

(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2008-535963

(P2008-535963A)

(43) 公表日 平成20年9月4日(2008.9.4)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
CO8F	2/10	(2006.01)	CO8F	2/10	4FO7O
CO8J	3/12	(2006.01)	CO8J	3/12	CERA
					4JO11

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2008-503497 (P2008-503497)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年3月28日 (2006.3.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成19年11月1日 (2007.11.1)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/061087		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/103227		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成18年10月5日 (2006.10.5)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	102005014841.7		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成17年3月30日 (2005.3.30)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		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】 吸水性ポリマー粒子の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、ゲル温度が少なくとも50 となり、かつモノマー反応率が最大で90モル%となったときにポリマーゲルを反応器から取り出す、モノマー溶液をポリマーゲルへと反応させることにより吸水性ポリマー粒子を製造する方法、ならびに衛生用品を製造するための方法に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

モノマー溶液をポリマーゲルへと反応させることにより吸水性ポリマー粒子を製造する方法において、ポリマーゲルの温度が少なくとも 50 となり、かつモノマー反応率が最大で 90 モル%となったときに該ポリマーゲルを反応器から取り出すことを特徴とする、吸水性ポリマー粒子の製造方法。

【請求項 2】

反応器中で静止重合を実施することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ゲル温度が少なくとも 65 となったときにポリマーゲルを反応器から取り出すことを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

10

【請求項 4】

ピーク温度に達する前にポリマーゲルを反応器から取り出すことを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

ピーク温度が、80～110 の範囲であることを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

モノマー溶液の固体含有率が、23～70 質量%であ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】

重合の開始温度が、0～30 であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 8】

ポリマーゲルが、粉砕され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 9】

ポリマーゲルに少なくとも 1 の分離剤を添加することを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

乾燥した吸水性ポリマー粒子を分離剤として使用することを特徴とする、請求項 9 記載の方法。

30

【請求項 11】

分離剤が、300 μm 未満の平均粒径を有することを特徴とする、請求項 9 または 10 記載の方法。

【請求項 12】

ポリマーゲルが、混練機中で粉砕されることを特徴とする、請求項 8 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

ポリマーゲルを粉砕した後に、不活性ガスおよび/または減圧下に 0.2～12 時間貯蔵することを特徴とする、請求項 8 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

40

【請求項 14】

ポリマーゲルが、後中和されることを特徴とする、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】

ポリマーゲルが、乾燥、分級および後架橋され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】

請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法により製造された吸水性ポリマー粒子の使用を含む、衛生用品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー溶液を重合することによって吸水性ポリマー粒子を製造する方法であって、ポリマーゲルを少なくとも50のゲル温度および最大で90モル%のモノマー反応率で反応器から取り出す方法、ならびに衛生用品の製造方法に関する。

【0002】

本発明のその他の実施態様は、請求の範囲、詳細な説明および実施例から読み取ることができる。前記の、および以下にさらに詳細に説明する本発明の対象の特徴は、そのつど記載された組み合わせにおいてのみでなく、その他の組み合わせにおいても、本発明の範囲を離れることなく、使用可能であることは自明である。

10

【0003】

吸水性ポリマーは特に、(共)重合された親水性モノマーからなるポリマー、1もしくは複数の親水性モノマーの、適切なグラフトベース上のグラフト(コ)ポリマー、架橋したセルロースエーテルまたはデンプンエーテル、架橋したカルボキシメチルセルロース、部分的に架橋したポリアルキレンオキシドまたは水性の液体中で膨潤可能な天然の産物、たとえばグアール誘導体である。このようなヒドロゲルは、水性の溶液を吸収する生成物として、おむつ、タンポン、生理帯およびその他の衛生用品、あるいはまた農業園芸学における保水剤として使用されている。

【0004】

吸水性ポリマーのための製造方法は、"Modern Superabsorbent Polymer Technology"、F.L.BuchholzおよびA.T.Graham、Wiley-VCH、1998年、第69~118頁に記載されている。この場合、モノマー溶液を、たとえば混練機またはバンド型反応器中で、ベースポリマーへと重合させる。

20

【0005】

適用技術的な特性を改善するために、ベースポリマーは通常、表面架橋されるか、またはゲル後架橋される。この後架橋は当業者に自体公知であり、かつ有利には水性のゲル相中で、または粉碎し、かつ分級されたポリマー粒子の表面後架橋として行われる。

【0006】

EP-A-0811636は、混練機中での架橋ポリマーの製造を教示しており、その際、重合はまず剪断を行わないで実施される。モノマー溶液のゲル化後であって、ピーク温度に達する前になって初めて、混練羽根を運転させて、剪断によってポリマーゲルを粉碎する。

30

【0007】

JP-A-11/302306には、攪拌下に重合度が最大で30%に達するまで重合を実施する、吸水性ポリマーの製造方法が記載されている。残りの反応は連続的なバンド型反応器で行われる。

【0008】

EP-A-0955086は、バンド型反応器でポリマーゲルを製造することを教示しており、この場合、バンド上で均質に重合されたゲルが製造される。

40

【0009】

EP-A-1097946は、吸水性ポリマーを製造するための改善されたバンド型反応器を記載しており、この場合、前方の反応帯域で熱を除去し、かつ後方の反応帯域で熱を供給しており、ならびに該方法は、ゲル温度を接触なしで測定することにより制御される。ここでもまた、ポリマーゲルはピーク温度に達した後で初めて粉碎される。

【0010】

EP-A-0876888は、特殊な剪断ナイフの使用によってポリマーゲルを慎重に粉碎することを開示している。このことによって、ポリマーゲル中の架橋箇所の機械的な破損が回避され、かつ最終生成物中の抽出可能な成分の割合が低減される。

【0011】

50

WO - A - 03 / 38402 は、連続的な混練反応器中での架橋したポリマーの製造を教示している。反応熱は少なくとも部分的に、溶剤として存在する水の気化によって除去される。

