

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4489957号
(P4489957)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int. Cl.

F I

CO8F	20/02	(2006.01)	CO8F	20/02	
BO1J	20/26	(2006.01)	BO1J	20/26	B
CO8F	2/10	(2006.01)	CO8F	2/10	
CO8F	6/02	(2006.01)	CO8F	6/02	
CO8F	6/26	(2006.01)	CO8F	6/26	

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-575920 (P2000-575920)
 (86) (22) 出願日 平成11年10月1日(1999.10.1)
 (65) 公表番号 特表2002-527548 (P2002-527548A)
 (43) 公表日 平成14年8月27日(2002.8.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/007308
 (87) 国際公開番号 W02000/022018
 (87) 国際公開日 平成12年4月20日(2000.4.20)
 審査請求日 平成18年6月15日(2006.6.15)
 (31) 優先権主張番号 198 46 412.6
 (32) 優先日 平成10年10月8日(1998.10.8)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

(73) 特許権者 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】 親水性で高膨潤性のヒドロゲル、その製造および使用

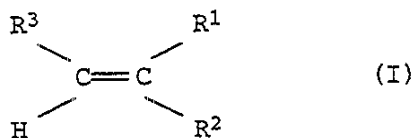
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(共) 重合モノマーをベースとするかまたはグラフト(コ)ポリマーをベースとし、かつ

a) 式(I)

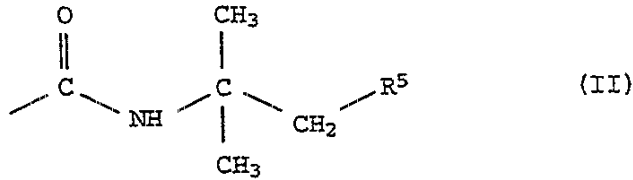
【化1】



[式中、

R¹ は、水素、メチルまたはエチルを表し、R² は、基 -COOR⁴、ヒドロキシスルホニル、ホスホニル、(C₁~C₄)-アルカノール-でエステル化されているホスホニル基または一般式(II)

【化2】



の基、

R³ は、水素、メチル、エチルまたはカルボキシル基を表し、

R⁴ は、水素、アミノ - (C₁ ~ C₄) - アルキルまたはヒドロキシ - (C₁ ~ C₄) - アルキルを表し、かつ

R⁵ は、ヒドロキシスルホニル、ホスホニルまたはカルボキシルを表す]

の1種以上の親水性モノマーをラジカル(共)重合させるか、または式(I)の1種以上の親水性モノマーをグラフトベース上にグラフト(共)重合させ、その際、酸基含有モノマーの平均中和度が0~40mol%であり、

b) 酸性ヒドロゲルを破碎し、

c) 酸性ヒドロゲルの中和を中和剤の添加により、最終中和度50~85mol%までにし、

d) 該ヒドロゲル粒子を乾燥、粉碎および篩分けする

ことにより製造される親水性で高膨潤性のヒドロゲルにおいて、ゲルの中和の際に、中和剤と一緒に遊離のアクリル酸および/またはヒドロゲルのカルボキシル基と反応可能な1種以上の他の物質を添加するか、または乾燥かつ粉碎したヒドロゲル粒子を共有結合表面後架橋させ、該ヒドロゲルは

- 0.9% NaCl水溶液に関して少なくとも29g/gの遠心保持率を有し、かつ
- 垂直吸収(1g)の際に少なくとも3.5cmの膨潤高さを有し、
- 5%未満の抽出物含量(16時間-値)を有するか、

または

- 0.9% NaCl水溶液に関して少なくとも23g/gの遠心保持率を有し、かつ
- 垂直吸収(3g)の際に膨潤高さが少なくとも5cmであり
- 4%未満の抽出物含量(16時間-値)を有する

ことを特徴とする、親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項2】

重合を静止状態で行う、請求項1に記載の親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項3】

適当なグラフトベースがデンプン、デンプン誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドである、請求項1または2に記載の親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項4】

親水性モノマーの(共)重合を架橋剤の存在で行う、請求項1から3までのいずれか1項に記載の親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項5】

酸性ヒドロゲルの中和を、スクリュー、回転刃、せき止めゾーンおよびブレーカープレートを用いる粉碎機中で中和剤と混合することにより、50~85mol%の最終中和度まで行い、その際に、

- a) 粉碎機の出力が1000~6000Wh/m³であり、
- b) ヒドロゲルをエネルギー散逸密度400~800W/l(混合体積)を有するゾーンに通過させ、
- c) ヒドロゲルの粉碎機中の平均滞留時間が5~30秒であり、
- d) ブレーカープレートの開口孔面積が20~40%であり、

10

20

30

40

50

かつ後中和したヒドロゲル粒子にさらに剪断負荷をかけずに乾燥工程を行う、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項 6】

後中和を 2 工程で行い、その際、第 1 中和工程を粉碎機中で実施し、かつ第 2 中和工程を機械的剪断負荷をかけずにヒドロゲル粒子に中和剤を適用することにより行う、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項 7】

乾燥かつ粉碎したヒドロゲル粒子の表面を金属錯体の形成により変性させる、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の親水性で高膨潤性のヒドロゲル。

【請求項 8】

水および水性液体のための吸収剤としての請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のヒドロゲルの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、水および水性液体に対して高度な吸収性を有する親水性で高膨潤性のヒドロゲル、その製法およびこれらのヒドロゲルの使用に関する。

【0002】

少量の多重オレフィン性不飽和化合物の存在で、不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸などの重合により得られる親水性ヒドロゲルは、超吸収性ポリマーとして既に公知である。さらに、オレフィン性不飽和酸を種々のマトリックス、例えば、多糖、ポリアルキレンオキシドおよびこれらの誘導体上にグラフト共重合させて得られる親水性ヒドロゲルもまた公知である。

【0003】

上記のヒドロゲルは、水および水溶液に対して高い吸収性がある点で傑出しており、従って衛生用品において吸収剤として有利に使用されている。このような水膨潤性の親水性ポリマーは、一般的にモノマーならびに場合によりグラフトベースおよび架橋剤を含有する水溶液中でのラジカル重合によって製造される。

