(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2010-504534
(P2010-504534A)
(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）
G01F 1/74	***(2006.01)***	G01F	1/74		2F035
G01F 1/66	***(2006.01)***	G01F	1/66	Z	4F070
C08F 2/16	***(2006.01)***	C08F	2/16		4J011
C08J 3/12	***(2006.01)***	C08J	3/12	CEYZ	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2009-529675 (P2009-529675)
(86)(22)出願日　平成19年9月24日 (2007.9.24)
(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/EP2007/060075
(87)国際公開番号　WO2008/037674
(87)国際公開日　平成20年4月3日 (2008.4.3)
(31)優先権主張番号　06121229.6
(32)優先日　平成18年9月25日 (2006.9.25)
(33)優先権主張国　欧州特許庁 (EP)

(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】吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法

(57)【要約】
吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法であって少なくとも１つの粒子状の搬送物質量流量が入射された電磁波によって測定される製造方法。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法であって少なくとも１つの粒子状の搬送物質量流量が測定される製造方法において、電磁波を、少なくとも０．１ｍ／ｓの速度で流動している搬送物質量流量に入射することを特徴とする方法。
【請求項２】
請求項１に記載の方法において、搬送物質量流量を、円形の断面を有する管中で搬送することを特徴とする方法。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の方法において、搬送物質量流量を、気圧的に搬送することを特徴とする方法。
【請求項４】
請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法において、搬送物質量流量が、少なくとも部分的に吸水性ポリマー粒子を含有することを特徴とする方法。
【請求項５】
請求項４に記載の方法において、搬送された吸水性ポリマー粒子が、１０質量％未満の含水率を有することを特徴とする方法。
【請求項６】
請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法において、搬送物質量流量を、連続的に測定することを特徴とする方法。
【請求項７】
請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法において、電磁波を、ダイオードレーザによって入射することを特徴とする方法。
【請求項８】
請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法において、入射される電磁波が、マイクロ波であることを特徴とする方法。
【請求項９】
請求項１から８までのいずれか１項に記載の方法において、搬送物質量流量の測定を、プロセス障害の検出のために使用することを特徴とする方法。
【請求項１０】
請求項１から８までのいずれか１項に記載の方法において、搬送物質量流量の測定を、制御装置内の設定値の適合のために使用することを特徴とする方法。
【請求項１１】
請求項１から１０までのいずれか１項に記載の方法において、吸水性ポリマー粒子が、少なくとも５０モル％までが、少なくとも部分的に中和された重合されたアクリル酸を含有することを特徴とする方法。
【請求項１２】
請求項１から１１までのいずれか１項に記載の方法において、吸水性ポリマー粒子が、少なくとも１５ｇ／ｇの遠心保持能力を有することを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法において、少なくとも１つの粒子状の搬送物質量流量（Ｆｏｅｒｄｅｒｇｕｔｍａｓｓｅｎｓｔｒｏｍ）を入射された電磁波によって測定する方法に関する。
【０００２】
吸水性ポリマー粒子の製造は、モノグラフ"Ｍｏｄｅｒｎ Ｓｕｐｅｒａｂｓｏｒｂｅｎｔ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ", Ｆ．Ｌ．Ｂｕｃｈｈｏｌｚ及びＡ．Ｔ．Ｇｒａｈａｍ, Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ, １９９８, 第７１～１０３頁に記載される。
【０００３】

吸水性ポリマーは、おむつ、タンポン、生理帯及びその他の衛生用品を製造するための、水溶液を吸収する製品として使用されているが、農業園芸における保水剤としても使用されている。

【０００４】

該吸水性ポリマーの特性は、架橋度によって調節することができる。架橋度が高まると、ゲル強度が高まり、そして遠心保持能力（ＣＲＣ）が低下する。

【０００５】

例えばおむつでの膨潤ゲルベッドにおける液体通過性（Ｆｌｕｅｓｓｉｇｋｅｉｔｓｗｅｉｔｅｒｌｅｉｔｕｎｇ）（ＳＦＣ）並びに圧力下吸収（ＡＵＬ）などの応用特性の改善のためには、吸水性ポリマー粒子は、一般に、後架橋される。それによって、粒子表面の架橋度のみが高まり、そうして圧力下吸収（ＡＵＬ）と遠心保持能力（ＣＲＣ）とのつながりを少なくとも部分的になくすことができる。前記の後架橋は、水性ゲル相中で実施することができる。しかし、好ましくは、乾燥され、粉砕されかつ篩別されたポリマー粒子（基礎ポリマー）は、その表面上で後架橋剤によって被覆され、熱的に後架橋され、そして乾燥される。このために適切な架橋剤は、親水性ポリマーのカルボキシル基と共有結合を形成することができる少なくとも２の基を有する化合物である。

【０００６】

ＥＰ１４２６１５７号Ａ１は、吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法を記載している。個々の方法工程は、緩衝容器によって切り離されている。後架橋において連続的な配量を保証するために、２つの受容器を使用することが提案される。後架橋への搬送物質量流量は、該受容器への充填状態の変化の測定によって決定される。

