(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4227650号
(P4227650)
(45)発行日　平成21年2月18日(2009.2.18)　(24)登録日　平成20年12月5日(2008.12.5)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 2/34 (2006.01)　C08F 2/34

請求項の数 7　(全 9 頁)

(21)出願番号	特願2006-524238 (P2006-524238)
(86)(22)出願日	平成16年7月15日 (2004.7.15)
(65)公表番号	特表2007-504288 (P2007-504288A)
(43)公表日	平成19年3月1日 (2007.3.1)
(86)国際出願番号	PCT/EP2004/007860
(87)国際公開番号	WO2005/030810
(87)国際公開日	平成17年4月7日 (2005.4.7)
審査請求日	平成18年2月28日 (2006.2.28)
(31)優先権主張番号	10340253.5
(32)優先日	平成15年8月29日 (2003.8.29)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(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】噴霧重合法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ラジカル重合可能なモノマーを含有するモノマー溶液を不活性の雰囲気中で噴霧重合させる方法において、モノマー溶液の含水量が６０質量％～９５質量％であり、反応温度が９０～３００℃の範囲内にあることを特徴とする、モノマー溶液を噴霧重合させる方法。

【請求項２】

モノマー溶液の含水量が少なくとも６５質量％である、請求項１記載の方法。

【請求項３】

モノマー溶液の含水量が少なくとも７０質量％である、請求項１記載の方法。

【請求項４】

反応温度が１５０～２１０℃である、請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項５】

ラジカル重合可能なモノマーがアクリル酸および／またはメタクリル酸である、請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法。

【請求項６】

アクリル酸および／またはメタクリル酸は少なくとも４０％が中和される、請求項５記載の方法。

【請求項７】

ラジカル重合可能なモノマーがアクリル酸とアクリル酸カリウムとの混合物である、請

求項１から４までのいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ラジカル重合可能なモノマーを噴霧重合させるための改善された方法に関する。
【０００２】
ヒドロゲルまたは超吸収体と呼称される架橋された水膨潤可能なポリマーは、水性液体に対する該ポリマーの固有質量の数倍の質量を吸収することができる。前記の水膨潤可能なポリマーは、衛生品、例えばおむつ、生理帯または類似物における広い範囲で使用されている。前記の水膨潤可能なポリマーは、水溶性のエチレン系不飽和モノマー、例えばカルボン酸、アミドおよび類似物の重合導入された単位を含有する。架橋位置をポリマー中に組み入れることによって、水不溶性のポリマーは、得ることができる。架橋度は、ポリマーの水溶性を決定するだけでなく、ポリマーの吸収能をも決定する。
【０００３】
更に、水膨潤可能なポリマーの判断基準は、該ポリマーの抽出可能な含量である。水膨潤可能なポリマーを体液と接触させた場合には、抽出可能な含量が洗浄除去され、このことは、吸収能を劣化させる。
【０００４】
欧州特許出願公開第０３４８１８０号明細書中には、水吸収可能な樹脂を噴霧重合させる方法が記載されている。そのために、部分中和されたアクリル酸と架橋剤と開始剤とからなる水溶液がガス流中に噴入され、重合される。この欧州特許出願公開明細書の記載は、ガス流中での相対湿度が少なくとも３０％でなければならないことを教示している。相対湿度が低い場合には、液滴中に含有されている水は、あまりにも急速に蒸発し、液滴中でモノマーが分離し、このモノマーは、もはや重合することができず、モノマーの変換率は、不完全のままである。
【０００５】
この方法の場合の欠点は、良好に絶縁されたかまたは付随的に加熱される容器中での生成物の分離が必要とされることである（更に、生成物上での水蒸気の凝縮）。
【０００６】
米国特許第５２６９９８０号明細書には、ポリマー粒子を製造するための方法が記載されている。この場合には、エアロゾルがポリマー溶液、初期重合されたモノマーの溶液またはモノマー溶液から製造され、このエアロゾル粒子は、１５０℃を上廻る温度で乾燥されるかまたは重合される。重合されたエアロゾル粒子は、水吸収性樹脂として使用するには、小さすぎる。
【０００７】
特許出願ＷＯ　９６／４０４２７の記載によれば、噴霧重合は、モノマー溶液を加熱された、本質的に静的な雰囲気中で噴入させるようにして実施される。還元圧力の場合には、含水量は、製造されたポリマー粒子中で明らかに減少されているが、しかし、このポリマー粒子は、粗い表面を有する。圧力を高めた場合には、滑らかなポリマー粒子を得ることができる。
【０００８】
望ましい低い残留含水量は、他の作業工程、例えば乾燥なしに達成されなければならない。従って、モノマー溶液の低い含水量は、３０質量未満で選択された。
【０００９】
欧州特許出願公開第０８１６３８３号明細書には、高い膨潤能を有する親水性ヒドロゲルを渦動床装置中で製造することが教示されている。前記の欧州特許明細書中に記載された方法により製造されたポリマー粒子は、０．１～２ｍｍの直径を有し、たまねぎの外殻状の構造を有し、即ち存在するポリマー粒子状に他のモノマー溶液が噴霧され、さらにこのモノマー溶液は、重合される。それによって、前記方法による場合よりも大きなポリマ