【0004】

衛生および保健分野で使用するために製造する水膨潤性の親水性ポリマーは、重合した酸基含有モノマー単位に対して、50 ~ 85 mol% の範囲内の中和度を有し、その結果形成されるヒドロゲルは使用の際に皮膚に対して中性の pH である。

【0005】

中和度は、一般的に重合の前に調節される。それというのも、このことが高粘度の酸性ヒドロゲルの技術的に困難な中和を回避するからである。しかし、例えば中性の pH 範囲のアクリル酸の重合は遅いため、酸性範囲内の重合よりも低い分子量を生じる。このことは、最後に組み込まれたモノマー単位と次に組み込まれるモノマー単位との間の静電的反撥性によると説明され、この反撥性は、酸性の pH 範囲での重合の際には、モノマー単位が非荷電の酸性型で存在するため、全く生じないか、または極わずかにしか生じない。

【0006】

より薄いおむつ構造に対する傾向は、衛生用品において、特に圧力負荷下においても吸収能力、液体収容および液体輸送に関して良好な特性を提供する水膨潤性の親水性ポリマーを必要としている。

【0007】

EP-A-0640330、WO 95/22358、WO 95/26209 および WO 97/12575 には、膨潤させたヒドロゲル粒子のゲル透過率を測定する試験が記載されている (Saline Flow Conductivity, SFC)。この試験では、0.3 psi の圧力下で、予備膨潤させたヒドロゲル粒子層を通る塩化ナトリウム水溶液の流れを測定している。この試験方法では、塩化ナトリウム水溶液が膨潤させたゲル層を重力の方向に流れるため、この方法は毛管力を特徴付けるためには適当ではない。しかし、実際には、液体は負荷下で重力とは反対方向にも輸送することができる点で衛生用品の品質に関係がある。

10

20

30

40

50

【0008】

本発明の課題は、改善された吸収特性、特に改善された負荷下での毛管力、およびそれを製造する方法を提供することである。

【0009】

前記の課題は、(共)重合モノマーをベースとするかまたはグラフト(コ)ポリマーをベースとし、

a) 1種以上の親水性モノマーをラジカル(共)重合させるか、または1種以上の親水性モノマーをグラフトベース上にグラフト(共)重合させ、その際、酸基含有モノマーの平均中和度が0~40mol%であり、

b) 酸性ヒドロゲルを破碎し、

c) 酸性ヒドロゲルの中和を中和剤の添加により、最終中和度50~85mol%までにし、

d) 該ヒドロゲル粒子を乾燥、粉碎および篩分けする

ことにより製造される親水性で高膨潤性のヒドロゲルにおいて、

- 0.9%NaCl水溶液に関して少なくとも29g/gの遠心保持率を有し、かつ
- 垂直吸収(1g)の際に少なくとも3.5cmの膨潤高さが5%未満の抽出物含量(16時間-値)を有するか、

または

- 0.9%NaCl水溶液に関して少なくとも23g/gの遠心保持率を有し、かつ
- 垂直吸収(3g)の際に膨潤高さが少なくとも5cmであり
- 4%未満の抽出物含量(16時間-値)を有する

ことを特徴とする、親水性で高膨潤性のヒドロゲルにより解決されることが見出された。

【0010】

本発明の親水性で膨潤性のヒドロゲルおよびその製法を以下に詳述する。

【0011】

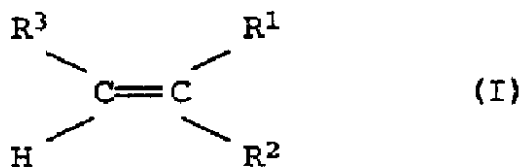
本発明による水膨潤性の親水性ポリマーを製造するために適当な親水性モノマーは、例えば重合可能な酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンホスホン酸およびそのアミド、ヒドロキシアルキルエステル、アミノ官能性またはアンモニウム官能性エステルおよびアミドである。水溶性のN-ビニルアミドまたはジアリルジメチル塩化アンモニウムもまた適当である。

【0012】

有利な親水性モノマーは、一般式

【0013】

【化3】



【0014】

[式中、

R¹は、水素、メチルまたはエチルを表し、

R²は、基-COOR⁴、ヒドロキシスルホニル、ホスホニル、(C₁~C₄)-アルカノールでエステル化されているホスホニルまたは一般式(II)

【0015】

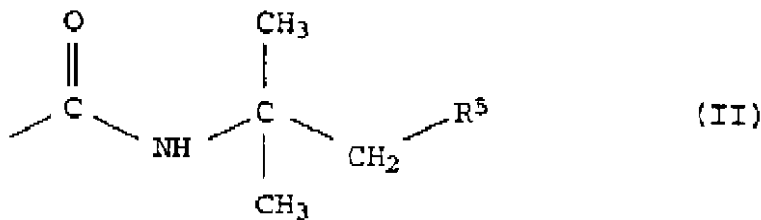
【化4】

10

20

30

40



【0016】

の基、

R³ は、水素、メチル、エチルまたはカルボキシル基を表し、

R⁴ は、水素、アミノ - (C₁ ~ C₄) - アルキルまたはヒドロキシ - (C₁ ~ C₄) - アルキルを表し、かつ

R⁵ は、ヒドロキシスルホニル、ホスホニルまたはカルボキシルを表す]

の化合物である。

【0017】

(C₁ ~ C₄) - アルカノールの例は、メタノール、エタノール、n - プロパノールおよびn - ブタノールである。

【0018】

特に有利な親水性モノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。

【0019】

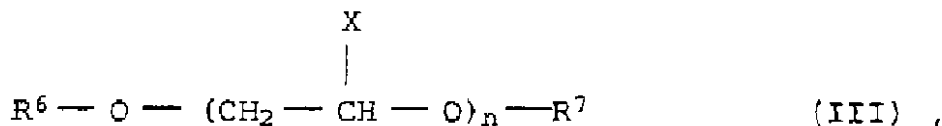
使用されるモノマーが酸である場合には、それらのアルカリ金属またはアンモニウム塩を40質量%までの割合でコモノマーとして使用することができる。

【0020】

適当なグラフトベースは、天然または合成由来のものであってもよい。例えば、デンプン、セルロースまたはセルロース誘導体ならびにその他の多糖およびオリゴ糖、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシド、ならびに親水性ポリエステルである。適当なポリアルキレン酸化物は、例えば式(III)