【０００７】

ＷＯ２００５／１２２０７５号Ａ１は、吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法において、人工神経回路網を介して調節する方法を開示している。使用例では、遠心保持能力（ＣＲＣ）のモノマー溶液の架橋剤含有率に対する依存性が、遠心保持能力（ＣＲＣ）の制御のために用いられる。

【０００８】

ＷＯ９６／２４８３８号Ａ１は、搬送物質量流量の測定のための、特に火力発電所での炭素粉塵を有するボイラの燃焼の制御のための光学的方法を記載している。

【０００９】

ＤＥ１９９１１６５４号Ｃ１は、粒子の速度と寸法の測定のための装置を開示している。

【００１０】

本発明の課題は、吸水性ポリマー粒子の連続的な製造のための改善された方法を提供することであった。特に、本方法は高いプロセス安定性の点で優れているべきである。更に、プロセス障害は直ちに検出できることが望ましい。

【００１１】

本発明の更なる課題は、技術水準に対して少ない緩衝容器しか必要としない、吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法を提供することであった。

【００１２】

前記課題は、吸水性ポリマー粒子の連続的な製造方法であって少なくとも１つの粒子状の搬送物質量流量が測定される製造方法において、電磁波を、少なくとも０．１ｍ／ｓの速度で流動している搬送物質量流量に入射することを特徴とする方法によって解決された。

【００１３】

吸水性ポリマー粒子は、一般に少なくとも１５ｇ／ｇ、好ましくは少なくとも２０ｇ／ｇ、有利には少なくとも２５ｇ／ｇ、特に有利には少なくとも３０ｇ／ｇ、殊に有利には少なくとも３５ｇ／ｇの遠心保持能力（ＣＲＣ）を有する。吸水性ポリマー粒子の遠心保持能力は、通常は、６０ｇ／ｇ未満であり、その際、遠心保持能力（ＣＲＣ）は、ＥＤＡＮＡ（欧州不織布工業会（Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｄｉｓｐｏｓａｂｌｅｓ ａｎｄ Ｎｏｎｗ

ｏｖｅｎｓ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎ））によって推奨された試験方法Ｎｏ．４４１．２－０２"遠心保持能力（Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ ｃａｐａｃｉｔｙ）"によって測定される。

【００１４】

本発明による方法により測定される、粒子状の搬送物質量流量は、目的生成物の粒子寸法とは異なる粒子寸法を有してよい。例えば、１５０μｍ未満の直径を有する粒子又は８５０μｍより大きい直径を有する粒子からなる搬送物質量流量を測定することができる。かかる粒子は、通常は、プロセスにおいて、相応の分級工程を介して分離され、そして好ましくは別の位置で該プロセスへと返送される。しかし、吸水性ポリマー粒子とは別の粒子、例えば約１０ｎｍの平均直径を有する一次粒子を有する熱分解法シリカからなる搬送物質量流量を測定することもできる。

【００１５】

搬送物質量流量の測定は、搬送物質量流量と共に単位時間あたりに輸送される物質を測定することを意味する。

【００１６】

電磁線の波長には制限を受けない。しかし有利には、レーザダイオードを照射源として使用することができる。レーザダイオードによって放出される放射線の波長は、有利には０．５～５０μｍ（６～６００ＴＨｚ）である。しかしまた、マイクロ波を電磁線として使用することも可能である。その際、その波長は、有利には１～１０ｍｍ（３０～３００ＧＨｚ）である。

【００１７】

搬送物質量流量は、例えば、入射された電磁波が、搬送物質量流量の粒子によって回折されることによって測定できる。光検出器によって、その回折をもとに、例えばＤＥ１９９１１６５４号Ｃ１に記載されるようにして、粒子寸法と粒子速度を測定することができる。このために、有利にはレーザダイオードが照射源として使用される。係る測定は、例えば測定装置Ｐａｒｓｕｍ（登録商標）ＩＰＰ５０（Ｍａｌｖｅｒｎ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ ＧｍｂＨ社、Ｈｅｒｒｅｎｂｅｒｇ，ＤＥ）を用いて実施することができる。粒子寸法と粒子速度から、搬送物質量流量を計算することができる。

【００１８】

更に、搬送物質量流量は、入射された電磁波が、搬送物質量流量の粒子から反射されることによって測定できる。引き続き、反射された電磁波を、その周波数と振幅に関して、例えばＷＯ９６／２４８３８号Ａ１に記載されるようにして評価する。このために、有利にはマイクロ波が使用される。係る測定は、例えば測定装置ＳｏｌｉｄＦｌｏｗ（ＳＷＲ ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ Ｍｅｓｓｔｅｃｈｎｉｋ ＧｍｂＨ社、Ｓｃｈｌｉｅｎｇｅｎ，ＤＥ）によって実施できる。

【００１９】

２０ｃｍより大きい管径の場合に、好ましくは２もしくは３個のセンサが使用され、その際、該センサは９０°もしくは１２０°で互いに配置されていることが望ましい。

【００２０】

該センサは、操業開始前に較正され、その際、有利には少なくとも３つの搬送物質量流量が、非線形挙動の認識のために使用される。

【００２１】

入射の間の搬送物質量流量の速度は、有利には少なくとも１ｍ／ｓ、有利には少なくとも５ｍ／ｓ、特に有利には少なくとも１０ｍ／ｓ、殊に有利には少なくとも１２ｍ／ｓである。４０ｍ／ｓより高い速度は、それに関連する機械的負荷の増大に基づきあまり好ましくない。

