

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4619127号  
(P4619127)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 27/36 (2006.01)  
C O 8 L 101/16 (2006.01)B 3 2 B 27/36 Z B P  
C O 8 L 101/16

請求項の数 23 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-557811 (P2004-557811)  
 (86) (22) 出願日 平成15年12月9日(2003.12.9)  
 (65) 公表番号 特表2006-508830 (P2006-508830A)  
 (43) 公表日 平成18年3月16日(2006.3.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/DE2003/004157  
 (87) 国際公開番号 W02004/052646  
 (87) 国際公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)  
 審査請求日 平成18年10月19日(2006.10.19)  
 (31) 優先権主張番号 10258227.0  
 (32) 優先日 平成14年12月9日(2002.12.9)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 505216014  
 バイオブ・バイオポリマー・テクノロジー  
 ズ・アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国、O 1 2 1 7 ドレスデ  
 ン、テクノロジー・ツェントルム、ゴスト  
 リッツァー・ストラーセ、6 1 - 6 3  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100092244  
 弁理士 三原 恒男  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 貴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生分解性多層フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれ少なくとも 1 枚の

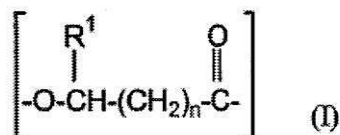
- a ) - 3 0 ~ 7 5 重量 % の澱粉、  
 - 2 ~ 1 0 重量 % の水、  
 - 1 0 ~ 5 0 重量 % の生分解性ポリエステル、  
 - 5 ~ 2 0 重量 % の相容化剤、  
 - 1 0 重量 % までの可塑剤および  
 - 3 % までの加工助剤

よりなる変性された熱可塑性澱粉ブレンドよりなる澱粉ブレンド層および

10

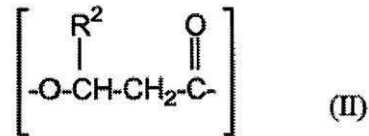
b ) 生分解性ポリエステルよりなるポリエステル層

よりなる同時押出成形によって得られる多層フィルムにおいて、澱粉ブレンド層が少なく  
 とも 2 種類のランダムな繰返モノマー単位よりなるポリヒドロキシアルカノエートコポリ  
 マーを含有しておらず、その際に第一のモノマーが構造式 ( I )

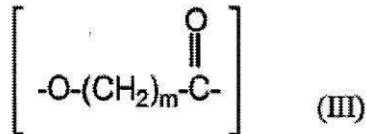
[ 式中、R<sup>1</sup> が H または C<sub>1</sub> または C<sub>2</sub> - アルキル基であり、n は 1 または 2 である。 ]

20

を有しそして第二のモノマーが構造式 (II)



[ 式中、 $\text{R}^2$  は  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{19}$  - アルキルまたは  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{19}$  アルケニル基である。 ]  
を有するかまたは第二のモノマーは構造式 (III):



10

[ 式中、 $m$  は 2 ~ 9 である。 ]

で表されることを特徴とする、上記多層フィルム。

【請求項 2】

澱粉ブレンド層が 2 種類のポリエステル層で囲われている、請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 3】

生分解性ポリエステルがモノマーとしてのジヒドロキシ化合物およびジカルボン酸よりなる請求項 1 または 2 に記載の多層フィルム。

20

【請求項 4】

モノマーがブタンジオール、アジピン酸およびテレフタル酸；またはブタンジオール、コハク酸およびアジピン酸である請求項 3 に記載の多層フィルム。

【請求項 5】

ポリエステル層がポリラクチドまたはポリラクチドと他のポリエステルとのブレンドまたはポリエステルとポリ酢酸ビニルとのブレンドを含有する、請求項 1 又は 2 に記載の多層フィルム。

【請求項 6】

相容化剤がブロック状態で配置された親水性基および疎水性基を有しているポリマー成分を含有する、請求項 1 に記載の多層フィルム。

30

【請求項 7】

相容化剤がブロック状態で鹸化されている鹸化されたポリ酢酸ビニルを含有する、請求項 6 に記載の多層フィルム。

【請求項 8】

可塑剤がグリセリンである、請求項 1 に記載の多層フィルム。

【請求項 9】

フィルムの総厚が  $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$  の範囲内にある、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の多層フィルム。

【請求項 10】

ポリエステル層の厚さが  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  の間である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の多層フィルム。

40

【請求項 11】

澱粉ブレンド層の厚さが  $5 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$  である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の多層フィルム。

【請求項 12】

澱粉ブレンド層がポリエステル層の 2 倍 ~ 10 倍厚い、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の多層フィルム。

【請求項 13】

同時押出成形によって請求項 1 の多層フィルムを製造する方法において、それぞれ少な

50

くとも１つの a) 変性された熱可塑性澱粉ブレンドの層および b) 生分解性ポリエステル  
の層で構成されており、澱粉ブレンド層が少なくとも２種類のランダムな繰返モノマー単  
位よりなるポリヒドロキシアルカノエートコポリマーを含有しておらず、澱粉ブレンド層  
およびポリエステル層の各材料が同時押出成形の際に一致する溶融特性および粘度特性を  
有しそして澱粉ブレンド層が 2 ~ 10 重量% の水を含有することを特徴とする、上記方法  
。

