の純粋なアクリル酸の被覆は、空気によって行った。フレアから大気に向かって開放されている排ガスシステムを介して（円すい形の覆いの開口部断面積=20cm²）、充填の際に放圧のため、タンクの気相からのガスをフレアにおいて放出することができた。相応する方法で、純粋なアクリル酸をタンクから取り出す際に、圧力保持装置を介して圧力を平衡にするための空気が後供給された。

30

【0103】

液状のタンク内容物を混合するために、図10から明らかのように、タンクの底に対してわずかに高くなった、GEAWiegand GmbH社（D-76275、Ettlingen在）のタイプ17.1の慣用のジェットノズルを設置したが、そのほぼ縮尺どおりの詳細な構成は、図11が示している（図11の記載は、ジェットノズルのそれぞれに属する寸法をmmで示しており、壁厚は4~20mm、ジェットノズルのための製造材料は、ステンレススチールであった（たとえばDIN-1.4541の特殊鋼）。

【0104】

循環ポンプを用いて、1週間の期間にわたって連続的に40m³/hの純粋なアクリル酸をタンクから取り出し、かつ図11の熱交換器を介して搬送ジェットとしてジェットノズルへと返送した。引き続き、返送速度を維持したが、ただし取り出し量は、1時間あたり20m³高くした。充填レベルが、ジェットノズルの吸引領域に達したら、搬送液体からジェットノズルへの途中に存在する弁Vを閉鎖して、タンク中の搬送ジェットの噴霧を回避する。

40

【0105】

混合を維持しながら該タンクを予め充填することなしに、貯蔵タンクからさらに純粋なアクリル酸を取り出すことは不可能であった。

【0106】

50

次いで慣用のジェットノズルを本発明による、同じ材料から製造され、その中に図 1 2 に同様に示されている旋回体が前方に組み込まれたジェットノズルにより交換したが、該ノズルの詳細は図 1 2 に示されている。これを図 1 3 に示されているような貯蔵タンク中に設置した。バルブ V を開放すると、貯蔵タンクを予め充填しなくても純粋なアクリル酸の取り出しを継続することができた。噴霧形成は行われなかった。タンク中で図 8 に定性的に示されているような充填レベルに達した場合でも、ポンプの一時的な停止の後で、取り出し工程は、図 9 が示しているように、噴霧形成なしに、再び再開し、かつ継続することができた。

【 0 1 0 7 】

図 1 4 は、さらに、使用した旋回体の立体的な図面を示している。

10

【 0 1 0 8 】

その他には、図 1 0 および 1 3 で略号は次のものを表している：

T I A ⁺ : 「温度指示警報装置」

L I S : 「レベル指示スイッチ」、過剰の充填 (+) および過小の充填 (-) として、

T I S ⁺ : 「温度指示安全装置」、

F I S : 「流量指示安全装置」、

F : 「流量」 (ポンプの保護としての小さい安全流)

Z : 「S I L 3 インターロック」

さらに、図 1 0 および 1 3 は、容器の覆い部分において双方向逆止弁、ならびにポンプの後方であって、かつ取り出し部の前方に、片側用の (外側のみに向かって開く) 逆止弁を示している。

20

【 0 1 0 9 】

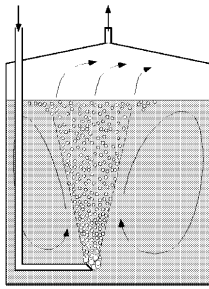
米国仮特許出願番号 6 0 / 8 4 6 0 9 4 、 出願日 2 0 0 6 年 9 月 2 1 日は、引用することによって本出願の内容とする。

【 0 1 1 0 】

上述の教示に関して、本発明の多様な変更および逸脱が可能である。従って、本発明は、添付されている特許請求の範囲内で、本明細書中の特定の記載とは異なる構成で実施することができる。