【００２２】

搬送物質量流量は、通常は、円形の断面を有する管中で搬送され、好ましくはステンレス鋼が使用される。搬送物質量流量は、気圧的に及び／又は重力的に搬送することができる。

【００２３】
好ましくは、搬送物質量流量は、少なくとも部分的に吸水性ポリマー粒子を含有する。搬送される吸水性ポリマー粒子の含水率は、好ましくは０．１～１０質量％、特に有利には０．５～８質量％、殊に有利には１～５質量％であり、その際、含水率は、ＥＤＡＮＡ（欧州不織布工業会）によって推奨される試験法第４３０．２－０２"湿分含量（Ｍｏｉｓｔｕｒｅ　ｃｏｎｔｅｎｔ）"に従って測定される。
【００２４】
搬送物質量流量は、通常は連続的に測定される。これは、搬送物質量流量と共に単位時間あたりに搬送される全ての物質を、予想外の撹乱を除き測定することを意味する。
【００２５】
気圧的搬送での最適なガス初速度は、搬送導管の直径に依存する。この依存性は、最良にはフルード数で記載される：
【数１】

$$Fr = \frac{v}{\sqrt{D \times g}}$$

Ｆｒ＝フルード数
ｖ＝ガス速度
Ｄ＝輸送導管の内径
ｇ＝重力加速度
本発明による気圧的搬送でのフルード数は、好ましくは１０～４０、特に有利には１１～３０、殊に有利には１２～２０である。
【００２６】
搬送速度が低すぎる場合には、気圧的搬送は不安定になり、より高い搬送速度は、機械的負荷の増大の結果として不所望な摩擦を高める。
【００２７】
気圧的搬送の搬送物負荷は、好ましくは０．５～２０ｋｇ／ｋｇ、特に有利には１～１０ｋｇ／ｋｇ、殊に有利には２～６ｋｇ／ｋｇであり、その際、該搬送物負荷は、搬送物質量流量とガス質量流量との商である。
【００２８】
基本的に、搬送物負荷が高まると、最適なガス初速度も高まる。
【００２９】
気圧的搬送が行われる管状導管の直径は、好ましくは３～３０ｃｍ、特に有利には４～２５ｃｍ、殊に有利には５～２０ｃｍである。管径が小さすぎると、気圧的搬送を通じてより高い機械的負荷がもたらされ、それにより不所望な摩擦を促進する。管径が大きすぎると、搬送導管における吸水性ポリマー粒子の同様に不所望な沈降が起こることがある。
【００３０】
本発明による方法は、吸水性ポリマーの製造において高いプロセス安定性と、プロセス障害の迅速な検出を可能にする。
【００３１】
突然の変化は、しばしばプロセス障害の指標である。例えば、使用される分級法に際して使用される篩別機を監視することができる。搬送物質量流量の急激な増大は、その際、篩いの破損を示している。プロセス障害の迅速な認識は、規格外製品の量を減らす。
【００３２】
更に、分級法でその閉塞及び／又は篩い過剰負荷の結果として、個別の篩分級物の割合を徐々に推移されることがある。この障害は、分級の分離精度を低下させ、そして前記障害は、本発明による搬送物質量流量の適時の測定によって早期に認識することができる。
【００３３】
搬送物質量流量の測定は、制御装置内の設定値の適合のためにも使用することができる

。そのための例は、気圧的搬送でのガス質量流量の制御、後乾燥での加熱温度の制御、そして重合と同時に小粒（細粒）を返送する場合の架橋剤量の制御である。それらの例は、以下のように説明される：

吸水性ポリマー粒子は、好ましくは気圧的搬送システムによって輸送され、その際、基本的に３種の搬送様式に区別できる。

【００３４】

高いガス速度の範囲での飛行搬送と流動搬送は、ほぼ、自由流動される個々の粒子の法則に当てはまる。それは古典的な様式の気圧的搬送である。生成物の沈積は全く起こらない。実質的に均一な搬送物分布が管中には存在する。

【００３５】

ガス速度が低下すると、束状搬送の範囲に至り、そこでは搬送物は、とりわけ管の下半分で流動する。管の上半分では、飛行搬送が存在する。

【００３６】

ガス速度が小さい場合に、搬送は、極めてゆっくりと、高密度流（プラグ搬送、インパルス搬送）として高い圧力損失を伴って起こる。

【００３７】

高い搬送速度は、吸水性ポリマー粒子の機械的負荷を高め、そして不所望な摩擦をもたらす。従って、低い搬送速度が好ましい。

【００３８】

しかし束状搬送の範囲で搬送速度が低すぎると問題である。それというのも、高密度流搬送と束状搬送との間の不安定な範囲においては安定な搬送が不可能だからである。むしろ、その際に生ずる機械的負荷は、取り付け具から搬送導管を引き抜くまでに、搬送システムに深刻な被害をもたらすことがある。