【0012】

本発明の課題は、吸水性ポリマー粒子を製造するための改善された方法を提供することであり、この場合、特に抽出可能な成分の割合が低くあるべきである。特に、モノマー溶液の固体含有率および反応器中の空時収率が高い、吸水性ポリマー粒子の製造方法を提供することが課題である。

【0013】

前記課題は、ポリマーゲルの温度が少なくとも50℃に達し、かつモノマー反応率が最大で90モル%に達したときに該ポリマーゲルを反応器から取り出すことを特徴とする、モノマー溶液を重合することによって吸水性ポリマー粒子を製造する方法により解決された。

10

【0014】

ゲル温度は、重合の際に生じるポリマーゲルの温度であり、その際、ポリマーゲルは有利には少なくとも1000mPa s、特に有利には少なくとも5000mPa s、とりわけ有利には少なくとも25000mPa sの動粘性率を有する。

【0015】

モノマー反応率は、残留モノマーと当初使用されたモノマーとの比である。残留モノマー含有率はたとえばEDANA (European Disposables and Nonwovens Association) により推奨される試験法第410.02-02の「残留モノマー」により測定することができる。

20

【0016】

しかしまた、放出される反応熱によりモノマー反応率を測定することも可能である。

【0017】

本発明による方法は有利には連続的に実施する。

【0018】

重合は反応器中で、静的もしくは動的重合として実施することができる。静的重合の場合、反応混合物を反応器中で活性化させずに混合する。静的重合のために適切な反応器は、バンド型反応器であり、たとえばDE - A - 3825366およびUS 6,241,928に記載されている。動的重合の場合、反応混合物を反応器中で活性化させて混合する。動的重合のために適切な反応器は混練反応器であり、たとえばWO - A - 01 / 38402およびWO - A - 03 / 022896に記載されている。有利には静的重合を実施する。

30

【0019】

ポリマーゲルを反応器から取り出す際のゲル温度は、有利には少なくとも65℃、好ましくは少なくとも75℃、特に有利には少なくとも80℃、とりわけ有利には少なくとも85℃である。

【0020】

ポリマーゲルを反応器から取り出す際のモノマー反応率は、有利には最大で85モル%、好ましくは最大で80モル%、特に有利には最大で75モル%、とりわけ有利には最大で70モル%である。

40

【0021】

本発明の有利な実施態様では、ポリマーゲルがピーク温度に達する前に該ゲルを反応器から取り出す。ピーク温度は、重合の過程で達成される最高温度であり、通常は80～110℃、有利には92～105℃、特に有利には96～102℃である。

【0022】

本発明による方法で 사용할 ことができるモノマー溶液の固体含有率は、有利には23～70質量%、特に有利には30～50質量%、とりわけ有利には35～45質量%である。固体含有率は、全てのモノマーの合計であり、その際、架橋剤は考慮されない。

50

【0023】

重合の開始温度は、有利には0～30、特に有利には5～25、とりわけ有利には10～20である。開始温度は、反応器に供給されるモノマー溶液の温度である。

【0024】

有利には反応器から出るポリマーゲルを粉砕する。ポリマーゲルを粉砕することができる装置についてはいかなる制限もない。たとえば粉砕機、混練機および剪断ナイフを使用することができる。粉砕機中でポリマーゲルは多孔板に押し当てられる。混練機は、少なくとも1の回転羽根を有しており、その際回転する羽根がポリマーゲルを剪断力によって粉砕する。混練機が有利である。

【0025】

粉砕後にポリマーゲルは有利には少なくとも90質量%までが50mmより小さい粒径を有する。

【0026】

有利な実施態様では、ポリマーゲルに粉砕の前、粉砕中または粉砕後に少なくとも1の分離剤を添加する。有利には分離剤を直接、粉砕の前または粉砕中に添加する。有利には分離剤を直接、粉砕の前または粉砕中に添加する。この場合、粉砕の前に直接とは、有利には粉砕の15分前までに、特に有利には10分前、とりわけ有利には5分前までを意味する。分離剤は、粉砕されたゲル粒子同士の付着を低減する。適切な分離剤は、界面活性剤、たとえば12より小さいHLB値を有する界面活性剤、たとえばソルビタンモノオレート、無機粉末、たとえば熱分解法シリカ、および有機粉末、たとえば吸水性ポリマー粒子である。HLB値は、界面活性剤の水溶性もしくは油溶性の尺度であって、通例の方法により、たとえば"Surface Active Agents and Detergents"、第2巻、Interscience Publishers Inc.、第479頁以降に記載されている方法により測定することができるか、または開示されている表から導き出すことができる。粉末は通常、300μmより小さい、有利には250μmより小さい、特に有利には200μmより小さい、とりわけ有利には150μmより小さい平均粒径を有する。適切な吸水性ポリマー粒子は、有利には、吸水性ポリマー粒子を製造する際に生じ、かつ分級の際に篩下として分離されるポリマー粒子である。粒径はたとえばEDANAにより推奨される試験法の第420.2-02、「粒径分布」により測定することができる。有利には10質量%より少ない含水率、好ましくは5質量%より少なく、特に有利には3質量%より少ない含水率を有する乾燥させた吸水性ポリマー粒子を使用する。含水率はたとえばEDANAにより推奨される試験法の第430.2-02、「含水率」により測定することができる。

【0027】

本発明による方法でポリマーゲルを十分なモノマー含有率の存在下で粉砕することによって、剪断によって生じる損傷を修復することができる。

【0028】

粉砕されたポリマーゲルを一般には後反応させる。これは、有利には不活性ガス、つまり重合に影響を与えないガス、たとえば希ガス、窒素、二酸化炭素または水蒸気、特に有利には窒素下で実施し、前貯蔵される重合およびポリマーゲルの粉砕も同様である。ポリマーゲルは減圧して貯蔵することもでき、有利には900ミリバールより低い圧力、特に有利には800ミリバールより低い、とりわけ有利には500ミリバールより低い圧力で実施する。