ー粒子を得ることもできる。

【００１０】

本発明は、架橋された水膨潤可能なポリマーを製造するための改善された噴霧重合法を見出すという課題に基づくものであった。

【００１１】

ところで、少なくとも５５質量％の含水量を有するモノマー溶液を不活性の雰囲気中で噴霧重合させることによって、架橋された水膨潤可能なポリマーを得ることができ、この水膨潤可能なポリマーが吸収能および抽出可能な含量に関連して改善された性質を有することが見出された。

【００１２】

好ましくは、含水量は、６０～９５質量％、特に有利に６５～９０質量％、殊に７０～８５質量％である。

【００１３】

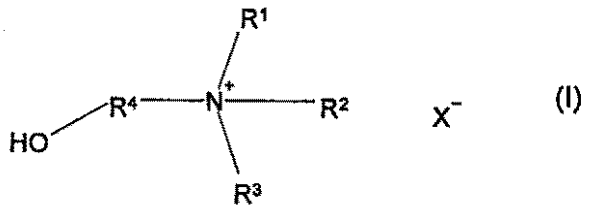
本発明による方法において使用可能なモノマー溶液は、例えば少なくともａ）ラジカル重合可能なモノマー、ｂ）架橋剤、ｃ）重合開始剤およびｄ）水を含有する。

【００１４】

ラジカル重合可能なモノマーａ）は、例えばエチレン系不飽和のＣ$_3$～Ｃ$_6$－カルボン酸、そのアミドおよび該カルボン酸と式Ｉ

【００１５】

【化１】



(I)

〔式中、Ｒ^{4}は、Ｃ$_2$～Ｃ$_5$－アルキレンを表わし、Ｒ^1、Ｒ^2、Ｒ^{3}は、互いに無関係に水素、メチル、エチルまたはプロピルを表わす〕で示されるアミノアルコールとのエステルである。前記化合物は、例えばアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、α－クロロアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸およびフマル酸ならびに前記酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、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。塩基性のアクリレートおよびメタクリレートは、強鉱酸、スルホン酸またはカルボン酸との塩の形または四量体化された形で使用される。式（Ｉ）の化合物に関するアニオンＸ－は、鉱酸またはカルボン酸の酸基であるかまたは四量体化剤からのメトスルフェート、エトスルフェートまたはハロゲン化物である。

【００１６】

更に、ラジカル重合可能なモノマーａ）は、Ｎ－ビニルピロリドン、アクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニルホスホン酸でありおよび／またはビニルスルホン酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩である。別の酸は、同様に中和されていない形または部分的に中和されたかまたは１００％まで中和された形で重合の際に使用されてよい。ラジカル重合可能なモノマーとしては、Ｎ－ビニルイミダゾリウム化合物、例えばＮ－ビニルイミダゾールおよび１－ビニル－２－メチルイミダゾールの塩または四量体化生成物、ならびに同様に重合の際に四体化された形でかまたは塩として使用される、Ｎ－ビニルイミダゾリン、例えばＮ－ビニルイミダゾリン、１－ビニル－２－メチルイミダゾリン、１－ビニ