【００３９】

例えば搬送物質量流量が気圧的搬送システムの不均一な負荷の結果として高まって、かつガス質量流量が十分に高められていない場合に、低すぎる搬送速度が生ずることがある。

【００４０】

本発明による方法は、ここで搬送導管の前方領域で既に実際の搬送物質量流量の適時の測定を可能にする。それは、ガス質量流量の迅速な適合を可能にする。それによって、不安定な範囲とのより低い安全性間隔が可能となり、かつ気圧的搬送は、より低い搬送速度で行うことができる。不所望な摩擦を最小限にすることができる。

【００４１】

本発明による方法は、また、後乾燥での加熱温度の制御のためにも使用することができる。

【００４２】

通常は、重合に際して生ずるヒドロゲルは、バンド乾燥器で乾燥される。その乾燥の後に、不完全に乾燥された部分を、例えばＥＰ９４８９９７号Ａ２に記載されるようにして分離する。不完全に乾燥された部分は、個別の乾燥器中で後乾燥することができる。

【００４３】

不完全に乾燥された部分の量は、明らかな変動を受ける。従って、この量変動を１つの受容器を介して正常なものにすることが好ましい。

【００４４】

本発明による方法による搬送物質量流量の適時の測定によって、後乾燥の乾燥性能を最適に適合させることができ、１つの受容器がもはや必要なくなる。

【００４５】

しかし本発明による方法は、また、重合と同時に小粒（細粒）を返送する場合に架橋剤の制御のためにも使用することができる。

【００４６】

吸水性ポリマー粒子の製造に際して、粉砕の後にも、後架橋の後にも分級される。その

際に、小粒（細粒）が分離される。経済的な理由から、この小粒（細粒）を返送することが合理的である。好ましくは、粉砕後に生ずる小粒（細粒）も後架橋の後に生ずる小粒（細粒）もいずれも共通のサイロにおいて一緒に貯蔵し、かつ重合へと搬送される。

【００４７】

ここで、返送された後架橋された小粒は、最終生成物の遠心保持能力（ＣＲＣ）を低下させることが明らかになった。従って、重合時の架橋剤量は、返送された後架橋された小粒（細粒）の量に相応して適合させる必要がある。このためには、本発明による方法が特に良好に適している。返送された小粒（細粒）の搬送物質量流量の適時の測定によって、直接的に、返送された混合物中の後架橋された小粒（細粒）の割合が計算され、重合時の架橋剤量を適合させることができる。

【００４８】

好ましくは、この測定ユニットは、同時に、既に上述した篩別の監視のために使用され、それによって該プロセス中での測定装置の数を少なく保つことができる。

【００４９】

本発明による方法で使用される吸水性ポリマー粒子は、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマーａ）と、選択的に少なくとも１つの架橋剤ｂ）と、少なくとも１つの開始剤ｃ）と、水ｄ）とを含有するモノマー溶液の重合によって製造することができる。

【００５０】

モノマーａ）は、好ましくは水溶性である。すなわち、２３℃での水中での溶解度は、一般に少なくとも１ｇ／１００ｇ（水）、好ましくは少なくとも５ｇ／１００ｇ（水）、特に有利には少なくとも２５ｇ／１００ｇ（水）、殊に有利には少なくとも５０ｇ／１００ｇ（水）であり、それを、好ましくは１つの酸基ごとに有する。

【００５１】

好適なモノマーａ）は、例えばエチレン性不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸である。特に好ましいモノマーは、アクリル酸及びメタクリル酸である。殊に、アクリル酸が好ましい。

【００５２】

好ましいモノマーａ）は、少なくとも１つの酸基を有し、その際、該酸基は、好ましくは少なくとも部分的に中和されている。

【００５３】

モノマーａ）の全量に対するアクリル酸及び／又はそれらの塩の割合は、有利には少なくとも５０モル％、特に有利には少なくとも９０モル％、殊に有利には少なくとも９５モル％である。

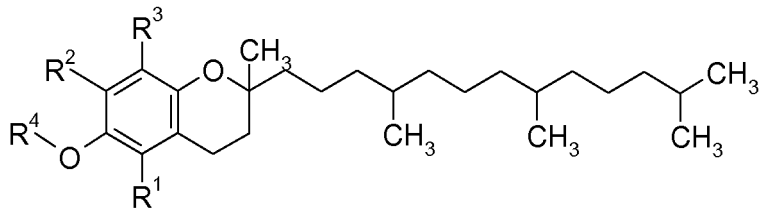
【００５４】

モノマーａ）、特にアクリル酸は、有利には０．０２５質量％までのヒドロキノン半エーテルを含む。好ましい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）及び／又はトコフェロールである。

【００５５】

トコフェロールとは、以下の式

【化１】



［式中、R^1は、水素もしくはメチルを意味し、R^2は、水素もしくはメチルを意味し、R^3は、水素もしくはメチルを意味し、かつR^4は、水素もしくは１～２０個の炭素原子を有する酸基を意味する］で示される化合物を表す。