【0029】

後反応のために、通例の容器、有利には漏斗型の床を有する円筒形の容器を使用することができる。該容器を換気するか、または不活性ガスを貫流させることができる。さらに該容器は、周囲に対して低下させた圧力を有していてもよい。たとえばこれにより水蒸気をゲルから除去することができる。このことによりポリマーゲルの過熱が防止され、かつポリマーゲルの含水率は低下し、このことによってその後の乾燥は容易になる。

【0030】

あるいはまたポリマーゲルを後反応の間に動かす、たとえば攪拌することができる。

【0031】

ポリマーゲルを重合反応器から取り出した後の後反応の時間は、一般に48時間、有利には0.2~30時間、特に有利には0.5~24時間、とりわけ有利には2~12時間であり、かつ温度は後反応の間はたとえば50~130、有利には70~100、特に有利には80~95である。

【0032】

後反応により重合は、有利には少なくとも98.5モル%、好ましくは少なくとも99モル%、特に有利には少なくとも99.5モル%、とりわけ少なくとも99.9モル%の所望のモノマー反応率になるまで継続される。

10

【0033】

ゲル中の残留モノマー含有率は、後反応によって一般に2質量%未満、有利には1.0質量%未満、好ましくは0.5質量%未満、特に有利には0.2質量%未満、とりわけ有利には0.1質量%未満に低下する。

【0034】

本発明による方法により、従来常用されていた反応器よりも小さい反応器を使用することが可能になる。その際に達成される節約は、後反応容器のための費用よりも明らかにより大きい。

【0035】

本発明による方法は、既存のバンド型反応器の容量を向上するためにも使用することができる。たとえば、バンド型反応器を付加的な混練反応器で補うことによってである。これによりより高いバンド速度ひいてはより高い処理量が可能となり、その際、ピーク温度は後方に、たとえばバンドを越えたところにまでシフトする。

20

【0036】

このことは、本発明による方法により、より高い処理量が可能であり、かつそれにもかかわらず、改善された品質を有する吸水性ポリマー粒子を製造することができることを意味している。

【0037】

有利には本発明による方法により製造した吸水性ポリマー粒子は、乾燥、分級および後架橋されている。

30

【0038】

こうして製造した吸水性ポリマー粒子は、高い遠心分離保持容量(CRC)、加圧下での高い吸収率(AUL0.3psi)および低い可溶性成分(抽出可能な成分16h)を有する。

【0039】

架橋した、吸水性ポリマー粒子はたとえば、F.L.BuchholzおよびA.T.Grahamによる単著、"Modern Superabsorbent Polymer Technology"、Wiley-VCH、1998年またはUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry、第6版、第35巻、第73~103頁に記載されている。

40

【0040】

架橋した吸水性ポリマー粒子は、一般に10~60g/g、有利には少なくとも15g/g、特に有利には少なくとも20g/g、とりわけ有利には少なくとも25g/gの遠心分離保持容量(CRC)を有する。遠心分離保持容量(CRC)は、EDANAにより推奨される試験法の第441.2-02、「遠心分離保持容量」により測定することができる。

【0041】

吸水性ポリマー粒子は、

- a) 少なくとも1のエチレン性不飽和の、酸基を有するモノマー、
- b) 少なくとも1の架橋剤、

50

c) 場合により 1 もしくは複数の、a) と共重合可能なエチレン性および / またはアリル不飽和モノマーおよび

d) 場合により、その上にモノマー a)、b) および場合により c) が少なくとも部分的にグラフトされうる、1 もしくは複数の水溶性ポリマー

を含有するモノマー溶液を重合し、その際に得られるベースポリマーを乾燥させ、分級し、

e) 少なくとも 1 の後架橋剤

により後処理し、乾燥させ、かつ熱により後架橋させることによって製造することができる。

【0042】

10

適切なモノマー a) はたとえばエチレン性不飽和カルボン酸、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸およびイタコン酸、またはこれらの誘導体、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルである。特に有利なモノマーは、アクリル酸およびメタクリル酸である。とりわけ有利であるのはアクリル酸である。

【0043】

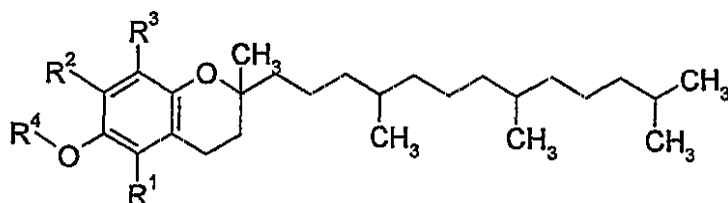
モノマー a)、特にアクリル酸は、有利に 0.025 質量%までのヒドロキノン半エーテルを有する。有利なヒドロキノン半エーテルはヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ) および / またはトコフェロールである。

【0044】

20

トコフェロールは、以下の式の化合物であると理解される：

【化1】



【0045】

30

式中、 R^1 は水素またはメチルを表し、 R^2 は水素またはメチルを表し、 R^3 は水素またはメチルを表し、かつ R^4 は水素または 1 ~ 20 個の炭素原子を有する酸基を表す。

【0046】

R^4 のための有利な基は、アセチル、アスコルビル、スクシニル、ニコチニルおよびその他の生理学的に認容性のカルボン酸である。カルボン酸はモノカルボン酸、ジカルボン酸またはトリカルボン酸であってよい。

【0047】

有利であるのは $R^1 = R^2 = R^3 =$ メチルの - トコフェロール、特にラセミ体の - トコフェロールである。 R^4 は特に有利には水素またはアセチルである。特に有利であるのは RRR - - トコフェロールである。