【請求項 14】

同時押出成形がブロー押出成形である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

内側層を形成するポリエステルおよび外側層を形成する変性された熱可塑性澱粉ブレ  
ンドが 130 および 10 kg の荷重で 10 分当たり 4 ~ 10 g の MFI 値粘度および 16  
0 および 10 kg の荷重で 10 分当たり 5 g ~ 40 g の MFI 値を有する、請求項 13  
又は 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

澱粉ブレンドの温度を 90 ~ 140 に維持する、請求項 13 ~ 15 のいずれか一つ  
に記載の方法。

【請求項 17】

ポリエステルの温度を 110 ~ 150 の間に維持するかまたはポリエステル層のため  
にポリラクチド類を使用する場合には 150 ~ 190 の間に維持する、請求項 13 ~ 1  
6 のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 18】

1 : 2 ~ 1 : 5 のブロー比および 8 ~ 30 m / 分の取り出し速度である、請求項 13 ~  
17 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 19】

フィルムを押出成形後に延伸する、請求項 13 ~ 18 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 20】

フィルムが 40 ~ 80 の温度で延伸される、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

フィルムを 1 : 5 の比で延伸する、請求項 19 または 20 に記載の方法。

【請求項 22】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の多層フィルムの包装材料としての使用。

30

【請求項 23】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の多層フィルムの食品用包装材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、包装工業、特に食品のためのそれ、または農業において使用するために酸素  
(O<sub>2</sub>)、窒素(N<sub>2</sub>)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)および水蒸気に対して調整可能のバリア  
ー効果を示す生分解性多層フィルム並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

包装材料、特に食品用包装材料には一般に以下の要求がある：

- 酸素浸透性が小さいこと（酸素透過性）、
- 水蒸気透過性が小さいこと、
- 優れた機械的性質、
- シーリング性能、
- 延伸性能、
- 包装時の優れた作業性能、
- 経済的製法、
- 食品安全性、

50

- 経済的で環境に優しい廃棄処分。

【 0 0 0 3 】

フルーツおよび野菜のための包装材料は、制御された酸素および水蒸気透過性を提供することによってこれらの製品の自然な呼吸および成熟工程をも調整できなければならない。

【 0 0 0 4 】

ガス、例えば $O_2$ 、 $N_2$ および $CO_2$ に対する透過性を最小限にするという要求を満足するために、過去に合成ポリマーをベースとする単一層および多層フィルムが開発されてきた。

【 0 0 0 5 】

多岐にわたる要求を満足するために、フィルムにおいて種々の材料および種々の性質が一般に組み合わされている。

【 0 0 0 6 】

この場合、種々の材料の組合せは以下によって実現される：

- 積層：ベース層の上に積層用層を次に適用する；
- 同時押出成形：一つの作業段階で数層を同時に製造する；
- ブレンドの製造：材料を混合しそして押出成形して層とする。

【 0 0 0 7 】

フィルムの優れた使用特性を得るための必要条件是押出成形または同時押出成形の間の各成分が似た融点および粘度であることである。これらのパラメーターはできるだけ互いに近似しているべきであるかまたは可塑剤または結合剤または他の添加物の様な添加物によって相互に近づけることができる。

【 0 0 0 8 】

溶融コーティングによって積層されたフィルムを製造する場合には、これらのパラメーターに関する要求が上記の別の方法の場合ほどに高くはない。溶剤使用による積層は非常に複雑で且つ費用が掛かる。ベース層の上に積層用層を接着することも一般に不十分である。

【 0 0 0 9 】

食品工業における包装用フィルムについては、今日では合成材料のフィルムが大抵使用されている。これらはしばしばポリ塩化ビニルまたはポリビニリデンクロライドよりなる。この数年の間に、代替の塩素不含材料、例えばポリアミド、ポリエチレン、ポリビニルアルコールの多層フィルムが使用されてきた。少ないガス透過性の基準を満足するために、これらはアルミニウムまたは珪素化合物で部分的に被覆されていてもよい。

【 0 0 1 0 】

合成ポリマーをベースとするこれらのフィルムは生分解性でないという欠点がある。環境安全性が欠けているためにおよび廃棄処分に多大な費用が掛かるために、過去数年の間にこれらの材料を、再生原料をベースとする生分解性材料に交換する試みがなされてきた。

【 0 0 1 1 】

生分解性ポリマーをベースとする材料および再生原料が以下の刊行物に総覧的に開示されている：

- J. Schroter の Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW), "Kunststoffe 89", (1999) 4, 第 101-104頁；
- F. Reckert の Biologisch abbaubare Kunststoffe, "Kunststoffe 92 (2002) 1", 第 78-79頁。

【 0 0 1 2 】

これらの再生性の生物原料は合成ポリマーよりも加工が非常に困難である。困難な加工性の原因は、例えば澱粉の場合には、明確な溶融範囲を有しておらず且つ溶融安定性が小さい点にある。満足な溶融性を得るためにおよび加工できるようにするために、澱粉は前処理しなければならない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