ル－２－エチルイミダゾリンまたは１－ビニル－２－ｎ－プロピルイミダゾリンも適当である。

【００１７】

更に、他のモノエチレン系不飽和スルホン酸またはホスホン酸、例えばアリルスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシ－３－アクリルオキシプロピルスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－メタクリルオキシプロピルスルホン酸、アリルホスホン酸、スチレンスルホン酸および２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸も当てはまる。モノマーａ）は、単独で使用されてもよいし、互いの混合物で使用されてもよい。

【００１８】

好ましいモノマーａ）は、アクリル酸、メタクリル酸ならびに前記酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、アクリルアミドおよび／またはメタクリルアミド、さらにビニルスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸または前記酸の混合物、例えばアクリル酸とメタクリル酸との混合物、アクリル酸とアクリルアミドプロパンスルホン酸との混合物またはアクリル酸とビニルスルホン酸との混合物である。前記のモノマーは、それぞれ任意の比で互いに共重合されてもよい。

【００１９】

また、好ましいモノマーａ）は、上記酸と該酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩との混合物である。例えば、アクリル酸とそのアルカリ金属塩との混合物は、アクリル酸をアルカリ金属水酸化物および／またはアルカリ金属炭酸塩で中和することによって得ることができる。中和度は、特に少なくとも４０％、特に有利に６０～９０％である。この場合、例えばアクリル酸とアクリル酸ナトリウムとの混合物の場合には、５０％の中和度は、アクリル酸ナトリウムとアクリル酸とが５０：５０のモル比で存在し、

７５％の中和度は、アクリル酸ナトリウムとアクリル酸とが７５：２５のモル比で存在することを意味する。

【００２０】

殊に好ましいモノマーａ）は、アクリル酸、メタクリル酸、これらの酸のカリウム塩ならびにこれらの混合物、例えばアクリル酸とアクリル酸カリウムとの混合物である。

【００２１】

モノマーａ）は、架橋剤ｂ）の存在下または種々の架橋剤の組合せ物の存在下で重合される。

【００２２】

適当な架橋剤ｂ）は、例えば１００個まで、多くの場合に５０個までの酸化エチレン単位および／または酸化プロピレン単位でアルコキシル化されていてよい、多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステルである。適当な多価アルコールは、殊に２～６個のヒドロキシル基を有するC_2～C_{10}－アルカンポリオール、例えばエチレングリコール、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またはソルビトールである。好ましい架橋剤は、ポリエチレングリコールジアクリレートおよびポリエチレングリコールジメタクリレートであり、これらは、それぞれ２００～２０００の分子量のポリエチレングリコール（この場合、このポリエチレングリコールは、エトキシル化されたエチレングリコールとして理解されてもよい）に由来する。更に、使用可能な架橋剤ｂ）は、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングルコールジアクリレート、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレートまたはであるかまたは酸化エチレンと酸化プロピレンとのブロックコポリマーのジアクリレートおよびジメタクリレートである。

【００２３】

更に、架橋剤ｂ）としては、１００個まで、多くの場合に５０個までの酸化エチレン単位および／または酸化プロピレン単位でアルコキシル化されていてよい、多価アルコール

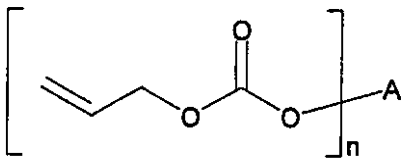
のジアリルカーボネート、アリルカーボネートまたはアリルエーテル、ならびに多価カルボン酸のアリルエステルがこれに該当する。

【００２４】

多価アルコールのアリルカーボネートは、一般式ＩＩ

【００２５】

【化２】



(II)