40

【0048】

モノマー溶液は、そのつどアクリル酸に対して有利には最大で 130 質量 ppm、特に有利には最大で 70 質量 ppm、好ましくは少なくとも 10 質量 ppm、特に有利には少なくとも 30 質量 ppm、特に有利には 50 質量 ppm 前後、のヒドロキノン半エーテルを含有しており、その際、アクリル酸塩は、計算上、アクリル酸として考慮される。たとえばモノマー溶液の製造のために、対応するヒドロキノン半エーテル含有率を有するアクリル酸を使用することができる。

【0049】

吸水性ポリマー粒子は架橋されている、つまり重合を少なくとも 2 の、ポリマー架橋中にラジカル共重合することができる重合可能な基を有する化合物の存在下で実施する。適

50

切な架橋剤 b) はたとえばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、テトラアリルオキシエタン、たとえば EP - A - 0 5 3 0 4 3 8 に記載されているもの、ジアクリレートおよびトリアクリレート、たとえば EP - A - 0 5 4 7 8 4 7、EP - A - 0 5 5 9 4 7 6、EP - A - 0 6 3 2 0 6 8、WO - A - 9 3 / 2 1 2 3 7、WO - A - 0 3 / 1 0 4 2 9 9、WO - A - 0 3 / 1 0 4 3 0 0、WO - A - 0 3 / 1 0 4 3 0 1 および DE - A - 1 0 3 3 1 4 5 0 に記載されているもの、アクリレート基以外に、別のエチレン性不飽和基を有する混合アクリレート、たとえば DE - A - 1 0 3 3 1 4 5 6 および出願番号 1 0 3 5 5 4 0 1 . 7 を有するドイツ特許出願に記載されているもの、または架橋剤混合物、たとえば DE - A - 1 9 5 4 3 3 6 8、DE - A - 1 9 6 4 6 4 8 4、WO - A - 9 0 / 1 5 8 3 0 および WO - A - 0 2 / 3 2 9 6 2 に記載されているものである。

10

【0050】

適切な架橋剤 b) は、特に N, N - メチレンビスアクリルアミドおよび N, N - メチレンビスメタクリルアミド、ポリオールの不飽和モノカルボン酸もしくはポリカルボン酸のエステル、たとえばジアクリレートまたはトリアクリレート、たとえばブタンジオール - もしくはエチレングリコールのジアクリレートもしくはメタクリレート、ならびにトリメチロールプロパントリアクリレートおよびアリル化合物、たとえばアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、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、リン酸のアリルエステルならびにビニルホスホン酸誘導体、たとえば EP - A - 0 3 4 3 4 2 7 に記載されているものである。さらに適切な架橋剤 b) は、ペンタエリトリトールジ - 、ペンタエリトリトールトリ - およびペンタエリトリトールテトラアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、エチレングリコールジアリルエーテル、グリセリンジ - およびグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールをベースとするポリアリルエーテル、ならびにエトキシ化されたこれらの化合物である。本発明による方法で使用するができるのは、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートであり、その際、使用されるポリエチレングリコールは、300 ~ 1000 の分子量を有する。

20

【0051】

しかし特に有利な架橋剤 b) は、3 ~ 20 個のエトキシ単位を有するグリセリン、3 ~ 20 個のエトキシ単位を有するトリメチロールプロパン、3 ~ 20 個のエトキシ単位を有するトリメチロールエタンのジアクリレートおよびトリアクリレート、特に 2 ~ 6 個のエトキシ単位を有するグリセリンの、または 3 個のプロポキシ単位を有するグリセリンまたはトリメチロールプロパンのトリメチロールプロパンの、ならびに 3 個の混合されたエトキシ単位またはプロポキシ単位を有するグリセリンまたはトリメチロールプロパンの、15 個のエトキシ単位を有するグリセリン、またはトリメチロールプロパンの、ならびに少なくとも 40 個のエトキシ単位を有するグリセリン、トリメチロールエタンまたはトリメチロールプロパンのジアクリレートおよびトリアクリレートである。

30

【0052】

とりわけ有利な架橋剤 b) は、アクリル酸またはメタクリル酸によりジアクリレートまたはトリアクリレートへとエステル化された、エトキシ単位および / またはプロポキシ単位を複数有するグリセリンであり、これらはたとえば WO - A - 0 3 / 1 0 4 3 0 1 に記載されている。特に有利であるのは、3 ~ 10 個のエトキシ単位を有するグリセリンのジアクリレートおよび / またはトリアクリレートである。とりわけ有利であるのは、1 ~ 5 個のエトキシ単位および / またはプロポキシ単位を有するグリセリンのジアクリレートおよび / またはトリアクリレートである。最も有利であるのは、3 ~ 5 個のエトキシ単位および / またはプロポキシ単位を有するグリセリンのトリアクリレートである。これらは吸水性ポリマー粒子中で特に低い残留含有率(一般に 10 質量 ppm 未満)により優れており、かつ該モノマーを用いて製造した吸水性ポリマー粒子の水性抽出物が、同じ温度の水と比較して、ほぼ変化のない表面張力(一般に少なくとも 0.068 N・m)を有する。

40

50

【 0 0 5 3 】

モノマー a) と共重合可能なエチレン性不飽和モノマー c) は、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、クロトン酸アミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノネオペンチルアクリレートおよびジメチルアミノネオペンチルメタクリレートである。

【 0 0 5 4 】

水溶性のポリマー d) として、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、デンプン誘導体、ポリグリコールまたはポリアクリル酸、有利にはポリビニルアルコールおよびデンプンを使用することができる。