熱可塑性澱粉 ( T P S ) は例えばグリシンおよび水で処理することによって得られる ( 国際特許出願公開第9005161号明細書 )。

## 【 0 0 1 4 】

加工可能で有用な材料として熱可塑性澱粉を使用するためには、他の材料とのブレンドとして熔融状態で加工しなければならない ( ドイツ特許出願公開第 199 38 672号明細書 および同第 100 62 848号明細書 )。澱粉および熱可塑性ポリマーよりなるこの種のブレンドはドイツ特許出願公開第 195 13 237号明細書 A1 および DE 969212557 T2からも公知である。

## 【 0 0 1 5 】

国際特許出願公開第 02/059198 号明細書A1 には、規定された分子量および融点を有するポリジヒドロキシ二酸エステルとポリラクテートとの混合物が開示されている。この混合物は澱粉も含有していてもよい。

## 【 0 0 1 6 】

耐水性および浸透挙動を改善する澱粉表面の架橋法も公知である ( 米国特許第6,242,102号明細書 )。

## 【 0 0 1 7 】

国際特許出願公開第9001043号明細書からは、親水性ポリマー、例えば澱粉よりなる予め造られたフィルムに溶液状態で積層することができる脂肪族ポリエステル ( ポリヒドロキシカルボン酸 ) が開示されている。この場合、溶剤は塗布工程の後に蒸発される。

## 【 0 0 1 8 】

ヨーロッパ特許第0616569号明細書 B1には、ラミネート層が天然または合成ワックスまたはワックス混合物よりなる澱粉ベースの積層フィルムが開示されている。

## 【 0 0 1 9 】

ヨーロッパ特許出願公開第 1195401号明細書 A1には、ラミネート層がC O <sub>2</sub> に対して選択的透過性でありそしてポリ ( 4 - メチルペンテン - 1 ) をベースとしている積層フィルムが同様に開示されている。

## 【 0 0 2 0 】

ヨーロッパ特許出願公開第 0495950 号明細書には、疎水性ポリマーを親水性澱粉フィルムの上に蒸着した積層フィルムの製法が開示されている。

## 【 0 0 2 1 】

合成材料で造られた積層フィルムの場合と同様に、この積層体も製造コストが高くそしてベースフィルムへの積層層の接合が不足するという欠点を有している。

## 【 0 0 2 2 】

C O <sub>2</sub> に対しての高い選択的透過性および水蒸気に対しての優れたバリアー効果は、ドイツ特許出願公開第19613484号明細書A1によれば、澱粉アセレートと脂肪族の直鎖のまたは分岐したポリカーボネートとのブレンドの単層フィルムによっても達成される。欠点は初めに澱粉アセートを多大な費用を掛けて製造しなければならない点である。

## 【 0 0 2 3 】

ヨーロッパ特許第 0647184 号明細書B1には、湿気に敏感なポリマーおよび熱に敏感なポリマーおよび追加的成分よりなる多層フィルムが開示されている。

## 【 0 0 2 4 】

国際特許出願公開第 03/035753号明細書A1 ( 2 0 0 3 年 5 月 1 日公開 ) には、破壊された澱粉、および少なくとも 2 種類のランダムな繰返モノマー単位よりなる規定された構造を有するポリヒドロキシアリカノエート - コポリマー ( P H A ) という各成分よりなるフィルムの状態の組成物が開示されている。この混合物は、中でも、少なくとも一つの層がこの混合物よりなる積層フィルムを製造するのに使用される。

## 【 0 0 2 5 】

国際特許出願第 9116375号明細書において Tomka は熱可塑的に加工可能な澱粉とポリエチレン層またはポリプロピレン層および各層の間に改善された接着性をもたらず接合剤

10

20

30

40

50

よりなる多層フィルムを同時押出成形することによって製造することを提案している。

【 0 0 2 6 】

ドイツ特許出願公開第 4116404号明細書A1は、ポリマー混合物を開示しておりそしてそれを同時押出成形によって耐水性の三層フィルムを製造するために使用する可能性を示唆している。熱可塑性澱粉 ( T P S )、ポリオレフィンおよびポリエチレン - アクリレート - M S A コポリマーのブレンドが、このフィルムの外側層のために提案されそして中間層のために熱可塑性澱粉が提案されている。硼砂、硫酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムを添加することによって耐水性が更に改善できる。

【 0 0 2 7 】

ヨーロッパ特許第 0537657 号明細書B1には、T P S または T P S とポリオレフィン ( ポリエチレン、ポリプロピレン ) とのブレンドよりなる多層フィルムをブロックコポリマーの状態の相容化剤または接合剤の使用によって製造する方法が開示されている。

10

【 0 0 2 8 】

ヨーロッパ特許出願公開第 0479964 号明細書および米国特許第 6,242,102 号明細書には、少なくとも 2 0 重量 % の添加物を含有する熱可塑的加工性澱粉およびポリオレフィンまたは澱粉とポリオレフィンとのポリマーブレンドの追加的層よりなる多層フィルムが開示されている。被覆変法として、一酸化珪素での被覆およびアルキルシロキサン類の塗布も記載されている。