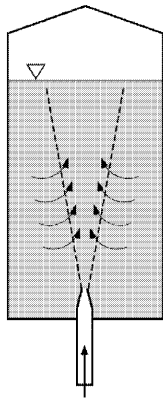
【 図 1 】

Figur 1



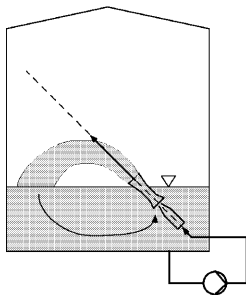
【 図 2 】

Figur 2



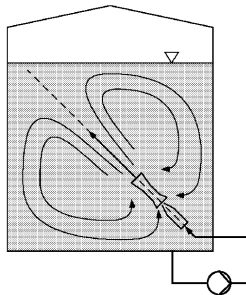
【 図 4 】

Figur 4



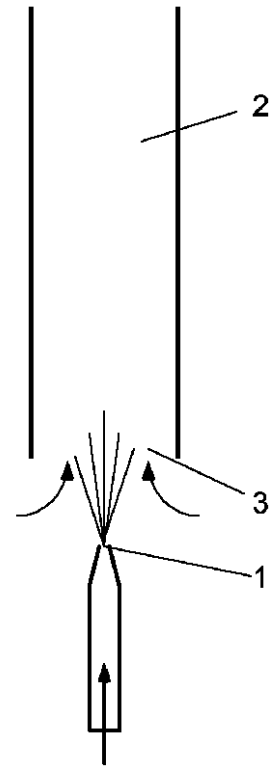
【 図 5 】

Figur 5



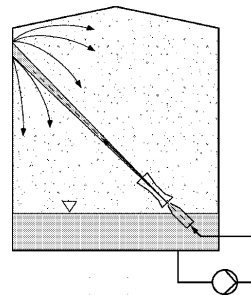
【 図 3 】

Figur 3



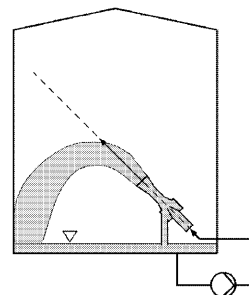
【 図 6 】

Figur 6



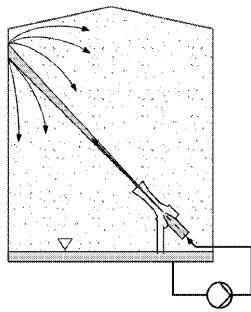
【 図 7 】

Figur 7



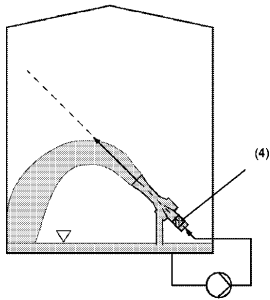
【 図 8 】

Figur 8



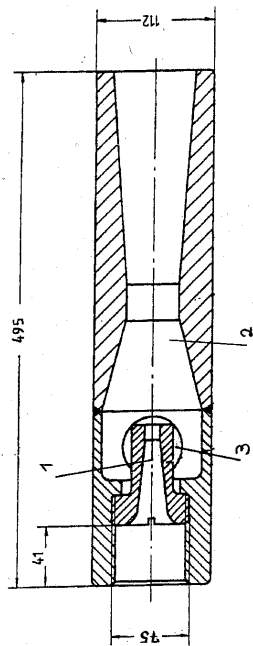
【 図 9 】

Figur 9



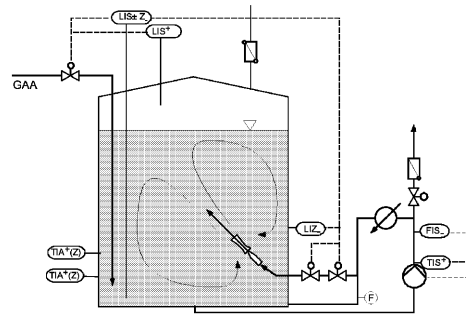
【 図 1 1 】

Figur 11



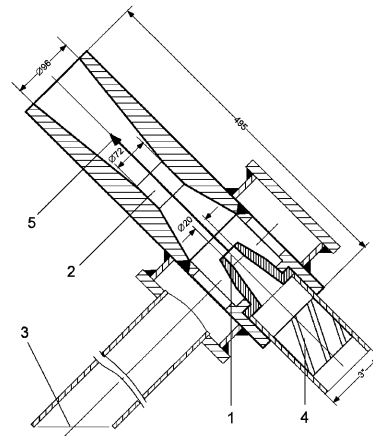
【 図 1 0 】

Figur 10



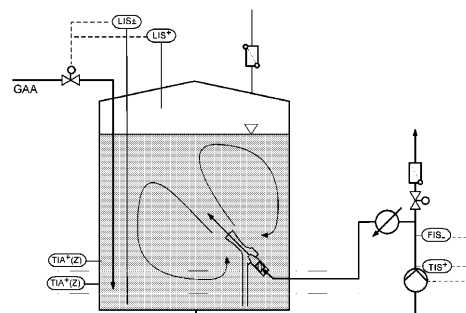
【 図 1 2 】

Figur 12



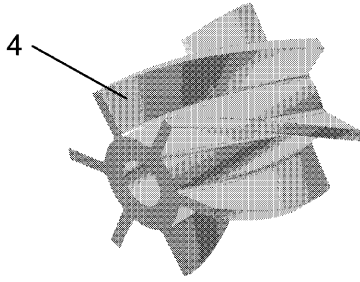
【 図 1 3 】

Figur 13



【 図 14 】

Figur 14



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/059747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01F3/08 F04F5/10	B01F5/02 B01F1/00
	B01F5/10	B01J19/24
		B01J19/26
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 B01J F04F		
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 practical, 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	EP 0 856 491 A (CORE CORP [JP] TAKE ONE OFFICE LTD [JP]) 5 August 1998 (1998-08-05) column 2, lines 27-36 column 4, line 7 - column 5, line 11 column 5, lines 21-24,30-33	1,2,6-18
Y	abstract; figures 3,5	3-5, 19, 20
A	EP 0 419 419 A (BUSS AG [CH]) 27 March 1991 (1991-03-27)	1-18
Y	column 5, lines 15,16 abstract; figures 1,2	19,20