10

【 0 0 5 5 】

吸水性ポリマー粒子は、いわゆるゲル重合法により水溶液中での重合によって製造される。この場合、1もしくは複数の親水性モノマーおよび場合により適切なグラフトベースの水溶液を、ラジカル開始剤の存在下に、有利には機械的な混合を行わずに、トロムスドルフ・ノリッシュ効果を使用して重合させる (M a k r o m o l . C h e m . 1, 1 6 9 (1 9 4 7 年))。水溶液の固体含有率、つまりモノマー、たとえばアクリル酸およびアクリル酸ナトリウムの含有率は、通常 2 3 ~ 7 0 質量 %、有利には 3 0 ~ 5 0 質量 %、特に有利には 3 5 ~ 4 5 質量 % である。水性のモノマー溶液は、0 ~ 3 0 の温度で、有利には 1 0 ~ 2 5 で、特に有利には 1 5 ~ 2 0 で、バンド上に施与する。重合反応は標準圧力でも、高めた、もしくは低い圧力下でも実施することができる。通常のとおり、重合は保護ガス雰囲気中で、有利には窒素および/または水蒸気下で実施することができる。重合を開始するために、高エネルギーの電磁線または通常の化学的な重合開始剤、たとえば有機過氧化物、たと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、たとえばアゾジイソブチロニトリル、ならびに無機ペルオキシ化合物、たとえば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ または $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ または H_2O_2 を使用することができる。これらは場合により還元剤、たとえば亜硫酸水素ナトリウムおよび硫酸鉄 (II) と組み合わせ、または還元成分として脂肪族および芳香族のスルフィン酸、たとえばベンゼンスルフィン酸およびトルエンスルフィン酸またはこれらの酸の誘導体を含むレドックス系、たとえば DE - A - 1 3 0 1 5 6 6 に記載されているような、スルフィン酸からなるマンニヒ付加物、アルデヒドおよびアミノ化合物と組み合わせ使用することができる。

20

30

【 0 0 5 6 】

得られるゲルは使用したモノマーに対して、たとえば 0 ~ 1 0 0 モル %、有利には 5 ~ 9 0 モル %、特に有利には 2 5 ~ 8 0 モル % が中和されており、その際、通例の中和剤を使用することができるが、有利にはアルカリ金属の水酸化物または酸化物、しかし特に有利には水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを使用することができる。中和されたベースポリマーの pH 値は、通常、5 ~ 7 . 5、有利には 5 . 6 ~ 6 . 2 である。

【 0 0 5 7 】

通常、中和は中和剤を水溶液として、または有利には固体として混合することによって達成される。中和は有利には重合前にモノマー溶液中で実施する。あるいはまたポリマーゲルを中和するか、または後中和することもできる。このためにゲルを一般には機械的に、たとえば粉碎機で粉碎し、かつ中和剤を噴霧するか、散布するか、または流して、慎重に混合する。このために、得られたゲル材料はなお数回、均質化のために粉碎することができる。

40

【 0 0 5 8 】

中和されたゲル材料はたとえばバンド型乾燥器またはローラー乾燥器により、残留湿分が有利に 1 0 質量 % 未満、特に 5 質量 % 未満になるまで乾燥させる。乾燥させたベースポリマーは、その後、粉碎し、かつ分級し、その際、粉碎のために通常はロールミル、ピン

50

ミルまたは揺動式ミルを使用することができる。分級したベースポリマーの粒径は有利には $45 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲であり、特に有利には $45 \sim 850 \mu\text{m}$ 、とりわけ有利には $100 \sim 800 \mu\text{m}$ であり、かつさらに有利であるのは $100 \sim 700 \mu\text{m}$ である。さらに有利な粒径は、 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 、 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ 、 $600 \mu\text{m}$ 未満、 $400 \mu\text{m}$ 未満、特に有利には $300 \mu\text{m}$ 未満であり、かつ最も有利であるのは $150 \mu\text{m}$ 未満である。この範囲内に全ての粒子の少なくとも 80% 、有利には少なくとも 90% が存在している。

【0059】

ベースポリマーのCRC値 $[g/g]$ は、詳細な説明に記載した方法により測定することができ、かつ有利には少なくとも 27 、特に少なくとも 29 、特に有利には少なくとも 31 、および最大で 39 、有利には最大で 35 である。

10

【0060】

ベースポリマーのAUL 0.3 psi は、詳細な説明に記載した方法により測定することができ、かつ有利には少なくとも 14 、特に少なくとも 17 、特に有利には少なくとも 21 、および最大で 27 、有利には最大で 23 である。

【0061】

吸水性ポリマー粒子の後架橋は通常、表面架橋剤の溶液を、乾燥したベースポリマー粉末上に噴霧して実施する。噴霧に引き続き、ポリマー粉末を熱により乾燥させ、その際、架橋反応は、乾燥の前にも乾燥中にも行われうる。

20

【0062】

有利であるのは、反応混合装置または混合および乾燥装置、たとえばLoedige（登録商標）ミキサー、BEPEx（登録商標）ミキサー、NAUTA（登録商標）ミキサー、SCHUGI（登録商標）ミキサー、NARA（登録商標）乾燥器、およびPROCESSELL（登録商標）中での架橋剤の溶液の噴霧である。さらに、流動層乾燥器を使用することもできる。

【0063】

乾燥は、混合機自体中でも、ジャケットの加熱または温風の吹き込みにより行うこともできる。同様に、後方に接続された乾燥機、たとえばホルデン乾燥機（棚型乾燥機）、回転管炉または加熱可能なスクリュウが適切である。あるいはまたたとえば共沸蒸留も乾燥法として利用することができる。

30

【0064】

有利な乾燥温度は $50 \sim 250$ の範囲、有利には $60 \sim 200$ 、および特に有利には $70 \sim 185$ である。反応混合機または乾燥器中のこの温度での有利な滞留時間は 60 分未満、有利には 30 分未満、特に有利には 10 分未満である。

【0065】

後架橋剤 e) は、単独で、またはその他の後架橋剤と組み合わせて使用することができ、たとえばエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ポリグリセリンジグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エチレンジアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット、ソルビトール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、2-オキサゾリドン、たとえば2-オキサゾリジノンまたはN-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリジノン、モルホリン-2, 3-ジオン、たとえばN-2-ヒドロキシエチル-モルホリン-2, 3-ジオン、N-メチル-モルホリン-2, 3-ジオン、N-エチル-モルホリン-2, 3-ジオンおよび/またはN-t-ブチル