【 0 0 2 9 】

これらの最後に記載した多層フィルムのベース材料は確かに生分解性澱粉であるが、これらのフィルムの全てがポリオレフィン、例えばポリエチレンまたはポリプロピレン、または生分解性でない他の材料も含有しているという欠点がある。

20

【 0 0 3 0 】

合成物質フィルムとの関係で知られる延伸の加工技術は澱粉のフィルムには簡単には適用できない。何故ならば延伸工程によって澱粉と他のポリマー相との相分離が生じて、使用不能のフィルムをもたらすからである。

【 0 0 3 1 】

ヨーロッパ特許第 0537657 号明細書B1には、この悪い延伸特性が公知の澱粉ブレンドの水含有量が多いことに起因しておりそして同時押出成形に問題なく使用される澱粉ブレンドの水含有量は 1 % より少なくなければならないという一つの方法を提案している。

30

【 0 0 3 2 】

この様に低い水含有量を得るためには、使用される T P S を約 1 8 % の水含有量から 1 % より少ない水含有量に乾燥しなければならない。これの一つの欠点は乾燥工程が材料に多大な負荷を掛けることである。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 3 3 】

本発明の課題は、包装で使用するための多層フィルムにおいて、

- 完全に生分解性であり、
- 酸素透過性が少なく、
- 延伸可能でありそして
- $N_2$ 、 $CO_2$  および水蒸気に関して明確なバリヤー効果を有する

40

該多層フィルムを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 3 4 】

本発明によればこの課題は、それぞれ少なくとも 1 つの

- a ) 変性された熱可塑性澱粉ブレンドよりなる澱粉ブレンド層および
- b ) 生分解性ポリエステルよりなるポリエステル層

よりなる同時押出成形によって得られる多層フィルムによって解決される。

【 0 0 3 5 】

50

このフィルムは少なくとも2つの層で構成される。有利にはこれは二つの外側層によって取りまかれている内側層よりなる。

【0036】

全ての層の材料を溶融しそして各層を同時押出成形によって同時に形成する製造方法によって、各層は完全な相互作用表面に互って溶融されそして互いに物理的に分離不能に接合されている。

【0037】

個々の層の材料は、それらが互いに一致する粘度および溶融特性を有する様に選択するかまたは添加物によって相互に適合されている。

【0038】

変性された熱可塑性澱粉ブレンドは好ましくは以下の成分よりなる：

- 30～75%、好ましくは40～75%の澱粉、
- 2～10%の水、
- 10～50%、好ましくは15～40%の生分解性ポリエステル、
- 5～20%の相容化剤、
- 10%までの可塑剤、および
- 3%までの加工助剤。

【0039】

流動性を向上させるためには、混合物に10%までの可塑剤、好ましくはグリセリンを混入する。水含有量は追加的可塑剤として作用する。

【0040】

変性澱粉ブレンドは主に対酸素バリアー効果の責任を果たす。その際に、この層の厚さおよび澱粉含有量を変えることによってガス透過性を調整することができる。

【0041】

変性澱粉ブレンド中のポリエステル並びに外側層に使用されるポリエステルは好ましくはモノマーとしてのジヒドロキシ化合物とジカルボン酸とで構成されている。

【0042】

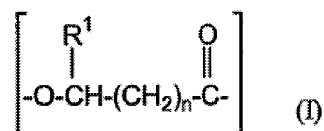
ポリエステルは好ましくは、モノマーのブタンジオール、アジピン酸およびテレフタル酸よりなるランダムな脂肪族-芳香族コポリエステル、またはモノマーのブタンジオール、コハク酸およびアジピン酸で構成される純脂肪族ポリエステルである。テレフタル酸の割合は、生分解性を保証するために30%を超えるべきでない。

【0043】

場合によってはこれらのポリエステルは例えばポリラクチド、またはポリラクチドと他のポリエステルまたはポリ酢酸ビニル(PVAc)とのブレンドでもよい。

【0044】

澱粉ブレンド層は以下の種類のポリエステルを含有していない：即ち、少なくとも2つのランダムな繰返モノマー単位よりなるポリヒドロキシアルカノエートコポリマーを含有しておらず、その際に第一のモノマーが構造式(I)



【0045】

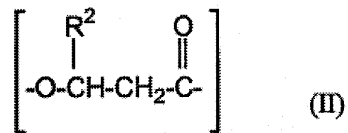
[式中、 $\text{R}^1$ がHまたは $\text{C}_1$ または $\text{C}_2$ -アルキル基であり、 $n$ は1または2である。]を有しそして第二のモノマーが構造式(II)

10

20

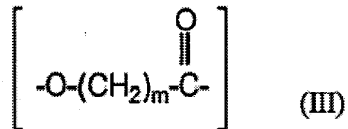
30

40



【 0 0 4 6 】

[ 式中、 $\text{R}^2$  は  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{19}$  - アルキルまたは  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{19}$  アルケニル基である。 ]  
を有するかまたは第二のモノマーは構造式 (III):