A	US 4 014 961 A (POPOV VITALY FEDOROVICH) 29 March 1977 (1977-03-29)	1-16, 18-20
X	column 2, lines 44-68 abstract; figures 1,3	17
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document 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. *G* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 Dezember 2007		14/12/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Brunold, Axel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 international application No
 PCT/EP2007/059747

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 24 10 570 A1 (BASF AG) 25 September 1975 (1975-09-25)	1,2, 6-16, 18-20
Y	page 5, paragraph 2	3-5
X	figures 1,2	17
A	JP 62 225242 A (SAPPORO BREWERIES; CHIYODA R & D) 3 October 1987 (1987-10-03) abstract; figure 1	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/059747

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0856491	A	05-08-1998	AT 258147 T DE 69727289 D1 US 5951921 A	15-02-2004 26-02-2004 14-09-1999
EP 0419419	A	27-03-1991	CA 2025861 A1 DE 59003591 D1 ES 2046765 T3 JP 2735373 B2 JP 3148234 A US 5159092 A	23-03-1991 05-01-1994 01-02-1994 02-04-1998 25-06-1991 27-10-1992
US 4014961	A	29-03-1977	NONE	
DE 2410570	A1	25-09-1975	BE 826390 A1 CA 1059732 A1 CH 587077 A5 FR 2263024 A1 GB 1498701 A IT 1033126 B JP 50121862 A NL 7502423 A US 3938738 A	08-09-1975 07-08-1979 29-04-1977 03-10-1975 25-01-1978 10-07-1979 25-09-1975 09-09-1975 17-02-1976
JP 62225242	A	03-10-1987	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059747