【0021】

【化5】



【0022】

[式中、

R⁶ および R⁷ は、相互に独立に水素、アルキル、アルキレンまたはアリールを表し、

X は、水素またはメチルを表し、かつ

n は、整数1 ~ 10000を表す]

を有する。

【0023】

R⁶ および R⁷ は、それぞれ、例えば線状または分枝状の(C₁ ~ C₁₀) - アルキル、例えば、メチル、エチル、プロピル、i - プロピル、n - ブチル、(C₂ ~ C₆) - アルケニルまたはアリール、例えば場合により(C₁ ~ C₄) - アルキルで置換されているフェニルである。

【0024】

R⁶ および R⁷ は、有利には、水素、(C₁ ~ C₄) - アルキル、(C₂ ~ C₆) - アルケニルまたはフェニルである。

【0025】

10

20

30

40

50

親水性で高膨潤性のヒドロゲルは、有利には架橋され、すなわちこれらは、ポリマー編目構造中に重合される少なくとも2個の二重結合を有する化合物を含む。

【0026】

好適な架橋剤は、特にメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、不飽和モノ-またはポリカルボン酸とポリオールとのエステル、例えばジアクリレートまたはトリアクリレート、例えば、ブタンジオールジアクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレートならびにトリメチロールプロパントリアクリレート、アリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレート、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン、ペンタエリトリールトリアリルエステルまたは燐酸のアリルエステルおよびビニル化合物、例えばビニルアクリレート、ジビニルアジペート、ジビニルベンゼンおよびビニル燐酸誘導体、例えばEP-A-0343427に記載されているものを含む。

10

【0027】

重合を開始するために、高エネルギー電磁放射線または常用の化学重合開始剤を用いることができ、例えば有機過酸化物、例えば、ベンゾイルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、アゾ化合物、例えば、アゾイソプロピロニトリルならびに無機過酸化化合物、例えば、過硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸カリウムまたは過酸化水素を、場合により還元剤、例えば、亜硫酸水素ナトリウムと一緒にして、および硫酸鉄(II)または還元成分として脂肪族または芳香族スルフィン酸、例えば、ベンゼンスルフィン酸またはトルエンスルフィン酸またはこれらの誘導体を含むレドックス系、例えば、スルフィン酸、アルデヒドおよびアミノ化合物から成るマンニッヒ付加物である。

20

【0028】

水溶液中での重合は、有利にはトロムスドルフ-ノリッシ効果を使用するいわゆるゲル重合により実施される。特に有利には、重合を機械的に混合することなく静止状態で実施し、その結果、形成されるヒドロゲルは抽出物含量を上昇させる機械的剪断力の影響を受けない。ここで、重合は非連続的に例えば円筒型反応器中でも、連続的に例えばベルト反応器上での重合によっても実施することができる。

【0029】

得られたヒドロゲルは、常用の引き裂きおよび/または切断装置を用いて、例えば円筒型反応器中での重合の場合には排出ポンプの作用により、またベルト重合の場合には切断ロールもしくは切断ロールの組合せを用いて粗く粉碎される。

30

【0030】

この方法で、これらの酸性基を有するモノマー単位を中和することにより酸性基を有するモノマー単位に対して50~85mol%の所望の最終中和度に調節しなくてはならない酸性ヒドロゲル粒子が得られる。この中和は、実施するのが技術的に困難な方法であり、かつ特別な要求に応えなくてはならない。第1に、中和剤との接触の間に抽出物の増大を妨げるために、最終生成物の生成物特性にマイナスに影響し、ひいては望ましくない著しい剪断にゲルをさらしてはならず、第2に、完全に均質に行われなくてはならない。

40

【0031】

引き続き酸性ヒドロゲルの中和は、原則的に公知である。

【0032】

DE-A-2612846は、少なくとも1種のデンプンおよび/またはセルロースと重合可能な二重結合を有する少なくとも1種の水膨潤性モノマーと架橋剤とを重合させることによる水膨潤性樹脂の製造方法を開示している。得られたポリマーは、アルカリを用いて中和されるが、その際に中和するための方法は詳細に記載されていない。

【0033】

EP-A-0205674によれば、酸性ポリマーを0~100、有利には5~40で製造し、そのpHをその後のヒドロゲルの部分的な中和により調節している。ここで、中和は該ゲル

50

を非常に希釈された水酸化ナトリウム溶液に添加することにより行われている。この方法は不利である。それというのも、水酸化ナトリウム水溶液の極端な希釈により大量の水を乾燥工程で蒸発させなくてはならないからである。

【 0 0 3 4 】

EP-A-0303440中には、酸性基含有モノマーを10～50mol%まで中和し、かつ中和剤を添加し、複数の回転軸を有する反応容器の攪拌翼の剪断力を用いることにより所望の最終中和度に調節した水和した架橋ゲルポリマーの製法が記載されている。確かに、この方法により均質な中和が得られる。それというのも、ゲル粒子の新しい表面が連続的に生じるからであるが、しかしゲルの剪断力が高すぎて抽出物含量の不所望な増大が生じてしまう。

10

【 0 0 3 5 】

EP-A-0238050は、微粉碎された架橋した水吸収性ポリマーのバッチ式の製法を請求しており、その際、重合をニーダー中で実施し、かつ(メタ)アクリル酸の中和度は、0と100モル%の範囲内にある。重合のために使用したニーダー中で、重合バッチを重合の間でもまたは重合反応に引き続いても所望の最終pHまで中和している。ここでも均質な中和が得られているが、適用される剪断力が高すぎて不所望な抽出物含量の増大が生じている。

【 0 0 3 6 】

US-5453323およびEP-A-0530438では、アクリル酸と水溶性のヒドロキシル基含有のポリマーと一緒に使用して、断熱的な条件下でかつ該モノマーの中和をせずにポリマーゲルを製造し、該ポリマーゲルを引き続き明記されていない粉碎機中で粉碎している。中和剤をこの粉碎したゲル中に添加し、該混合物を再度砕いている。引き続き後架橋剤を添加し、かつ全ての反応物をゲル中に均質に組み込むために該ゲルを再度3回砕いている。このゲルの粉碎を繰り返すことにより、ゲルの不所望な剪断負荷が起こり、抽出物含量を増大させる。