40

50

- モルホリン - 2 , 3 - ジオン、2 - オキソテトラヒドロ - 1 , 3 - オキサジン、N - アシル - 2 - オキサゾリドン、たとえば N - アセチル - 2 - オキサゾリドン、二環式アミドアセテート、たとえば 5 - メチル - 1 - アザ - 4 , 6 - ジオキサ - ビシクロ [3 . 3 . 0] オクタン、1 - アザ - 4 , 6 - ジオキサ - ビシクロ [3 . 3 . 0] オクタンおよび / または 5 - イソプロピル - 1 - アザ - 4 , 6 - ジオキサ - ビシクロ [3 . 3 . 0] オクタン、および / またはビス - およびポリ - 2 - オキサゾリジノンである。

【 0 0 6 6 】

後架橋剤は有利には自体反応性でない溶剤、有利には低級アルコール、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、有利にはイソプロパノール中に、特に有利にはこれらの適切なアルコールの水溶液中に溶解させ、その際、該溶液のアルコール含有率は、10 ~ 90 質量 %、特に有利には 25 ~ 70 質量 %、特に 30 ~ 50 質量 % である。

10

【 0 0 6 7 】

その際、後架橋剤 e) は、使用されるポリマーに対して、0.01 ~ 1 質量 % の量で使用され、かつ架橋剤溶液自体は、使用されるポリマーに対して 1 ~ 20 質量 % の量で、有利には 3 ~ 15 質量 % の量で使用する。

【 0 0 6 8 】

有利な架橋剤 e) は、2 - オキサゾリドン、たとえば 2 - オキサゾリジノンまたは N - ヒドロキシエチル - 2 - オキサゾリジノン、N - アシル - 2 - オキサゾリジノン、たとえば N - アセチル - 2 - オキサゾリドン、2 - オキソテトラヒドロ - 1 , 3 - オキサジン、二環式アミドアセテート、たとえば 5 - メチル - 1 - アザ - 4 , 6 - ジオキサビシクロ [3 . 3 . 0] オクタン、1 - アザ - 4 , 6 - ジオキサ - ビシクロ [3 . 3 . 0] オクタンおよび / または 5 - イソプロピル - 1 - アザ - 4 , 6 - ジオキサ - ビシクロ [3 . 3 . 0] オクタン、ビス - 2 - オキサゾリドンおよび / またはポリ - 2 - オキサゾリジノンである。

20

【 0 0 6 9 】

特に有利な後架橋剤 e) は、2 - オキサゾリジノン、N - ヒドロキシエチル - 2 - オキサゾリジノンまたは N - ヒドロキシプロピル - 2 - オキサゾリジノンである。

【 0 0 7 0 】

本発明により製造された、後架橋された吸水性ポリマー粒子の C R C 値 [g / g] は、詳細な説明に記載した方法により測定することができ、かつ有利には少なくとも 20、特に少なくとも 24、とりわけ少なくとも 25、特に少なくとも 26、殊に有利には少なくとも 30 である。

30

【 0 0 7 1 】

本発明による方法により製造された、後架橋された吸水性ポリマー粒子の A U L 0.7 p s i 値 [g / g] は、詳細な説明に記載した方法により測定することができ、かつ有利には少なくとも 15、特に少なくとも 21、特に有利には少なくとも 22、とりわけ少なくとも 23、殊に有利には少なくとも 25 である。

【 0 0 7 2 】

本発明により製造された、後架橋された吸水性ポリマー粒子の抽出可能な成分 16 h 値 [質量 %] は、詳細な説明に記載した方法により測定することができ、かつ有利には 20 未満、特に 15 未満、特に有利には 12 未満、とりわけ 10 未満、殊に有利には 8 未満である。

40

【 0 0 7 3 】

本発明による有利な粒径範囲は 150 ~ 850 μm 、有利には 50 ~ 500 μm または 150 ~ 700 μm 、特に有利には 50 ~ 400 μm 、または 150 ~ 600 μm 、殊に有利には 50 ~ 300 μm または 150 ~ 500 μm である。全ての粒子の少なくとも 80 質量 % まで、有利には少なくとも 90 質量 % まで、および最も有利には 100 質量 % がこの範囲内である。

【 0 0 7 4 】

50

後架橋の質を測定するために、乾燥したヒドロゲルを、以下に記載されている試験法により測定する：

方法：

測定は、その他の記載がなければ、 23 ± 2 の周囲温度および $50 \pm 10\%$ の相対湿度で実施すべきである。吸水性ポリマー粒子は、測定前に良好に混合する。

【0075】

遠心分離保持容量 (C R C Centrifuge Retention Capacity)

遠心分離保持容量は、E D A N A により推奨される試験法第 4 4 1 . 2 - 0 2、「遠心分離保持容量」により測定することもできる。

【0076】

0 . 7 p s i (4 8 3 0 P a) の加圧下での吸収性 (A U L Absorbency Under Load)

加圧下での吸収性は、E D A N A により推奨される試験法第 4 4 2 . 2 - 0 2、「加圧下での吸収性」により測定することもできる。

【0077】

抽出可能な成分 1 6 h

吸水性ポリマー粒子の抽出可能な成分の含有率は、E D A N A により推奨される試験法第 4 7 0 . 2 - 0 2、「電位差滴定による抽出可能なポリマー含有率の測定」により測定することもできる。

【0078】

E D A N A 試験法はたとえば、European Disposables and Nonwovens Association、Avenue Eugene Plasky 157、B - 1030、ブリュッセル（ベルギー国）でも入出可能である。