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. B01F3/08 F04F5/10	B01F5/02 B01F1/00	B01F5/10 B01J19/24 B01J19/26
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01F B01J F04F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 856 491 A (CORE CORP [JP] TAKE ONE OFFICE LTD [JP]) 5. August 1998 (1998-08-05) Spalte 2, Zeilen 27-36 Spalte 4, Zeile 7 - Spalte 5, Zeile 11 Spalte 5, Zeilen 21-24,30-33	1,2,6-18
Y	Zusammenfassung; Abbildungen 3,5	3-5,19,20
A	EP 0 419 419 A (BUSS AG [CH]) 27. März 1991 (1991-03-27)	1-18
Y	Spalte 5, Zeilen 15,16 Zusammenfassung; Abbildungen 1,2	19,20
A	US 4 014 961 A (POPOV VITALY FEDOROVICH) 29. März 1977 (1977-03-29)	1-16, 18-20
X	Spalte 2, Zeilen 44-68 Zusammenfassung; Abbildungen 1,3	17
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist		
X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist		
Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
6. Dezember 2007		14/12/2007
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Brunold, Axel

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2006)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2007/059747

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 24 10 570 A1 (BASF AG) 25. September 1975 (1975-09-25)	1,2, 6-16, 18-20
Y	Seite 5, Absatz 2	3-5
X	Abbildungen 1,2	17
A	JP 62 225242 A (SAPPORO BREWERIES; CHIYODA R & D) 3. Oktober 1987 (1987-10-03) Zusammenfassung; Abbildung 1	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/059747

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0856491	A	05-08-1998	AT 258147 T	15-02-2004
			DE 69727289 D1	26-02-2004
			US 5951921 A	14-09-1999
EP 0419419	A	27-03-1991	CA 2025861 A1	23-03-1991
			DE 59003591 D1	05-01-1994
			ES 2046765 T3	01-02-1994
			JP 2735373 B2	02-04-1998
			JP 3148234 A	25-06-1991
			US 5159092 A	27-10-1992
US 4014961	A	29-03-1977	KEINE	
DE 2410570	A1	25-09-1975	BE 826390 A1	08-09-1975
			CA 1059732 A1	07-08-1979
			CH 587077 A5	29-04-1977
			FR 2263024 A1	03-10-1975
			GB 1498701 A	25-01-1978
			IT 1033126 B	10-07-1979
			JP 50121862 A	25-09-1975
			NL 7502423 A	09-09-1975
			US 3938738 A	17-02-1976
JP 62225242	A	03-10-1987	KEINE	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
B 0 1 F 15/06 (2006.01)	B 0 1 F	15/06	
B 6 5 D 90/00 (2006.01)	B 6 5 D	90/00	B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74) 代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(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 100114890

弁理士 アイゼンゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72) 発明者 ミヒャエル プレヒシュミット

ドイツ連邦共和国 シッフアーシュタット アルテンホーフシュトラッセ 3 1 ベー

(72) 発明者 ウルリヒ ハモン

ドイツ連邦共和国 マンハイム カルミートシュトラッセ 8

(72) 発明者 フリードリッヒ - ゲオルク マルティン

ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ホイアウアーヴェーク 3 6

(72) 発明者 クラウス ヨアヒム ミュラー - エンゲル

ドイツ連邦共和国 シュトゥーテンゼー パーンホーフシュトラッセ 8 2

(72) 発明者 ペーター ツェナー

ドイツ連邦共和国 ヴァイゼンハイム アム ベルク ヨハン - ゲオルク - レーマン - シュトラッセ 7

F ターム (参考) 3E070 AA03 AB01 AB09 AB11 BD02 DA01 FA02 FA06 FA07 FB01

GB05

4G035 AB44 AC29 AC37 AC44 AE13 AE15

4G037 AA02 CA20 EA01