20

【 0 0 3 7 】

EP-A-0629411は、アクリル酸と架橋剤との重合を記載している。得られたゲルを引き続き部分的にアルカリ金属塩で中和し、さらに架橋剤を添加することにより架橋させている。中和の方法は、明細書中では詳述されていない；実施例では、ゲルを中和剤と一緒に押出機中で混練することを述べている。

30

【 0 0 3 8 】

DE-A-19529348中には、部分的に前中和したモノマー溶液を断熱的条件下で重合することによる超吸収性ポリマーの製造が記載されており、その際、酸性基を有するモノマーの前中和度は、5～30mol%である。酸性ゲルは、その粉碎後に簡単な混合ユニット、例えば、回転ドラムまたはドライスキキサー(Drais mixer)中で中和され、その際、塩基の水溶液は、例えばノズルまたは噴霧注入器を介して投入される。この方法により確かにポリマーゲルへの機械的ダメージを回避することができるが、均質な中和を提供することができない。それというのも、ゲルが中和剤との混合の際に分解されないからである。他方で、ゲルのpH不均質性は、経済的見地から望ましくない悪化した乾燥状態を生じる。

【 0 0 3 9 】

酸性ヒドロゲルは、出力1000～6000Wh/m³、有利には2500～5000Wh/m³を有する粉碎機中で分解および混合することにより中和され、その際、ヒドロゲルは、エネルギー散逸密度400～800W/l(混合体積)を有するゾーン内を通過させる。該方法は、滞留時間5～30秒で利用される。回転刃の回転数は、1～5s⁻¹、有利には3～4s⁻¹である。装置のブレードプレートの中のせき止めゾーン中で、混合工程の際の剪断力を低下させるために、ブレードプレート中の孔は円錐形である。ブレードプレートの開孔面積は、20～40%、有利には25～35%であり、開始部の孔直径は、4～16mm、有利には8～10mmであり、円錐形の拡大角度は8°～20°、有利には10～15°である。粉碎機は、装置的には押出機と類似しているが、さらに低い剪断力をはたらかせる。

40

50

【0040】

上記の構成は、高い混合効果とヒドロゲルおよび中和剤から成る混合物の良好な機械的処理の組み合わせを可能にする。一段工程の処理は、均質な中和に完全に十分であることが明らかになっており、不所望なゲルの剪断負荷を高めてしまう複数回のゲルの粉碎を回避する。

【0041】

中和剤の選択は重要ではなく、適当な中和剤は、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、脂肪族第1および第2アミン、アルカリ金属炭酸塩およびアルカリ金属重炭酸塩である。特に有利には、水酸化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムを挙げることができる。中和剤は、液体の形で、例えば水酸化ナトリウム水溶液、固体の形で、例えば炭酸ナトリウム粉末、または気体の形で、例えばアンモニアを添加することができる。

10

【0042】

粉碎機の特別な設計は、付加的に他の反応物または物質を中和すべきポリマーゲルと混合することも本発明による中和では可能である。この方法により、不所望なゲルの剪断負荷の増大を生じる粉碎の繰り返しが回避される。

【0043】

例えば、ゲルに、遊離のアクリル酸と反応が可能な反応物、例えばアミノ酸、例えばシステインまたはリジン、ヒドロキシルアミンおよび/またはその塩、例えばヒドロクロリドまたはスルフェート、ヒドラジンおよび/またはその塩、オゾンまたは還元作用を有する硫黄含有化合物、例えばアルカリ金属亜硫酸塩、アルカリ金属重亜硫酸塩またはアルカリ金属二亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムまたはメルカプト化合物を混合することができる。

20

【0044】

ゲルに、架橋によりヒドロゲルのカルボキシル基と反応することができる物質を混合することができる。このような物質の例は、多価アルコール、多価アミン、ポリアミドアミンおよびこれらのエピクロルヒドリンとの反応生成物、ジ-およびポリエポキシド、ビス-およびポリアジリジン、ビス-およびポリオキサゾリン、ジ-およびポリイソシアネート、エチレンカーボネートまたはオキサゾリンである。

【0045】

さらにこの工程で、例えば、水膨潤性で親水性ヒドロゲルの製造の際に乾燥ヒドロゲルを粉碎し、かつそれに引き続く篩別により得られる超吸収性ポリマーの微粉とゲルを混合することができる。

30

【0046】

酸性ヒドロゲルは、2工程のプロセスにより中和することができる。この方法において、第1工程は上記の条件を満たす粉碎機中で、少なくとも50質量%、有利には少なくとも55質量%、特に有利には少なくとも60質量%の中和度を調節することから成る。第2工程は、ヒドロゲル粒子を中和剤もしくはその水溶液と噴霧すること、すなわち、ゲル粒子の機械的剪断負荷をかけずに所望の最終中和度まで中和度を高める。第2工程の中和剤は、第1工程の中和剤と同一でも異なってもよい。有利には、第2の中和工程は水酸化ナトリウム水溶液を用いて行う。

【0047】

ヒドロゲル粒子を乾燥させるための種々の方法が公知である。例えば、乾燥は、例えば二軸シリンダー乾燥器を用いる薄膜乾燥法により；ヒドロゲルポリマー粒子を加熱空気が循環する乾燥室中の複数の層の形のプレート上に載せるプレート乾燥法により；ドラム乾燥器を用いる回転ドラム法により；または以後、単にベルト乾燥とも呼ばれるコンベヤーベルト法により行うことができる。乾燥は、有利にはドラム乾燥器またはベルト乾燥を用いて実施し、その際、トンネル内で循環コンベア上の孔空きトレイに乾燥物を載せ、該乾燥物を輸送する間にトレイの孔を通る加熱空気を吹き付けることにより乾燥する。

40

【0048】

乾燥したヒドロゲルは、場合により予備粉碎し次に破碎し、その際に有利には微粉生成物を最小にするためにローラーミルを用いて行う。引き続く篩いは、通常100~1000

50

μm 、有利には $120 \sim 850 \mu\text{m}$ の範囲内である粒度分布に調節する。大きすぎる粒子は、再び破碎することができるのに対して、小さすぎる粒子は生成工程中に戻ることができる。例えば、中和すべきゲルと一緒に後中和工程で粉碎機中で混合するか、または別個の目的のために使用することができる。