〔式中、Ａは、１００個まで、多くの場合に５０個までの酸化エチレン単位および／または酸化プロピレン単位でアルコキシル化されていてよい、多価アルコールの基を表わし、ｎは、アルコールの原子価、例えば２～１０、有利に２～５の整数を表わす〕に対応する。この種の化合物の特に有利な例は、エチレングリコールジ（アリルカーボネート）である。更に、特にポリエチレングリコールジ（アリルカーボネート）が適しており、これは、２００～２０００の分子量のポリエチレングリコールに由来する。

【００２６】

アリルエーテルための有利な例としては、次のものを記載することができる：２００～２０００の分子量のポリエチレングリコールに由来するポリエチレングリコールジアリルエーテル、ペンタエリトリットトリアリルエーテルまたはトリメチロールプロパンジアリルエーテル。更に、エチレングリコールジグリシジルエーテルまたはポリエチレングリコールグリシジルエーテルとアリルアルコールおよび／またはペンタエリトリットトリアリルエーテル２モルとの反応生成物が適している。

【００２７】

多価カルボン酸の適当なアリルエステルは、例えばジアリルフタレートである。

【００２８】

モノマーは、一般に最大で４５質量％、有利に５～４０質量％、特に有利に１０～３５質量％、殊に１５～３０質量％の水溶液中で重合開始剤ｃ）の存在下で互いに共重合される。

【００２９】

重合開始剤ｃ）としては、全体的に重合条件下でラジカルに崩壊する化合物、例えば過酸化物、ヒドロペルオキシド、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ化合物および所謂酸化還元触媒が使用されてよい。好ましいのは、水溶性開始剤の使用である。多くの場合に、種々の重合開始剤の混合物、例えば過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムまたはペルオキソ二硫酸カリウムとの混合物を使用することは、好ましい。過酸化水素とペルオキソ二硫酸ナトリウムとの混合物は、それぞれ任意の比で使用されてよい。適当な有機過酸化物は、例えばアセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、第三アミルペルピバレート、第三ブチルペルピバレート、第三ブチルペルネオヘキサノエート、第三ブチルペルイソブチラート、第三ブチル－ペル－２－エチルヘキサノエート、第三ブチルペルイソノナノエート、第三ブチルペルマレエート、第三ブチルペルベンゾエート、ジ－（２－エチルヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ－（４－第三ブチルシクロヘキシル）ペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジアセチルペルオキシジカーボネート、アリルペルエステル、クミルペルオキシネオデカノエート、第三ブチルペル－３，５－トリメチルヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルペルオキシド。ジラウリルペルオキシド、過酸化ジベンゾイルおよび第三アミルペルネオデカノエートである。更に、適当な重合開始剤ｃ）は、水溶性アゾ開始

剤、例えば２，２′－アゾビス－（２－アミジノプロパン）二塩酸塩、２－（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、２，２′－アゾビス－［２－（２′－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩および４，４′－アゾビス－（４－シアノ吉草酸）である。記載された重合開始剤ｃ）は、通常の量で、例えば重合することができるモノマーに対して０．０１～５質量％、特に０．０５～２．０質量％の量で使用される。

【００３０】

更に、開始剤ｃ）としては、酸化還元触媒がこれに該当する。酸化還元触媒は、酸化成分として上記のペルオキソ化合物の少なくとも１つを含有し、還元成分として、例えばアスコルビン酸、グルコース、ソルボース、亜硫酸水素アンモニウムまたはアルカリ金属亜硫酸水素塩、亜硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属亜硫酸塩、チオ硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属チオ硫酸塩、次亜燐酸アンモニウムまたはアルカリ金属次亜燐酸塩、ピロ亜硫酸アンモニウムまたはアルカリ金属ピロ亜硫酸塩、または硫化アンモニウムまたはアルカリ金属硫化物、例えば鉄（ＩＩ）イオンまたは銀イオン、またはナトリウムヒドロキシメチルスルホキシラートを含有する。有利には、酸化還元触媒の還元成分としては、アスコルビン酸またはピロ亜硫酸ナトリウムが使用される。重合の際に使用される、モノマーの量に対して、例えば酸化還元触媒の還元成分１×１０^{-5}～１モル％が使用される。酸化還元触媒の酸化成分の代わりに、１つ以上の水溶性アゾ開始剤が使用されてもよい。