【0079】

実施例

例 1：

冷却下で 75 モル % までは 50 質量 % の水酸化ナトリウムにより中和され、かつ水で希釈されたアクリル酸 (50 質量 p p m のヒドロキノンモノメチルエーテルにより安定化) から、固体含有率 35 質量 % を有するモノマー溶液 1 . 5 k g を製造した。固体含有率とは、アクリル酸ナトリウムとアクリル酸との質量部の合計の、全モノマー溶液の質量に対する比であると理解する。この溶液を約 10 に冷却し、合計で 3 個のエトキシ単位を有するグリセリンのトリアクリレート 1 . 7 1 g を供給し、かつ混合した。モノマー溶液は、上部が開いたポリエチレン製の冷凍用バッグに移され、かつ約 20 分間窒素で洗浄して酸素を除去した。該溶液の中央に熱電素子を懸下し、かつエッペンドルフ・ピペットを用い、かつ窒素を導通させながら溶液を混合しながら、開始剤として順次、水 13 g 中に溶解した過硫酸ナトリウム 1 . 5 g、水 10 g 中に溶解したアスコルビン酸 0 . 03 g、および水 1 . 3 g 中に溶解した過酸化水素 0 . 09 g (30 質量 %) を添加した。ポリマーゲルを取り出すまで、上部の気体空間にさらに窒素で被覆した。重合が開始され、かつ内部温度 91 で該バッグを迅速に回転させ、かつゲルを直接、運転中の、予備加熱され、かつ内側が窒素で被覆される粉砕機へと入れた。モノマー反応率は約 90 モル % であった。その際、なお重合するゲルを粉砕し、かつ粉砕機の多孔板の後方で、窒素でパージされている、ポリエチレン製の冷凍用バッグに収容した。次いでさらに 15 分間、終了するまで重合させ、その際、該ゲルを換気室中 90 で温度処理した。引き続き該ゲルを 160 で換気棚中のテフロン板の上で乾燥させ、実験室用ビンミルで粉砕し、かつ粒径 250 ~ 850 μ m に分級した。こうして得られた乾燥ベースポリマーの特性は、第 1 表に記載されている。

【0080】

ベースポリマーを実験室用混合機中で後架橋させた。ベースポリマー 20 g を、W a r n i g の実験室用ミキサーの、鋭利な歯を有していない攪拌装置を有する混合部中に装入し、かつ噴射により後架橋溶液をより小さい回転数で、良好に混合しながら徐々に滴加した。後架橋溶液は、以下の組成を有していた：イソプロパノール 1 . 5 g、水 3 . 0 g、

10

20

30

40

50

2 - オキサゾリジノン 0.02 g。良好な混合後に、湿ったポリマーを換気乾燥室中のウオッチガラス上で、180 で1時間乾燥させた。最後に乾燥させたポリマーを、850 μm の篩で分級して、凝集体を除去した。このポリマーでCRCならびにAUL 0.7 psiを測定した。その値は第1表に記載されている。

【0081】

例2：

例1と同様に実施したが、ただし、ゲルはすでに83 のゲル温度で取り出した。ゲルを取り出す際に、モノマー反応率は約80モル%であった。

【0082】

例3：

例1と同様に実施したが、ただし、ゲルはすでに58 のゲル温度で取り出し、かつ粉碎後にさらに30分間、重合させた。ゲルを取り出す際のモノマー反応率は約55モル%であった。

【0083】

例4：

例1と同様に実施したが、ただしゲルを87 のゲル温度で取り出し、予熱され、かつ窒素で洗浄される、実験室用の二軸スクリュウ混練機中に入れ、該混練機中で混練することによって直ちに粉碎した。ゲルを取り出す際にモノマー反応率は約85%であった。次いで、混練機中でさらに約10分間、反応させた。

【0084】

例5：

例1と同様に実施したが、ただし、ゲルを85 のゲル温度で取り出し、予熱され、かつ窒素で洗浄される、実験室用の二軸スクリュウ混練機中に入れ、その際、ゲル1.5 kgにさらに微細な（粒径50～300 μm ）乾燥した吸水性ポリマー150 gを分離剤として添加し、かつ混練機中で混練することにより直ちに粉碎した。ゲルを取り出す際に、モノマー反応率は約85モル%であった。次いでさらに約10分間、混練機中で反応させた。その際にゲルは極めて微細に分散しており、かつ表面はわずかに付着性であるにすぎなかった。

【0085】

例6：

例1と同様に実施したが、ただし合計して3個のエトキシ単位を有するグリセリンのトリアクリレート1.2 gを添加し、かつゲルを86 のゲル温度で取り出し、予熱され、かつ窒素で洗浄される、実験室用二軸スクリュウ混練機中へ直接入れ、その際、ゲル1.5 kgに、さらに微細な（粒径50～300 μm ）乾燥した吸水性ポリマー150 gを分離剤として添加し、かつ混練機中で混練することにより直ちに粉碎した。ゲルを取り出す際に、モノマー反応率は約85モル%であった。さらに約10分間、混練機中で反応させた。その際、ゲルは極めて微細に分散し、かつ表面はわずかに付着性であるにすぎなかった。

【0086】

例7：

例1と同様に実施したが、ただしゲルを81 のゲル温度で取り出し、予熱され、かつ窒素で洗浄される、実験室用二軸スクリュウ混練機中へ直接入れ、その際、ゲル1.5 kgに、さらにSpan（登録商標）20（ソルビタンモノラウレート）1.2 gを水約50 ml中に分散させて分離剤として添加し、かつ該混練機中で混練することにより直ちに粉碎した。ゲルを取り出す際に、モノマー反応率は約80モル%であった。さらに約10分間、混練機中で反応させた。その際、ゲルは微細に分散し、かつほとんど付着性を有していなかった。