【0049】

本発明の有利な態様において、このように得られた親水性で高膨潤性ヒドロゲルの吸収特性は、引き続き表面後架橋工程により更に改善される。この工程において、架橋によりヒドロゲルのカルボキシル基と反応することができる化合物は、ヒドロゲル粒子の表面に有利には水溶液の形で適用する。好適な後架橋剤は、例えば、ジ-またはポリグリシジル化合物、例えばホスホニルジグリシジルエーテルまたはエチレングリコールジグリシジルエーテル、アルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミンまたはポリアミドアミンならびにこれらのエピクロロヒドリンとの反応生成物、ポリオール、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、ジ-およびポリグリセリン、ペンタエリトリール、ソルビトール、これらのポリオールのエトキシシレートならびにこれらのカルボン酸または炭酸とのエステル、エチレン炭酸エステル、プロピレン炭酸エステル、オキサゾリドン、ビスオキサゾリン、ポリオキサゾリン、ジ-およびポリイソシアネートを含む。必要な場合は、酸性触媒、例えば、p-トルエンスルホン酸、リン酸、ホウ酸またはリン酸二水素アンモニウムを添加することができる。

10

【0050】

架橋溶液をヒドロゲル粒子に噴霧するために適当な混合ユニットは、例えば、パターンソン-ケリー混合機、DRAIS乱流混合機、レーディゲミキサー、スクリュミキサー、プレートミキサー、流動床ミキサー、シュギ(Schugi)ミキサーである。架橋剤溶液の噴霧の後に、80~230、有利には80~190、特に有利には100~160で、5分~6時間、有利には10分~2時間、特に有利には10分~1時間にわたり、温度処理工程を、有利には後続の乾燥機中で続けることもでき；分解生成物も溶剤分画も除去することができる。

20

【0051】

本発明の特に有利な態様では、ヒドロゲル粒子表面の親水性を金属錯体の形成により付加的に変性する。ヒドロゲル粒子の外殻上の金属錯体の形成は、二価以上の金属塩溶液の噴霧により行い、金属カチオンがヒドロゲルのカルボキシル基と反応して錯体を形成して反応できる。二価以上の金属カチオンの例は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 $\text{Cu}^{+}/^{2+}$ 、 Zn^{2+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Ag^{+} 、 La^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hf^{4+} 、および $\text{Au}^{+}/^{3+}$ 、有利な金属カチオンは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} および La^{3+} であり；特に有利な金属カチオンは、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} および Zr^{4+} である。金属カチオンは、単独でもそれぞれ相互の混合物としても使用することができる。記載した金属カチオンのうちで、使用すべき溶剤中で十分な溶解度を有する任意の金属塩が適当である。弱い錯化アニオンとの金属塩、例えば、塩化物、硝酸塩または硫酸塩が特に適当である。金属塩のための有利な溶剤は、水、アルコール、DMF、DMSOならびにこれらの混合物を含む。特に有利には、水および水/アルコール混合物、例えば水/メタノールまたは水/1, 2-プロパンジオールを挙げることができる。

30

40

【0052】

ヒドロゲル粒子上への金属塩溶液の噴霧は、ヒドロゲル粒子の表面後架橋の前でも後でも行うことができる。特に有利な方法では、金属塩溶液の噴霧は、架橋溶液の噴霧と同様の工程で行い、その際、両方の溶液は、別々に連続的にまたは同時に2個のノズルを介して噴霧するか、または架橋溶液と金属塩溶液とを一緒に1個のノズルを介して噴霧することができる。

【0053】

場合によりさらに、微粉碎された無機固体、例えばシリカ、アルミナ、チタニアおよび酸化鉄(II)の混入によりヒドロゲル粒子をさらに変性することができ、これにより表面

50

後処理の効果がさらに強化される。特に有利には、一次粒子の平均粒度4～50nmおよび比表面積50～450m²/gを有する親水性シリカまたはアルミナの混入である。微粉砕された無機固体の混合は、有利には、架橋剤/錯化剤による表面変性の後に行うが、これらの表面変性の前または間に行うこともできる。

【0054】

本発明のヒドロゲルは、優れた吸水性、高いゲル強度と結合した高い毛細管現象および低い抽出物含量が傑出しており、従って水および水性液体、特に液体、例えば尿または血液の吸収剤として、例えば衛生用品、例えば乳児および大人用おむつ、整理用ナプキン、タンポンとして好適である。しかし、これらは農業および庭園における土壌改良剤として、ケーブル被覆中の水分結合剤としてならびに水性廃棄物を濃縮するために使用することも

10

【0055】

実施例中で使用される試験方法の記載：

CRC（遠心分離残留能力）：

ヒドロゲル（粒度分画106～850μm）0.2gを60×85mmサイズのティーバッグ中に秤量して装入し、これを引き続き溶解して閉じる。次に該ティーバッグを過剰の0.9質量%塩化ナトリウム溶液中へ装入する（少なくとも塩化ナトリウム溶液0.83lの/ヒドロゲル1g）。膨潤時間30分後に、該ティーバッグを塩化ナトリウム溶液から取り出し、かつ250gで3分間遠心分離する。遠心分離したティーバッグを秤量してヒドロゲルにより保持された液体量を測定する。

20

【0056】

抽出物部分（16時間）：

ヒドロゲル（粒度分画106～850μm）1gを0.9質量%塩化ナトリウム溶液200ml中に攪拌しながら装入する。ビーカーを密封し、該混合物を16時間攪拌する。これに続いて、0.22μmフィルターを通して濾過し、かつカルボキシル基の酸-塩基滴定により抽出物部分の量を測定する（0.1N NaOHを用いてpH10まで滴定、次に0.1N HClを用いてpH2.7まで滴定）。