10

【 0 0 4 7 】

[ 式中、 $m$  は 2 ~ 9 である。 ]  
で表される。

【 0 0 4 8 】

二つの外側層、および澱粉ブレンド中のポリエステル成分はそれぞれ同じポリエステル材料または異なるポリエステル材料またはポリエステル材料の混合物で形成されていてもよい。

20

【 0 0 4 9 】

その際に、外側層を形成するポリエステルは主として水蒸気に対するバリアー効果の責任を果たす。従って外側層の厚さを変えることによって水蒸気透過性を調整することができる。

【 0 0 5 0 】

相容化剤または相中間剤としては、それぞれブロック状で配置された親水性基および疎水性基を含有するポリマー成分を使用するのが有利である。相容化剤はブロック様の鹼化ポリ酢酸ビニル (ドイツ特許出願公開第 19750846 号明細書) を含有しているのが特に有利である。場合によっては他の相容化剤、例えば “Lotader”、CDT Chemie; “Novatec”、三菱化学、日本; “Surleyn”、DuPont、米国; または “Lonly”、三井東圧、日本も使用できる。相容化剤としては、加工中に澱粉と反応する反応性基、例えばエポキシ基または酸無水物基を有するポリマーも使用することができる (ヨーロッパ特許第 0596437 号明細書 B2)。

30

【 0 0 5 1 】

驚くべきことに本発明者は、相容化剤の効果がブレンドの安定性にとって重要であるだけでなく多層フィルムの内側層と外側層との間の接着層の強度にとっても重要であることを見出した。これは恐らく、相容化剤の親水性および疎水性ブロック - セグメントが相界面層中に移動しそしてこの様に接着性を向上させるという事実に基づいている。

【 0 0 5 2 】

中でも、エルカ酸アミド (例えば Loxamid E、Cognis 社)、ステアリン酸 (Edenor L 2SM、Cognis 社)、グリセリンモノステアレート (Edenor GMS 50/2、Cognis 社) が加工助剤として使用できる。

40

【 0 0 5 3 】

フィルムの全厚は  $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$  であるのが好ましい。この場合、外側層は  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  の厚さを有しているのが有利である。内側層の厚さは  $5 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$  であるのが有利である。

【 0 0 5 4 】

内側層は外側層の 2 倍 ~ 10 倍の厚いのが有利である。

【 0 0 5 5 】

本発明のフィルムは以下の有益な性質に特徴がある：

50



- 優れた引裂強度、
- 優れた伸長性、
- (1:5倍までの)延伸可能性、
- 優れたシーリング性、
- 完全な生分解性、
- 食品にとって安全。

**【0056】**

本発明によれば多層フィルムは、それぞれ少なくとも1枚の

a)変性された熱可塑性澱粉ブレンドよりなる層および

b)生分解性ポリエステルよりなる層

が同時に形成される同時押出成形法によって製造される。

10

**【0057】**

ブロー同時押出成形および幅広スリット押出成形の変法を含めた同時押出成形法は一般に公知である。両方の変法は本発明に従う方法の場合には使用することができる。ブロー同時押出成形を使用するのが有利である。

**【0058】**

本発明の方法は、層を形成するために材料を特に互いに一致する溶融特性および粘度特性を有しそして澱粉ブレンド層が1%以上10%までの水を含有することを特徴としている。

**【0059】**

これら材料は、130、10kgの負荷のもとで10分当たり4g~10gまたは160、10kgの負荷のもとで10分当たり5g~40gのMFI値を有する粘度を持つのが好ましい。

20

**【0060】**

変性熱可塑性澱粉ブレンドは十字ホール混合装置(Kreuzlochmischteil)および溶融物用フィルターを有するバリヤースクリューに通される。

**【0061】**

澱粉ブレンドの温度は160を超えない。何故ならば、結合水がさもないと蒸発し、澱粉が分解しそしてブレンドの相安定性が害されるからである。

**【0062】**

押出成形機は好ましくは段階的傾斜方式で運転し、澱粉ブレンド成分のために100~130の温度を維持するのが有利である。澱粉ブレンドを最初に約110で溶融し、次いで130に加熱し、125に冷却しそして押出成形のために再び135に加熱するのが特に有利である。

30

**【0063】**

ポリエステル層を製造するためには、押出成形機中の温度120~140に維持するのが有利である。ポリエステルの最初に約120で溶融し、次いで150に加熱し、140に冷却しそして押出成形段階までこの温度を維持するのが特に有利である。