【００５６】

R^4についての好ましい基は、アセチル、アスコルビル、スクシニル、ニコチニル及び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、ジカルボン酸もしくはトリカルボン酸であってよい。

【００５７】

有利には、R^1＝R^2＝R^3＝メチルであるα－トコフェロール、特にラセミ体のα－トコフェロールである。R^1は、特に有利には水素又はアセチルである。特に有利には、ＲＲＲ－α－トコフェロールである。

【００５８】

モノマー溶液は、それぞれアクリル酸に対して、有利には高くても１３０質量ｐｐｍ、特に有利には高くても７０質量ｐｐｍ、好ましくは少なくとも１０質量ｐｐｍ、特に好ましくは少なくとも３０質量ｐｐｍ、特に約５０質量ｐｐｍのヒドロキノン半エーテルを含有し、その際、アクリル酸塩は、アクリル酸としてともに考慮される。例えば、モノマー溶液の製造のために、ヒドロキノン半エーテルの相応の含有率を有するアクリル酸を使用することができる。

【００５９】

架橋剤ｂ）は、少なくとも２つの重合可能な基を有し、それらがラジカル的に重合してポリマー網目構造を形成しうる化合物である。好適な架橋剤ｂ）は、例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（それらはＥＰ５３０４３８号Ａ１に記載されている）、ジアクリレート及びトリアクリレート（それらはＥＰ５４７８４７号Ａ１、ＥＰ５５９４７６号Ａ１、ＥＰ６３２０６８号Ａ１、ＷＯ９３／２１２３７号Ａ１、ＷＯ２００３／１０４２９９号Ａ１、ＷＯ２００３／１０４３００号Ａ１、ＷＯ２００３／１０４３０１号Ａ１及びＤＥ１０３３１４５０号Ａ１に記載される）、混合型アクリレートであってアクリレート基の他に更なるエチレン性不飽和基を有するもの（それらはＤＥ１０３３１４５６号Ａ１及びＤＥ１０３５５４０１号Ａ１に記載される）又は架橋剤混合物（それらは例えばＤＥ１９５４３３６８号Ａ１、ＤＥ１９６４６４８４号Ａ１、ＷＯ９０／１５８３０号Ａ１及びＷＯ２００２／３２９６２号に記載されている）である。

【００６０】

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、不飽和モノカルボン酸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又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又はエチレングリコールジアクリレート、又はブタンジオールジメタクリレート又はエチレングリコールジメタクリレート並びにトリメチロールプロパントリアクリレート及びアリル化合物、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、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並びに例えば、ＥＰ３４３４２７号Ａ２中に記載されているようなビニルホスホン酸誘導体である。更に適した架橋剤ｂ）は、ペンタエリトリトールジ－、ペンタエリトリトール－及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－及びグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールを基礎とするポリアリルエーテル、並びにそれらのエトキシ化された別形である。本発明による方法においては、ポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレートを使用可能であり、その際、使用されるポリエチレングリコールは、１００～１０００の分子量を有する。

【００６１】

しかしながら、特に好ましい架橋剤ｂ）は、３ないし２０エトキシ化されたグリセリンの、３ないし２０エトキシ化されたトリメチロールプロパンの、３ないし２０エトキシ化されたトリメチロールエタンのジ－及びトリアクリレート、特に２ないし６エトキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ－及びトリアクリレート、３プロポキ

シ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ－及びトリアクリレートであり、並びに３混合エトキシ化された又はプロポキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ－及びトリアクリレート、１５エトキシ化されたグリセリンの又はトリメチロールプロパンのジ－及びトリアクリレート、並びに少なくとも４０エトキシ化されたグリセリンの、トリメチロールエタンのもしくはトリメチロールプロパンのジ－及びトリアクリレートである。

【００６２】

殊に好ましい架橋剤ｂ）は、例えばＷＯ２００３／１０４３０１号Ａ１に記載される、アクリル酸もしくはメタクリル酸とエステル化してジ－又はトリアクリレートとなった多重エトキシ化された及び／又はプロポキシ化されたグリセリンである。特に有利には、３ないし１０エトキシ化されたグリセリンのジアクリレート及び／又はトリアクリレートである。殊に、１ないし５エトキシ化された及び／又はプロポキシ化されたグリセリンのジアクリレート又はトリアクリレートが好ましい。最も好ましくは、３ないし５エトキシ化された及び／又はプロポキシ化されたグリセリンのトリアクリレートである。

【００６３】

架橋剤ｂ）の量は、それぞれモノマー溶液に対して、有利には０．０１～５質量％、特に有利には０．０５～２質量％、殊に有利には０．１～１質量％である。

【００６４】

開始剤ｃ）としては、重合条件下でラジカル形成する全ての化合物、例えばペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物及びいわゆるレドックス開始剤を使用することができる。水溶性の開始剤を使用することが好ましい。多くの場合に、種々の開始剤の混合物、例えば過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムもしくはペルオキソ二硫酸カリウムとからの混合物を使用することが好ましい。過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムとからの混合物は、あらゆる任意の比率で使用することができる。