【0057】

垂直吸収：

毛管現象を垂直吸収を用いて測定した。この試験装置は、計量セルと液体容器から成る。計量セルは、内径2.6cmおよび長さ15cmの円柱形のプレキシガラス管から成る。管の上端は開口しており、下端は36μmの篩い底を有している。3cmの高さ（管の下端から）の部分に、管は支持リングを有している。液体容器は、長さ30.0cm、幅20.5cmおよび高さ3.8cmのプレキシガラス箱である。1つの横断面から1.5cmの部分に、2cmの高さの溢れ用壁を取り付けてある。反対側は液体容器と連結しており、その結果一定のレベルの水が確保される。プレキシガラス箱は、それぞれが直径3.2cmの円形の孔を有する6個の取り外し可能な蓋を有する。測定を行うために、ヒドロゲル1g（垂直吸収1g）またはヒドロゲル3g（垂直吸収3g）を計量セルへ秤量供給し、かつヒドロゲル粒子を篩い底上に均一に分散させた。次に、ヒドロゲル粒子を狭い間隙のプレキシガラスディスクを用いて覆い、かつ金属ロッドを備えた狭い間隙のプレキシガラスシリンダーを装入し、その際にプレキシガラスディスクとロッドを備えたシリンダーの全体量が100gであり、その結果ヒドロゲル粒子は、19.6g/cm²の圧力がかかる。液体容器を0.9質量%塩化ナトリウム溶液で満たした。次に、計量セルが支持リングにより保持されている間に計量セルを前記液体中に蓋の孔を通して浸す（深さ1.2cmまで）。6個までの計量セルを同時に測定することができる。計量セルを前記液体中に60分間静置し、その際、ヒドロゲル粒子は重力に対して液体を吸収することにより膨潤し、重さが増大する。ヒドロゲル粒子による非常に高い表面被覆面積により、ゲル層の高い浸透性および高い毛管現象が高い膨潤高さを得るために必要である。60分後に、計量セルを液体容器から取り出し、膨潤したゲルの高さを測定する。

30

40

【0058】

50

実施例：

例 1

バッチ容器 1 中に、脱塩水 367.7 kg、アクリル酸 130.0 kg、ペンタエリトリトールトリアリルエーテル 1.0 kg、2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジヒドロクロリド 220 g およびペルオキシ二硫酸カリウム 400 g の混合物を脱酸素し、かつ 4 に調節した。もう一つのバッチ容器 2 を水 20 kg 中のアスコルビン酸 40 g の脱酸素溶液を製造するために使用した。前記溶液を製造後に、2つのバッチ容器の内容物を、圧力 1.5 bar、窒素の向流中で重合反応器中に同時に圧入し、2つの溶液を反応器中に入れる前にスタティックミキサーにより混合した。重合反応器は、末端が円錐形に先細になっている直径 0.50 m の 600 l 管である。次に管状反応器を密封し、かつ反応溶液を攪拌せずに静置した。温度が約 86 に上昇する重合の進行により、固体ゲルが生成した。1晩にわたり室温まで冷却した後に、6 bar の窒素圧を反応器のトップに加えた。反応器の円錐部の末端に位置する逆流防止弁を開けた後にゲルをポンプを用いて取り出しかつポンプの作用により粉碎した。引き続き、ヒドロゲルを 50 質量%水酸化ナトリウム溶液と一緒に以下：

出力： 5000 Wh/m³

回転刃の回転数： 3 s⁻¹

エネルギー散逸密度： 750 W/l (混合体積)

粉碎機中のヒドロゲル滞留時間： 25 s

ブレーカープレートの孔面積： 30%

孔面積の開始部の孔直径： 8 mm (円錐の広がり 15° まで)

のような粉碎機中に供給し、ヒドロゲルのアクリル酸単位の平均中和度が 74 mol% になるようにヒドロゲルおよび水酸化ナトリウム溶液の量的特性を選択した。1回粉碎したヒドロゲルの pH 均一性を pH 指示溶液を噴霧することにより検査した。次にヒドロゲル粒子をドラム乾燥器を用いて乾燥し、破碎しかつ粒度分画 106 ~ 850 μm に分類した。100 l 容量のレーディゲすき型ミキサー (Loedige-plowshare mixer) にこのヒドロゲル粉末 35 kg を装入した。エチレングリコールジグリシジルエーテル 35 g、水 1170 g および 1, 2-プロパンジオール 580 g の溶液を 5 ~ 10 分間圧入した。該生成物を 120 の温度まで上げ、かつ 120 で 60 分間保持し、溶剤を再び留去した。引き続き、冷却し、生成物を取り出し、粒度分布 120 ~ 850 μm に分類した。得られた生成物は、全て 0.9 質量%塩化ナトリウム溶液中で測定して、以下：

CRC = 32 g/g

抽出物 (16 時間) = 1.5%

垂直吸収 (1 g)、膨潤高さ = 4.2 cm

の物理データにより特徴付けられた。

【0059】

例 2

アルミニウム蒸着テトラフルオロエチレン-エチレンコポリマーフィルムをステンレススチール製の幅 450 mm および有効長さ 3000 mm を有するエンドレスベルトの表面に、金属被覆表面がベルト表面と接触するように固定した。このエンドレスベルトを窒素充填室中に導入し、1体積%を越えないような濃度で酸素を保持した。噴霧装置は、温水および冷水をエンドレスベルトの裏面に噴霧できるように配置した。エンドレスベルトを速度 100 mm/分で動かし、15 の水を上から該バンド上に噴霧した。

【0060】

バッチ容器 1 中に脱塩水 5080 質量部を装入し、重炭酸ナトリウム 669 質量部をその中に懸濁させ、かつアクリル酸 2294 質量部とメチレンビスアクリルアミド 8 質量部との混合物を反応溶液の過剰発砲を回避するような速度で徐々に供給し、該反応溶液を 3 ~ 5 に冷却した。4 で、2, 2'-アゾビスアミジノプロパンジヒドロクロリド (脱塩水 20 質量部中に溶解) 2.2 質量部、ペルオキシ二硫酸カリウム (脱塩水 150 質量部中に溶解) 4 質量部を連続して添加し、徹底的に攪拌した。2番目のバッチ容器 2 は、脱