【００３１】

好ましくは、本発明による方法において、過酸加水分解不感受性、ペルオキソ二硫酸ナトリウムおよびアスコルビン酸からなる酸化還元触媒が使用される。通常の実施態様において、前記成分は、モノマーに対して過酸化水素１×１０^{-2}モル％、ペルオキソ二硫酸ナトリウム０．０８４モル％およびアスコルビン酸$２．５\times１０^{-3}$モル％の濃度で使用される。

【００３２】

使用されるモノマーは、特に市販の重合抑制剤、特に有利に酸素と一緒に作用する重合抑制剤、例えばヒドロキノンモノメチルエーテルで安定化されている。

【００３３】

市販の重合抑制剤は、製品の安全性の理由から貯蔵安定剤としてそれぞれのモノマー中で使用される重合抑制剤である。このような貯蔵安定剤の例は、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、２，５－ジ－第三ブチルヒドロキノンおよび２，６－ジ－第三ブチル－４－メチルフェノールである。

【００３４】

反応は、有利に噴霧乾燥にも適している装置中で実施される。この種の反応器は、例えばK. Masters, Spray Drying Handbook, 第５版, Longman, 1991, 第23～66頁中に記載されている。

【００３５】

好ましくは、反応は、モノマー溶液が単分散液滴の形で自由に落下しうるような装置中で実施される。そのために適しているのは、例えば米国特許第５２６９９８０号明細書中の記載と同様の装置である。

【００３６】

噴霧の際に生じる小液滴直径は、本発明によれば、有利に５０～１０００μｍ、有利に１００～６００μｍである。

【００３７】

反応は、過圧下および低圧下で実施されてよく、好ましいのは、排ガス系が雰囲気に対して開放されている場合に生じる反応圧力である。

【００３８】

反応器には、不活性ガス、特に窒素が貫流する。好ましいのは、向流の運転形式であり、即ち不活性ガスは、反応器を上方から下向きに貫流する。不活性ガスの水蒸気含量は、一般に１体積％まで、有利に０．５体積％までである。不活性ガス速度は、特に反応器中

での流れが層状であり、例えば０．０２～１．５ｍ／秒、有利に０．０５～０．４ｍ／秒であるように調節される。

【００３９】

不活性ガスは、有利に反応器の前方で９０～３００℃、特に１５０～２１０℃の反応温度に予め加熱される。

【００４０】

反応排ガスは、例えば熱交換器中で冷却されてよい。この場合、水および未反応のアクリル酸が凝縮される。その後に、排ガスは、少なくとも部分的に再び加熱されてよく、循環ガスとして反応器中に返送されてよい。特に、排ガスは、冷却された排ガスが反応のために望ましい水蒸気含量を有するように冷却される。排ガスの一部分は、排出されてよく、新しい不活性ガスによって代替されてよい。

【００４１】

特に好ましいのは、熱の結合であり、即ち排ガスの冷却の際に廃熱の一部分は、循環ガスの加熱に使用される。

【００４２】

反応器は、有利に付随的に加熱される。この場合、付随的な加熱は、壁温度が反応器内部温度よりも少なくとも５℃高く、反応器壁での凝縮が確実に阻止されるように調節される。

【００４３】

反応生成物は、反応器から、通常の方法で取り出されてよく、有利には、底面でスクリューコンベヤーにより、場合によっては望ましい残留湿分になるまで、および望ましい残留モノマー含量になるまで乾燥されてよい。