【００６５】

特に好ましい開始剤ｃ）は、アゾ開始剤、例えば２，２′－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド及び２，２′－アゾビス［２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］ジヒドロクロリド及び光開始剤、例えば２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン及び１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、レドックス開始剤、例えば過硫酸ナトリウム／ヒドロキシメチルスルフィン酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム／ヒドロキシメチルスルフィン酸、過酸化水素／ヒドロキシメチルスルフィン酸、過硫酸ナトリウム／アスコルビン酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム／アスコルビン酸及び過酸化水素／アスコルビン酸、光開始剤、例えば１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン並びにそれらの混合物である。

【００６６】

開始剤は、通常の量で、例えばモノマーａ）に対して、０．００１～５質量％の量で、好ましくは０．０１～１質量％の量で使用される。

【００６７】

好ましい重合抑制剤は、最適な作用のために溶解された酸素を必要とする。従って、モノマー溶液からは、重合前に、不活性化によって、すなわち不活性ガス、好ましくは窒素での流過によって、溶解酸素を除去されることがある。有利には、モノマー溶液の重合前の酸素含有率は、１質量ｐｐｍ未満に、特に有利には０．５質量ｐｐｍ未満に低下される。

【００６８】

好適なポリマーの製造並びに他の好適な親水性のエチレン性不飽和モノマーａ）は、ＤＥ１９９４１４２３号Ａ１、ＥＰ６８６６５０号Ａ１、ＷＯ２００１／４５７５８号Ａ１及びＷＯ２００３／１０４３０１号Ａ１に記載されている。

【００６９】

好適な反応器は、混練反応器又はバンド反応器（Ｂａｎｄｒｅａｋｔｏｒ）である。混練機中で、水性モノマー溶液の重合に際して生ずるポリマーゲルは、例えば二重反転撹拌軸によって、ＷＯ２００１／３８４０２号Ａ１に記載されるように連続的に粉砕される。バンド上での重合は、例えばＤＥ３８２５３６６号Ａ１及びＵＳ６，２４１，９２８号に記載されている。バンド反応器中での重合の場合には、例えば肉挽き機、押出機もしくは混練機中で、更なる方法工程において粉砕せねばならないポリマーゲルが生成する。

【００７０】

好ましくは、ヒドロゲルは、重合反応器を出た後に、さらにより高い温度で、好ましくは少なくとも５０℃で、特に好ましくは少なくとも７０℃で、殊に好ましくは少なくとも８０℃で、かつ好ましくは１００℃未満で、例えば隔離された容器中で貯蔵される。通常は２～１２時間の貯蔵によって、モノマー転化率は更に高められる。

【００７１】

重合反応器中でのモノマー転化率がより高い場合には、その貯蔵を明らかに短縮でき、もしくは貯蔵を省くことができる。

【００７２】

得られるヒドロゲルの酸基は、通常は部分的に、好ましくは２５～９５モル％までが、有利には５０～８０モル％までが、特に有利には６０～７５モル％までが中和されており、その際、慣用の中和剤、好ましくはアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩又はアルカリ金属炭酸水素塩並びにそれらの混合物を使用することができる。アルカリ金属塩の代わりに、アンモニウム塩を使用することもできる。ナトリウム及びカリウムは、アルカリ金属として特に好ましいが、殊には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸水素ナトリウム並びにそれらの混合物が好ましい。

【００７３】

中和は、好ましくはモノマーの段階で実施される。それは、通常、水溶液として、溶融物として、又は有利には固体として中和剤を混加することによって行われる。例えば、５０質量％を明らかに下回る含水量を有する水酸化ナトリウムは、２３℃より高い融点を有するロウ状材料として存在しうる。この場合に、配量は、ばら材としても、又は高められた温度で溶融物としても可能である。

【００７４】

しかしながらまた、中和を重合の後でヒドロゲルの段階で実施することもできる。更に、４０モル％までの、有利には１０～３０モル％の、特に有利には１５～２５モル％の酸基を重合前に中和することが可能であり、その際、一部の中和剤を既にモノマー溶液に添加し、そして所望の最終中和度が、重合後にはじめてヒドロゲルの段階で調整される。ヒドロゲルが少なくとも部分的に重合後に中和される場合に、該ヒドロゲルは、好ましくは機械的に、例えば肉挽き機を用いて粉砕され、その際、中和剤を、噴霧するか、散布するか、又は注入し、次に注意深く混合してよい。そのために、得られたゲル材料は、なお数回均質化のために粉砕することができる。

【００７５】

該ヒドロゲルは、次いで、好ましくはベルト型乾燥機を用いて、残留湿分含量が、好ましくは１５質量％未満、特に１０質量％未満になるまで乾燥され、その際、含水率は、ＥＤＡＮＡ（欧州不織布工業会）によって推奨される試験法第４３０．２－０２"湿分含量（Ｍｏｉｓｔｕｒｅ ｃｏｎｔｅｎｔ）"に従って測定される。しかしながら、選択的に、乾燥のために、流動床乾燥機もしくは加熱された鋤刃混合機を使用することもできる。特に白色な生成物を得るためには、有利には、このゲルの乾燥に際して、気化水の迅速な排出を保証することが好ましい。このために、乾燥温度は最適化されるべきであり、空気の供給と排出は、制御されて行われねばならず、かつその都度において十分な通風を顧慮すべきである。当然、乾燥は、ゲルの固体含有率が可能な限り高ければ高いほど、一層容易になり、生成物はより一層白色になる。有利には、ゲルの乾燥前の固体含量は、従って３０～８０質量％である。特に、乾燥機を、窒素もしくは他の非酸化性の不活性ガスで通風することが好ましい。しかしながら選択的には、乾燥の間に、酸化的な黄変過程を避ける