10

20

30

40

50

塩水 50 質量部中のアスコルビン酸 0.4 質量部の溶液を製造するために使用した。

【0061】

バッチ容器 1 および 2 の溶液を、80 : 1 の割合でスタティックミキサーを介して速度 135 l/h で移動ベルトの 1 方の末端に連続的に供給した。

【0062】

上記の条件下で、モノマー溶液を移動ベルト上で重合させた時間は、30 分であり、かつ前記ベルト上のモノマー溶液層の厚さは、約 5 cm であった。

【0063】

エンドレスベルトのもう 1 方の末端で、モノマー水溶液の供給開始後 30 分で、ポリマーゲルが約 5 cm の厚さのストランドの形で得られた。このポリマーゲルストランドをベルト表面から剥離し、かつロール型の切断装置中へ直接に導入した。これにより、粉碎されたヒドロゲル粒子が得られ、これを例 1 に記載した粉碎機中に市販のカチオン性ポリアミドアミン樹脂の固体物質 0.9 質量% (KYMENE 557H^(R)、Hercules 社、USA) と一緒に、かつ 50 質量% 水酸化ナトリウム溶液も供給し、ヒドロゲルのアクリル酸単位を中和するための平均中和度が 70 mol% になるようにヒドロゲルと水酸化ナトリウムの量的割合を選択した。1 回粉碎したヒドロゲルの pH 均一性を pH 指示溶液を噴霧することにより検査した。次に粉碎したヒドロゲルを、温度 175 °C の空気を用いて、空気速度 1.5 m/s および滞留時間 20 分で加熱空気流中で加熱空気乾燥した。破碎かつ粒度分画 106 ~ 850 μm に分類した後に、得られた生成物は、全て 0.9 質量% 塩化ナトリウム溶液中で測定で、以下：

CRC = 29 g/g

抽出物 (16 時間) = 1.2 %

垂直吸収 (1 g)、膨潤高さ = 3.8 cm

の物理データにより特徴付けられた。

【0064】

例 3

バッチ容器 1 中に、脱塩水 367.7 kg、アクリル酸 130.0 kg、アリルメタクリレート 0.2 kg、テトラアリルオキシエタン 0.5 kg、ジビニルアジペート 0.4 kg、2,2'-アゾビスアミノプロパンジヒドロクロリド 220 g およびペルオキシ二硫酸カリウム 350 g の混合物を脱酸素し、かつ 4 に調節した。もう 1 つのバッチ容器 2 を水 20 kg 中のアスコルビン酸 40 g の脱酸素溶液を製造するために使用した。前記溶液を製造後に、2 つのバッチ容器の内容物を、圧力 1.5 bar、窒素の向流中で例 1 に記載の重合反応器中に同時に噴霧し、2 つの溶液を反応器中に入れる前にスタティックミキサーにより混合した。次に反応器を密封し、かつ反応溶液を攪拌せずに静置した。温度が約 86 °C に上昇する重合の進行により、固体ゲルが生成した。

【0065】

1 晩にわたり室温まで冷却した後に、6 bar の窒素圧を反応器のトップに加えた。反応器の円錐部の末端に位置する逆流防止弁を開けた後にゲルをポンプを用いて取り出しかつポンプの作用により粉碎した。引き続き、ヒドロゲルを 50 質量% 水酸化ナトリウム溶液と一緒に以下：

出力： 4000 Wh/m³

回転刃の回転数： 3 s⁻¹

エネルギー散逸密度： 6000 W/l (混合体積)

粉碎機中のヒドロゲル滞留時間： 20 s

ブレーカープレートの孔面積： 32 %

孔面積の開始部の孔直径： 10 mm (円錐の広がり 12° まで)

のように特徴付けられた粉碎機中へ供給し、ヒドロゲルのアクリル酸単位の平均中和度が 74 mol% になるようにヒドロゲルおよび水酸化ナトリウム溶液の量的特性を選択した。1 回粉碎したヒドロゲルの pH 均一性を pH 指示溶液を噴霧することにより検査した。次にヒドロゲル粒子をドラム乾燥器を用いて乾燥し、破碎しかつ粒度分画 106 ~ 850 μm

10

20

30

40

50

に分類した。ヒドロゲル粒子 6 kg を 10 l 容量のパターソン & ケリーミキサー中に装
 入した。ビスオキサゾリン 10 g、硫酸アルミニウム 12 g、イソプロパノール 225 g お
 よび水 225 g の溶液を 5 分間にわたり攪拌しながら圧入し、引き続き 1 分間混合した。
 この生成物を引き続き 185 で乾燥棚中で 30 分間熱処理した。これは、全て 0.9 質
 量%塩化ナトリウム溶液中で測定して、以下：

CRC = 35 g / g

抽出物 (16 時間) = 3.2 %

垂直吸収 (1 g)、膨潤高さ = 4.0 cm

の物理データにより特徴付けられた。

【0066】

例 4

バッチ容器 1 中で、脱塩水 367.7 kg、アクリル酸 130.0 kg、ポリエチレング
 リコール 400 - ジアリルエーテル 2.0 kg、トリアリル - s - トリアジン - 2, 4,
 6 (1H,3H,5H) トリオン 0.5 kg、2, 2' - アゾビスアミノプロパンジヒドロクロリ
 ド 220 g およびペルオキシ二硫酸カリウム 300 g の混合物を脱酸素し、かつ 2 に調
 節した。もう 1 つのバッチ容器 2 を水 20 kg 中のアスコルビン酸 40 g の脱酸素溶液を
 製造するために使用した。前記溶液を製造後に、2 つのバッチ容器の内容物を、圧力 1.
 5 bar、窒素の向流中で例 1 に記載した重合反応器中に同時に圧入し、2 つの溶液を反応
 器中に入れる前にスタティックミキサーにより混合した。次に反応器を密封し、かつ反応
 溶液を攪拌せずに静置した。温度が約 82 に上昇する重合の進行により、固体ゲルが生
 成した。1 晩にわたり室温まで冷却し、6 bar の窒素圧を反応器のトップに加えた。反応
 器の円錐部の末端に位置する逆流防止弁を開けた後にゲルをポンプを用いて取り出しかつ
 ポンプの作用により粉碎した。引き続き、アクリル酸をベースとする 0.05 質量%オキ
 サゾリドンおよび 5.0 質量%水酸化ナトリウムと一緒に例 3 に記載した粉碎機中に装入し
 、かつヒドロゲルのアクリル酸単位の平均中和度が 72 mol % になるようにヒドロゲル
 および水酸化ナトリウム溶液の量的特性を選択した。1 回粉碎したヒドロゲルの pH 均一
 性を pH 指示溶液を噴霧することにより検査した。ヒドロゲル粒子を温度 165 の空気
 を用いて、空気速度 2 m / s および滞留時間 20 分で加熱空気乾燥した。破碎しかつ粒度
 分画 106 ~ 850 μm に分類した後に、このヒドロゲル粒子 35 kg を 100 l 容量の
 レーディゲすき型ミキサーに装入した。ポリグリセリンポリグリシジルエーテル (Nagase
 Chemicals 社 Denacol EX-5127) 70 g、クエン酸 10 g、水 1300 g およびメタノー
 ル 3900 g の溶液を 5 ~ 10 分間の間圧入した。該生成物を 150 の温度まで上げ、
 かつ 150 で 40 分間保持し、溶剤を再び留去した。引き続き、バッチを冷却し、生成
 物を取り出し、親水性シリカ (アエロジル 200) 0.05 質量%と混合し、かつ粒度分
 画 120 ~ 850 μm に分類した。得られた生成物は、全て塩化ナトリウム溶液 0.9 質
 量%中で測定して、以下：