**【0064】**

ポリエステルのためにポリラクチド類を使用する場合には、150~190の温度が必要である。

40

**【0065】**

驚くべきことに変性された澱粉ブレンドは本発明の方法においては、加工の間に水を蒸発させずそして気泡を生じさせることなく、8%~10%までの水を含有していてもよい。

**【0066】**

有利には、層を構成する材料は加工前に乾燥させるべきではない。

**【0067】**

押出成形の間にフィルムは好ましくは1:3~1:5の比でブロー成形するのが有利である。このブロー比はブローヘッドにおけるダイスの直径と加工の最後でのフィルムの幅

50

との比である。

【 0 0 6 8 】

驚くべきことに 1 : 5 のブロー比では相分離も層剥離も生じない。

【 0 0 6 9 】

以下のパラメータは形態特性に、しばしばきっちり互いに織り込まれ、互いに無関係に変更することができない：

- 押出成形機の種類および大きさ、
- 澱粉ブレンド中の各成分の重量比、
- スクリューの形状、
- 温度、滞留時間、
- 切断速度、
- 切断条件のもとでの各成分の粘度比、
- 切断負荷時間、
- 界面エネルギー。

10

【 0 0 7 0 】

驚くべきことに、本発明者は相容化剤の製造の際に残留する約 1 . 5 ~ 3 . 0 重量 % の Na アセテートがブレンド中で水結合剤として作用しそしてそれ故に同時押出成形を妨害しないことを見出した。

【 0 0 7 1 】

澱粉材料が高い水含有量であるにもかかわらずフィルムが優れた延伸特性を発揮することは特に驚くべきことである。

20

【 0 0 7 2 】

フィルムは 1 : 3 ~ 1 : 5 の比で一軸または二軸延伸できる。層の澱粉ブレンドとポリエステル成分との相分離は観察されない。フィルムは 1 : 5 まで、特に 1 : 4 までの比で延伸するのが有利である。延伸加工は 3 0 ~ 7 0 の温度範囲内で実施することができる。延伸を 4 0 ~ 6 0 の温度で実施するのが有利である。

【 0 0 7 3 】

有利にも、延伸によって抗張力を増加させそしてフィルムの伸長性が低減される。

【 0 0 7 4 】

本発明は包装、特に食品の包装のために本発明の多層フィルムを利用することも包含する。

30

【 0 0 7 5 】

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明する。

【実施例 1】

【 0 0 7 6 】

以下の各実施例において、以下の製品をポリエステル層または澱粉ブレンド層の製造に使用する。

Ecoflex FBX 7011, (BASF, Ludwigshafen) : ブタンジオール、アジピン酸およびテレフタル酸の各モノマーよりなるランダムな脂肪族芳香族コポリエステル。テレフタル酸の割合は 3 0 % より少ない。

40

PLA 4042 D, (Cargill Dow LLC, USA) : ポリラクタド。

BIOPar<sup>(R)</sup> 9345, (BIOP Biopolymer Technologies AG, Dresden) : 澱粉、相容化剤、グリセリン、加工助剤および種々の割合のポリエステルよりなる澱粉ブレンド。

BIOPar<sup>(R)</sup> 9345/15 : 以下の成分を含有する：

- 約 4 0 % ~ 5 0 % の澱粉、
- 1 0 % ~ 2 0 % の相容化剤、
- 1 % ~ 3 % の加工助剤、
- 2 0 % ~ 5 0 % の EcoFlex FBX 7011 (MFI 10)
- 1 0 % のグリセリン。

【 0 0 7 7 】

50

以下の澱粉ブレンドは同様の構成であるがポリエステルの割合が異なる：  
 BIOPar<sup>(R)</sup> 9345/31 : 50 % のEcoFlex FBX 7011 (MFI 10)を含有する。  
 BIOPar<sup>(R)</sup> 9345/30 : 40 % のEcoFlex FBX 7011 (MFI 10)を含有する。  
 BIOPar<sup>(R)</sup> 9312/23 : 30 % のEcoFlex FBX 7011 (MFI 10)を含有する。  
 BIOPar<sup>(R)</sup> 9313/24 : 20 % のEcoFlex FBX 7011 (MFI 10)を含有する。

【 0 0 7 8 】

以下の表において、多層フィルムの層構造のために使用される各成分の粘度および融点を比較する。

成分	130 °C で 10.0 kg の負荷のもとでの溶 融粘度 MFI (g/10 分)	160 °C で 10.0 kg の負荷のもとでの溶 融粘度 MFI (g/10 分)	融点 (DSC) (°C)
Ecoflex FBX 7011 (MFI 3)	5.4	33.5	110 -115
Ecoflex FBX 7011 (MFI 10)	10	約 40	110-115
BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/31	9.1	18.8	
BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/30	8.8	18.7	
BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/15	8.2	18.7	
BIOPar <sup>(R)</sup> 9712/23	4.3	9.6	
BIOPar <sup>(R)</sup> 9713/24	1.4	5.2	
Ecoflex (3/10)*	6.9	約 19	
PLA 4042 D	-	3.8	200
75 % のEcoflex (3/10)* と25 %の PLA 4042 Dとのブレンド	-	33	
60 % のEcoflex (3/10)* と 40 % PLA 4042 Dと のブレンド	-	26.5	
45 % のEcoflex (3/10)* と 55 % の PLA 4042Dとのブレ ンド	-	17.2	

【 0 0 7 9 】

\* : Ecoflex (3/10) は50 % のEcoflex FBX 7011 (MFI 10) と 50 % のEcoflex FBX 7011 (MFI 3)とのブレンドである。