【0087】

比較例1：

例1と同様に実施したが、ただしゲルを付加的に外部に向かって断熱されたプラスチック

10

20

30

40

50

クバッグ中で完全に重合させ、その際、反応材料の中心でのピーク温度は約 100 であり、かつゲルをピーク温度に達した約 60 分後であって、冷却を開始した時に初めて粉碎機に入れて粉碎した。ゲルを取り出す際に、モノマー反応率は 98 モル%以上であった。粉碎したゲルを引き続き直ちに例 1 に記載されているように乾燥、粉碎および分級した。ポリマーはこの場合に剪断によって損傷され、このことによりベースポリマーの抽出可能なポリマー割合は高くなり、かつ後架橋したポリマーの AUL 0.7 psi は小さくなった。

【0088】

【表 1】

第1表ーベースポリマーおよび後架橋したポリマーの特性

	CRC [g/g]	抽出可能な割合 16h [質量%]	CRC* [g/g]	AUL 0.7 psi* [g/g]
例1	37,2	9,7	29,5	24,0
例2	38,0	9,2	29,8	24,2
例3	37,9	9,0	30,0	24,5
例4	37,5	9,3	30,1	24,0
例5	33,0	7,8	27,6	24,7
例6	36,8	8,7	29,3	24,1
例7	37,0	10,0	30,0	23,9
比較例1	39,5	12,1	31,5	22,0

*) 後架橋したポリマー

【国際調査報告】

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061087

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08F8/00	C08F2/18	C08F20/06 A61L15/22
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RESEARCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C08F		
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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 811 636 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-16
A	EP 1 097 946 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 9. Mai 2001 (2001-05-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
A	WO 93/21237 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28. Oktober 1993 (1993-10-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1-16
A	US 2005/051925 A1 (GARTNER HERBERT A ET AL) 10. März 2005 (2005-03-10) Absatz [0022] - Absatz [0027]; Ansprüche	1-16
-/-		
<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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2006		10/07/2006
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 Beadlester Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061087

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 856 410 A (CARRICO ET AL) 5. Januar 1999 (1999-01-05) Spalte 4, Zeile 55 - Zeile 67 Ansprüche; Beispiele -----	1-16
A	EP 0 632 067 A (BAYER AG) 4. Januar 1995 (1995-01-04) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/061087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0811636	A	10-12-1997	CN 1171411 A	28-01-1998
			DE 69706234 D1	27-09-2001
			DE 69706234 T2	13-06-2002
			US 6194531 B1	27-02-2001
EP 1097946	A	09-05-2001	DE 60012108 D1	19-08-2004
			DE 60012108 T2	25-08-2005
			JP 2001131209 A	15-05-2001
			US 6667372 B1	23-12-2003
WO 9321237	A	28-10-1993	AU 4103093 A	18-11-1993
			DE 69302686 D1	20-06-1996
			DE 69302686 T2	28-11-1996
			EP 0636149 A1	01-02-1995
			JP 3474567 B2	08-12-2003
			JP 7505913 T	29-06-1995
			KR 257493 B1	01-06-2000
US 2005051925	A1	10-03-2005	KEINE	
US 5856410	A	05-01-1999	KEINE	
EP 0632067	A	04-01-1995	CA 2126801 A1	31-12-1994
			DE 4321764 A1	12-01-1995
			JP 7033829 A	03-02-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/061087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F8/00 C08F2/18 C08F20/06 A61L15/22

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)

C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 811 636 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 10 December 1997 (1997-12-10) cited in the application claims; examples	1-16
A	EP 1 097 946 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 9 May 2001 (2001-05-09) cited in the application the whole document	1-16
A	WO 93/21237 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 28 October 1993 (1993-10-28) cited in the application claims; examples	1-16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 June 2006

Date of mailing of the international search report

10/07/2006

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

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/061087

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/051925 A1 (GARTNER HERBERT A ET AL) 10 March 2005 (2005-03-10) paragraph [0022] - paragraph [0027]; claims	1-16
A	US 5 856 410 A (CARRICO ET AL) 5 January 1999 (1999-01-05) column 4, line 55 - line 67 claims; examples	1-16
A	EP 0 632 067 A (BAYER AG) 4 January 1995 (1995-01-04) the whole document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/061087

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0811636	A	10-12-1997	CN 1171411 A	28-01-1998
			DE 69706234 D1	27-09-2001
			DE 69706234 T2	13-06-2002
			US 6194531 B1	27-02-2001
EP 1097946	A	09-05-2001	DE 60012108 D1	19-08-2004
			DE 60012108 T2	25-08-2005
			JP 2001131209 A	15-05-2001
			US 6667372 B1	23-12-2003
WO 9321237	A	28-10-1993	AU 4103093 A	18-11-1993
			DE 69302686 D1	20-06-1996
			DE 69302686 T2	28-11-1996
			EP 0636149 A1	01-02-1995
			JP 3474567 B2	08-12-2003
			JP 7505913 T	29-06-1995
			KR 257493 B1	01-06-2000
US 2005051925	A1	10-03-2005	NONE	
US 5856410	A	05-01-1999	NONE	
EP 0632067	A	04-01-1995	CA 2126801 A1	31-12-1994
			DE 4321764 A1	12-01-1995
			JP 7033829 A	03-02-1995

フロントページの続き

(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,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,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(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

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ウルリッヒ リーゲル

ドイツ連邦共和国 ラントシュトゥール カルディナール フォン ベッティンガーシュトラッセ
6

(72)発明者 トーマス ダニエル

ドイツ連邦共和国 ヴァルトゼー ヨーゼフ - ハイドン - シュトラッセ 7

(72)発明者 ディーター ヘルメリング

ドイツ連邦共和国 ベール - イッゲルハイム アム ヴァッサートゥルム 19

(72)発明者 マーク エリオット

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ニーチェシュトラッセ 76

Fターム(参考) 4F070 AA32 AA36 AA37 AE08 AE14 BA02 BB05 BB07 DA41 DA47

DA48

4J011 AB01 AB08 HA02 HB01 HB02 HB05 HB07