ために、酸素分圧のみを軽く下げることもできる。

【００７６】

乾燥されたヒドロゲルは、その後に粉砕して分級され、その際、粉砕のためには、通常は、一段階もしくは多段階のシリンダーミル、好ましくは二段階もしくは三段階のシリンダーミル、ピンドディスクミル（Ｓｔｉｆｔｍｕｅｈｌｅｎ）、ハンマーミル又は振動ミルが使用される。

【００７７】

生成物フラクションとして分離される吸水性ポリマー粒子の平均粒度は、好ましくは少なくとも２００μｍ、特に有利には２５０～６００μｍ、殊には３００～５００μｍである。生成物フラクションの平均粒度は、ＥＤＡＮＡ（欧州不織布工業会）によって推奨された試験方法第４２０．２－０２"粒度分布（Ｐａｒｔｉｃｌｅ ｓｉｚｅ ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ）"によって測定され、その際、篩分級物の質量割合が累積的にプロットされ、平均粒度はグラフ的に測定される。この場合に、平均粒度は、累積された５０質量％について生ずるメッシュ幅の値である。

【００７８】

ポリマー粒子は、後架橋させて、更なる特性の改善をすることができる。適切な後架橋剤は、ヒドロゲルのカルボキシル基と共有結合を形成しうる少なくとも２つの基を有する化合物である。好適な化合物は、例えばアルコキシシリル化合物、ポリアジリジン、ポリアミン、ポリアミドアミン、ジエポキシドもしくはポリエポキシド（それらはＥＰ８３０２２号Ａ２、ＥＰ５４３３０３号Ａ１及びＥＰ９３７７３６号Ａ２に記載される）、二官能性もしくは多官能性のアルコール（それらはＤＥ３３１４０１９号Ａ１、ＤＥ３５２３６１７号Ａ１及びＥＰ４５０９２２号Ａ２に記載される）又はβ－ヒドロキシアルキルアミド（それらはＤＥ１０２０４９３８号Ａ１及びＵＳ６，２３９，２３０号に記載される）である。更に、ＤＥ４０２０７８０号Ｃ１において、環状カーボネートが、ＤＥ１９８０７５０２号Ａ１において、２－オキサゾリドン及びそれらの誘導体、例えば２－ヒドロキシエチル－２－オキサゾリドンが、ＤＥ１９８０７９９２号Ｃ１において、ビス－及びポリ－２－オキサゾリジノンが、ＤＥ１９８５４５７３号Ａ１において、２－オキソテトラヒドロ－１，３－オキサジン及びそれらの誘導体が、ＤＥ１９８５４５７４号Ａ１においては、Ｎ－アシル－２－オキサゾリドンが、ＤＥ１０２０４９３７号Ａ１においては、環状尿素が、ＤＥ１０３３４５８４号Ａ１においては、二環状アミドアセタールが、ＥＰ１１９９３２７号Ａ２においては、オキセタン及び環状尿素が、そしてＷＯ２００３／０３１４８２号Ａ１においては、モルホリン－２，３－ジオン及びそれらの誘導体が、好適な後架橋剤として記載されている。

【００７９】

更に、付加的な重合可能なエチレン性不飽和基を含む後架橋剤を使用してもよく、それは、ＤＥ３７１３６０１号Ａ１に記載されている。

【００８０】

後架橋剤の量は、それぞれポリマーに対して、有利には０．０１～１質量％、特に有利には０．０５～０．５質量％、殊に有利には０．１～０．２質量％である。

【００８１】

本発明の好ましい一実施態様においては、後架橋剤に加えて、多価カチオンが粒子表面上に施与される。

【００８２】

本発明による方法において使用することができる多価カチオンはたとえば二価のカチオン、たとえば亜鉛、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムのカチオン、三価のカチオン、たとえばアルミニウム、鉄、クロム、希土類およびマンガンのカチオン、四価のカチオン、たとえばチタンおよびジルコニウムのカチオンである。対イオンとして、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸イオン、硫酸水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸水素イオン、リン酸二水素イオン及びカルボン酸イオン、例えば酢酸イオン及び乳酸イオンが可能である。硫酸アルミニウムが有利である。

金属塩の他にも、ポリアミンを多価カチオンとして使用してもよい。

【００８３】

多価カチオンの使用量は、それぞれポリマーに対して、例えば０．００１～０．５質量％、好ましくは０．００５～０．２質量％、特に有利には０．０２～０．１質量％である。

【００８４】

後架橋は、通常は、後架橋剤の溶液を、ヒドロゲル上にもしくは乾燥ポリマー粒子上に噴霧して実施される。噴霧に引き続いて、熱的に乾燥され、この場合に架橋反応は、乾燥前にも乾燥の間にも起こりうる。