【００４４】

本発明による方法によれば、高い吸収能および僅かな抽出可能な含量を有する水膨潤可能なポリマーを得ることができる。

【００４５】

実施例：

全ての量の記載は、別記しない限り、質量部である。乾燥されたヒドロゲルは、以下、European Disposables and Nonwovens Association (Edana)によって標準化された試験方法で試験された：

遠心分離保持能（CRC Centrifuge Retention Capacity）：
Edanaにより推奨されている試験方法Ｎｏ．４４１．２－０２
抽出可能な含量（抽出可能）：
Edanaにより推奨されている試験方法Ｎｏ．４７０．２－０２

【００４６】

例１～８

部分的中和されたアクリル酸およびメチレンビスジアクリルアミド（架橋剤）からなるモノマー水溶液を、反応器の直前で２，２′－アゾビス－２－アミジノプロパン二塩酸塩の１．０質量％の水溶液（開始剤）と混合する。

【００４７】

架橋剤量は、使用されたモノマーに対して０．３質量％である。架橋剤量は、使用されたモノマーに対して０．１１質量％である。使用されたアクリル酸の中和度は、７５モル％であった。

【００４８】

反応器として、２６００ｍｍの長さおよび１６４ｍｍの直径を有する、垂直に懸吊した特殊鋼管を使用した。温度を３つの独立した加熱回路により調節することができた。特殊鋼管中に上方から１０２ｍｍの直径を有するガラス管を挿入した。このガラス管上にPalas GmbH社、Karlsruhe在、の変形された振動絞り型エアロゾル発生器ＳＢＧ－２０００を載置した。振動絞りの開口は、７５μｍの直径を有していた。この振動絞り型エアロゾル発生器により、窒素０．４　ｌ／分およびモノマー溶液１．０ｍｌ／分を反応器中に計量

供給した。付加的に、反応温度に予め加熱された窒素１０　１／分を特殊鋼管とガラス管との間の中間空間に計量供給した。この中間空間は、ラッシヒリングで充填され、窒素のために上向きに開放されていた。ラッシヒリングは、流れ水準器として使用された。

【００４９】

生成物を反応器の下方で捕捉し、乾燥させ（１２５℃で１時間）、分析した。比較例に対する相対的値が記載されている。

【００５０】

【表１】

第１表：アクリル酸ナトリウム／アクリル酸カリウムの噴霧重合

例	モノマー溶液の含水量［質量%］	Na-/K-アクリレート	温度 [℃]	相対 CRC	抽出可能な相対的含量
1*	50,0	K-ｱｸﾘﾚｰﾄ	154	1.00	1.00
2	60,0	K-ｱｸﾘﾚｰﾄ	154	1.13	0.78
3	70,0	K-ｱｸﾘﾚｰﾄ	157	1.65	0.32
4	58,9	Na-ｱｸﾘﾚｰﾄ	153	1.03	1.11
5	65,0	Na-ｱｸﾘﾚｰﾄ	159	1.15	0.95
6	70,0	Na-ｱｸﾘﾚｰﾄ	155	1.46	0.79

* 比較例

フロントページの続き

(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 マルクス シュミット
ドイツ連邦共和国 ダイデスハイム リースリングヴェーク 2
(72)発明者 フォルカー ザイドル
ドイツ連邦共和国 マンハイム ラインダムシュトラーセ ５４
(72)発明者 ディーター ディストラー
ドイツ連邦共和国 ビーティッヒハイム－ビッシンゲン アム デュレン ベルク 2
(72)発明者 ハンス－ヨアヒム ヘーンレ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベーレッカーシュトラーセ ２７
(72)発明者 デニス レーシュ
ドイツ連邦共和国 アルトリップ アウグスト－クロワッサン－シュトラーセ ２３
(72)発明者 ハンス－ウルリヒ モーリッツ
ドイツ連邦共和国 ベンデスドルフ アム イルメンホーフ 4
(72)発明者 マルコ クリューガー
ドイツ連邦共和国 マンハイム ７ エル ８

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開平０２－０６４１０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２１１９０４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２５５７０４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２０４１０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１３２５０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１３２５０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08F 2/00-2/60