【 実施例 2 】

【 0 0 8 0 】

A B A タイプの三層フィルムの製造を説明する。外側層および内側層 ( A ) は生分解性ポリエステルEcoflex FBX 7011 よりなりそして中間層 ( B ) は澱粉ブレンド BIOPar ( R ) 9345-30 または BIOPar ( R ) 9345-15よりなる。

【 0 0 8 1 】

この製造はWindmoller & Holscher 社のVarex<sup>(R)</sup> 型 ( Optifil Plus、Filmatic-K 二重旋回 ) のCoex- 3 層ブローフィルム用装置を用いて実施する。

【 0 0 8 2 】

この装置は以下の構成要素を装備している：

- 押出機 A： Ecoflex FBX 7011外側層用のVarex ( R ) , 60.30 D ；

- 押出機 B : BIOPar(R) 9345-30 中間層用の Varex ( R ) , 90.30 D ( LTS スクリュー 37021001 装備 ) ;
- 押出機 C : Ecoflex FBX 7011内側層用の Varex ( R ) , 60.30 D ;
- 顆粒物質の計量供給装置および特別な混合および均一化領域を備えた搬送スクリーンおよび篩交換器(screen changers);
- 280 mmのダイス内径、0.8mmの間隙幅を有する三層フィルムのためのブローフィルム-ダイス

1 , 5 3 0 mmのフィルム幅および40 μmのフィルム厚さで以下のパラメータが達成される:

- 169 . 6 k g / 時の総材料処理量、
- 圧力: 外側 280 b a r、中間 247 b a r、内側 250 b a r、および
- 温度:
  - 胴体 - フィルター外側: - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140 °C
  - 胴体 - フィルター中間: - 100 - 120 - 130 - 130 - 130 - 125 - 125 - 130 °C
  - 胴体 - フィルター内側: - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140 °C
  - ブローダイス温度: 130 °C
- 取り出し速度: 17 . 7 m/分
- ・ ブロー比: 1 : 3 . 5 ~ 1 : 5。

#### 【0083】

製造をKuhne社の機械、機械型式 No. 2000-140312-0100; KFB 45 - 70 - 1.6000 BCのブローフィルム製造装置で行なうことを相違させて、実施例2と類似の層構成を有するA B Aタイプの三層フィルムの製造を説明する。

#### 【0084】

この装置は以下の構成要素を装備している:

- Ecoflex FBX 7011外側層用の外部押出機 K 45-24 D C ;
- BIOPar ( R ) 9345-30 中間層用の、バリヤースクリューを装備した主要押出機 K 70-30 D-B;
- Ecoflex FBX 7011内側層用の押出機K 45-24 D C ;
- 顆粒物質の計量供給装置、および
- ・ 220 mmのダイス内径、1.0mmの間隙幅を有する三層フィルムのためのブローフィルム-ダイス、
- ・ 適当な取り出しシステム。

#### 【0085】

880 mm ~ 1 , 000 mmのフィルム幅および30 μmのフィルム厚さで以下のパラメータが達成される:

- 総材料処理量: 125 k g / 時、
- 圧力: 外側 135 b a r、中間 260 b a r、内側 195 b a r、および
- 温度:
  - 胴体 - フィルター外側: - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140 °C
  - 胴体 - フィルター中間: - 100 - 120 - 130 - 130 - 130 - 125 - 125 - 130 °C
  - 胴体 - フィルター内側: - 120 - 140 - 150 - 140 - 140 - 140 °C
  - ブローダイス温度: 130 °C
- ・ ブロー比: 1 : 2 ~ 1 : 4。
- 取り出し速度: 20 m/分

#### 【実施例4】

#### 【0086】

製造をBFA Plastic GmbH社、Rossdorfの研究用装置で行なうことを相違させて、実施例2と同様の層構成を有するA B A型の三層フィルムの製造について説明する。

#### 【0087】

10

20

30

40

50

この装置は以下の構成要素を装備している：

- Ecoflex FBX 7011外側層用の、混合ヘッドを備えた外側押出成形機 BFA 30-25, LD 1:25, PEスクリー,
  - BIOPar ( R ) 9345-30 中間層用の、バリヤースクリュー ( スクリュー径 4 5 m m )、P E スクリューおよびMaddock要素を装備した主要押出機 ( Battenfeld 型 Uni-Ex 1-45-25 B 、 LD 1:25;
  - Ecoflex FBX 7011内側層用の、混合ヘッドを有する P E スクリューを装備した内側用押出成形機 BFA 30-25, LD 1:25,
  - ConPro Gravimetric Feedhoppers Type KTW G3をベースとする、顆粒材料の計量供給装置および
  - 直径 8 0 m m、ノズル間隙 1 . 0 m mの単層または 3 ~ 5 層フィルム用ブロー成形フィルム用ダイス、および
- 適当な取り出しシステム。