【００８５】

架橋剤の溶液の噴霧は、有利には、可動式の混合装置を有する混合機、例えばスクリュー混合機、パドル混合機、ディスク混合機、鋤刃混合機及びブレード混合機中で行われる。特に有利には、垂直混合機、殊に有利には、鋤刃混合機及びパドル混合機である。好適な混合機は、例えばＬｏｅｄｉｇｅ－混合機、Ｂｅｐｅｘ－混合機、Ｎａｕｔａ－混合機、Ｐｒｏｃｅｓｓａｌｌ－混合機及びＳｃｈｕｇｉ－混合機である。

【００８６】

熱的乾燥は、有利には、接触乾燥機中で、特に有利にはパドル乾燥機、殊に有利にはディスク乾燥機中で実施される。

【００８７】

好適な乾燥機は、例えばＢｅｐｅｘ－乾燥機及びＮａｒａ－乾燥機である。さらに、流動床乾燥機も使用することができる。

【００８８】

乾燥は、混合機それ自体中で、ジャケットの加熱または熱風の吹き込みによって行なうことができる。後接続された乾燥機、例えば箱形乾燥機、回転管炉または加熱可能なスクリューは、同様に適当である。特に好ましくは、流動床乾燥機中で混合及び乾燥される。

【００８９】

好ましい乾燥温度は、１００～２５０℃の範囲であり、好ましくは１２０～２２０℃の範囲であり、特に１３０～２１０℃の範囲である。反応型混合機もしくは乾燥機における前記温度での好ましい滞留時間は、好ましくは少なくとも１０分、特に好ましくは少なくとも２０分、殊に好ましくは少なくとも３０分である。

【００９０】

引き続き、後架橋されたポリマーを改めて分級することができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/060075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B29B13/08 C08J3/12 G01F23/28 G01N21/00 G01N22/00

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)
B29B C08J G01F G01N

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 1 039 289 A (PARSUM GES FUER PARTIKEL STROE [DE]) 27 September 2000 (2000-09-27) paragraphs [0002], [0020]; claim 1	1
X	DE 195 04 544 A1 (REICH ERNST [DE]) 14 August 1996 (1996-08-14) claim 1	1
A	WO 2006/079631 A (BASF AG [DE]; BRUHNS STEFAN [DE]; FRENZ VOLKER [DE]; LOESCH DENNIS [DE) 3 August 2006 (2006-08-03) claim 1	1

☐ 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	Date of mailing of the international search report
7 Februar 2008	25/02/2008
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 Von Kuzenko, Michael

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/060075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1039289 A	27-09-2000	DE 19911654 C1	07-12-2000
DE 19504544 A1	14-08-1996	AU 4623496 A	27-08-1996
		WO 9624838 A1	15-08-1996
		EP 0808454 A1	26-11-1997
		JP 10513562 T	22-12-1998
		US 6037783 A	14-03-2000
WO 2006079631 A	03-08-2006	EP 1844080 A1	17-10-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/060075

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B29B13/08 C08J3/12 G01F23/28 G01N21/00 G01N22/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B29B C08J G01F G01N

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 1 039 289 A (PARSUM GES FUER PARTIKEL STROE [DE]) 27. September 2000 (2000-09-27) Absätze [0002], [0020]; Anspruch 1	1
X	DE 195 04 544 A1 (REICH ERNST [DE]) 14. August 1996 (1996-08-14) Anspruch 1	1
A	WO 2006/079631 A (BASF AG [DE]; BRUHNS STEFAN [DE]; FRENZ VOLKER [DE]; LOESCH DENNIS [DE]) 3. August 2006 (2006-08-03) Anspruch 1	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Februar 2008	25/02/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Von Kuzenko, Michael

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/060075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1039289	A	27-09-2000	DE	19911654 C1	07-12-2000
DE 19504544	A1	14-08-1996	AU	4623496 A	27-08-1996
			WO	9624838 A1	15-08-1996
			EP	0808454 A1	26-11-1997
			JP	10513562 T	22-12-1998
			US	6037783 A	14-03-2000
WO 2006079631	A	03-08-2006	EP	1844080 A1	17-10-2007

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

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,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 ウーヴェ シュテューフェン
ドイツ連邦共和国 バート ゾーデン イム ホプフェンガルテン ３５
(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 ハインリヒ－ハイネ－シュトラーセ １５
(72)発明者 マティアス ヴァイスマンテル
ドイツ連邦共和国 ヨスグルント ドイテルバッハー シュトラーセ ２
(72)発明者 フィリップ メース
ベルギー国 グロッベンドンク シュテーンゲンベルクシュトラート ２３
(72)発明者 クーン デベル
ベルギー国 ヴィルレイク ドールンストラート ３９２

Ｆターム(参考) 2F035 AA06 DA01
4F070 AA29 DA21 DA58 DB06 DB09
4J011 HA02 HB12