CRC = 30 g / g

抽出物 (16 時間) = 2.0 %

垂直吸収 (1 g)、膨潤高さ = 5.3 cm

の物理データにより特徴付けられた。

【0067】

例 5

バッチ容器 1 中に、脱塩水 5080 質量部を装入し、その中に重炭酸ナトリウム 500 質
 量部を懸濁させ、かつアクリル酸 2412 質量部とアリルメタクリレート 20 質量部との
 混合物を反応溶液の発砲を回避するような速度で徐々に供給し、該反応溶液を 3 ~ 5
 に冷却した。4 で、2, 2' - アゾビスアミノプロパンジヒドロクロリド (脱塩水 20 質
 量部中に溶解) 2.5 質量部、ペルオキシ二硫酸カリウム (脱塩水 150 質量部中に溶解
) 4 質量部を連続して添加し、徹底的に攪拌した。2 番目のバッチ容器 2 は、脱塩水 50
 質量部中のアスコルビン酸 0.6 質量部の溶液を製造するために使用した。

【0068】

10

20

30

40

50

バッチ容器 1 および 2 の溶液を、80 : 1 の割合でスタティックミキサーを介して速度 1351 / h で例 2 に記載した反応器の移動ベルトの 1 方の末端に連続的に供給した。

【0069】

上記の条件下で、モノマー溶液を移動ベルト上で重合させた時間は、30 分であり、かつ前記ベルト上のモノマー溶液層の厚さは、約 5 cm であった。

【0070】

エンドレスベルトのもう 1 方の末端で、モノマー水溶液の供給開始後 30 分で、ポリマーゲルが約 5 cm の厚さのストランドの形で得られた。このポリマーゲルストランドをベルト表面から剥離し、かつロール型の切断装置中へ直接に導入した。これにより、粉碎されたヒドロゲル粒子が得られ、これを例 1 に記載した粉碎機中に粉末状の炭酸ナトリウムと
10
一緒に供給し、ヒドロゲルのアクリル酸単位の平均中和度が 60 mol % になるようにヒドロゲルと炭酸ナトリウムの量的割合を選択した。次に、連続回転管ミキサー中でヒドロゲル粒子に 50 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を噴霧し、ヒドロゲルのアクリル酸単位の最終中和度 70 mol % が得られた。これにより、明確なゲル粒子を有する非常に緩い、線毛のゲルが得られた。これを温度 180 の加熱空気を用いて、空気速度 2.5 m / s および滞留時間 10 分で加熱空気流中で加熱空気乾燥した。破碎かつ粒度分画 106 ~ 850 μ m に分類した後に、ヒドロゲル粉末 35 kg を 100 l 容量のレーディゲすき型ミキサーに装入した。KYMENE 557H^(R) 50 g、水 600 g および 1, 2 - プロパンジオール 600 g の溶液、ならびにエチレングリコールジグリシジルエーテル 14 g、硫酸アルミニウム 53 g、水 840 g および 1, 2 - プロパンジオール 360 g の溶液を同時に 2 つ
20
のノズルを介して 5 ~ 10 分間にわたり噴霧した。生成物を 170 に加熱し、かつ該生成物をこの温度で 15 分間保持し、溶剤を再び留去した。引き続き、バッチを冷却し、生成物を取り出し、粒度分画 120 ~ 850 μ m に分類した。得られた生成物は、全て 0.9 質量% 塩化ナトリウム溶液中で測定して、以下：

CRC = 24 g / g

抽出物 (16 時間) = 1.8 %

垂直吸収 (3 g)、膨潤高さ = 5.4 cm

の物理データにより特徴付けられた。

【0071】

例 1 ~ 5 により得られたヒドロゲルは、高い毛管力と結びついた優れた吸水性および低い抽出物含量により傑出しており、従って、水および水性液体、特に体液、例えば尿、血液用の吸収剤、例えば衛生用品、例えば乳児用および大人用おむつ、生理用ナプキン、タンポンなどとして適当である。
30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 F 8/00	(2006.01)	C 0 8 F 8/00	
C 0 8 F 8/42	(2006.01)	C 0 8 F 8/42	
C 0 8 F 291/00	(2006.01)	C 0 8 F 291/00	
A 6 1 F 13/53	(2006.01)	A 6 1 F 13/18	3 0 7 A
A 6 1 L 15/60	(2006.01)	A 6 1 F 13/20	3 2 2

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(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 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(72)発明者 ヨアヒム デントラー

ドイツ連邦共和国 ブルーフェーベル ヴィルヘルム - ブッシュ - リング 1 1

(72)発明者 リューディガー フンク

ドイツ連邦共和国 ニーデルンハウゼン ハイブリヒ - ハイネ - シュトラーセ 1 5

(72)発明者 ノルベルト ヘルファート

ドイツ連邦共和国 アルテンシュタット オーバーガッセ 5 9

(72)発明者 マリオラ ヴァニオール

ドイツ連邦共和国 エアレンゼー フォーゲルスベルクシュトラーセ 5 8

(72)発明者 フリッツ エンゲルハルト

アメリカ合衆国 ヴァージニア チェサピーク ハーバー ウォッチ ドライヴ 1 3 1

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開昭62-054751(JP,A)

特開平03-174414(JP,A)

特開平04-175319(JP,A)

特開平01-131209(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 20/00-22/40

B01J 20/26