#### 【 0 0 8 8 】

4 5 0 m m ~ 8 0 0 m mの膜幅および 3 0  $\mu$  m ~ 5 0  $\mu$  mの膜厚が以下のパラメータで達成される：

- 総材料処理量：2 0 k g / 時、
- 圧力：外側 2 2 0 b a r、中間 3 8 0 b a r、内側 2 2 0 b a r、および- 温度：
- 胴体 - フィルター外側： - 140 - 151 - 155 - 145 - 142 ° C
- 胴体 - フィルター中間： - 110 - 140 - 140 - 135 - 135 ° C
- 胴体 - フィルター内側： - 140 - 151 - 155 - 145 - 142 ° C
- ブローダイス温度 130 ° C
- ブロー比： 1 : 3 . 2、
- 取り出し速度： 8 m/分。

#### 【実施例 5】

#### 【 0 0 8 9 】

以下の表に、実施例 4 と同様にして製造される A B A タイプの三層フィルムの機械的性質を中間層 B ( 種々のポリエステル成分 ) のための澱粉ブレンドの組成物との関連で比較する。外側および内側層 A のためには生分解性ポリエステル Ecoflex (3/10) をそれぞれ使用した。

#### 【 0 0 9 0 】

各フィルムは層 A : B : C の重量比 1 0 : 8 0 : 1 0 および 5 0  $\mu$  m の総厚を有する。

10

20

30

中間層B の組成	測定 方向	弾性率 (MPa)	抗張力 (MPa)	破断時伸 び率 (%)	引裂き強 度 (cN/mm)	衝撃強 度 (J/mm)
40 %の Ecoflex (3/10)を含有す る Biopar 9345/30	押出方 向	130	12.1	393	608	2.92
	膨張方 向	101	13.0	495	1184	
30%の Ecoflex (3/10)を含有す るBiopar 9712/ 23	押出方 向	171	10.7	226	464	3.0
	膨張方 向	129	10.2	346	880	
20 %の Ecoflex (3/10)を含有す るBiopar 9713/24	押出方 向	222	7.1	64	272	0.8
	膨張方 向	161	6.2	82	400	

10

20

## 【 0 0 9 1 】

製品構成については実施例 1 参照。

## 【 0 0 9 2 】

中間層 B の構成を変更した時に、機械的性質が例えば澱粉ブレンド中のポリエステルの割合によって著しく影響され得る。

## 【 実施例 6 】

## 【 0 0 9 3 】

以下の表に、実施例 4 と同様にして製造される A B A タイプの三層フィルムの機械的性質を、内側および外側層 A に使用する生分解性ポリエステルの組成の関係で比較する。これらの層のために、成分 Ecoflex (3/10) およびポリラクチド PLA 4042 D で構成されるものを使用した。第 1 欄には成分 PLA 4042 D の質量割合を示す。ポリエステルの残りはそれぞれ Ecoflex (3/10) よりなる。澱粉ブレンド Biopar 9345/30 をそれぞれ中間層で使用した。

30

## 【 0 0 9 4 】

フィルムは 15:70:15 の層 A : B : A の質量比および 50  $\mu$ m の総厚を有している。これらは 8 m / 分の取り出し速度および 1 : 3 . 5 のブロー比で取り出す。

層 A 中の PLA 4042 D の割合 (%)	測定方向	弾性率 (MPa)	抗張力 (MPa)	破断時 伸び率 (%)	引裂き 強度 (cN/mm)	衝撃強 度 (J/mm)
25	押出方向	134	13.1	386	816	4.00
	膨張方向	74	10.9	397	1344	
40	押出方向	328	14.5	286	1312	8.04
	膨張方向	123	11.0	256	2560	
55	押出方向	603	16.5	238	533	10.80
	膨張方向	190	10.0	104	2507	
100	押出方向	989	20.6	60	3111	8.71
	膨張方向	993	20.0	53	5600	

10

20

## 【 0 0 9 5 】

澱粉ブレンドを包み込む各層中のポリエステル成分の組成を変更することによって機械的性質が著しく改善できる。

## 【 実施例 7 】

## 【 0 0 9 6 】

以下の表に、実施例 2 と同様に製造された A B A タイプの三層フィルムの DIN 53380 に従うガスの  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO_2$  の浸透率および DIN 53122 (1992) に従う水蒸気の浸透率を以下の項目に関連して比較する：

30

- 中間層 B の澱粉ブレンドの組成 (第 2、3 および 5 列)、
- 延伸 (第 6 および 7 列)、
- ・ 湿度 (第 8 列)。

	組成	フィルム厚さ ( $\mu\text{m}$ )	相対湿度 (%)	DIN 53380に従う ガス透過性 ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \times \text{日} \times \text{bar}$ )			DIN 53122に従う水蒸気 透過性 ( $\text{g}/(\text{m}^2 \times \text{日})$ )
				O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
1	Ecoflex FBX 70111 (BASF社のデータ)			1600*			140
2	BIOPar <sup>(R)</sup> 37.7 (30 % Ecoflex)	50	40	95			-
			85	1100			
3	BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/15 (40 % Ecoflex)	47	40	14-95			148
			85	1035			
4	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/15 A: Ecoflex (3/10)	45	40	12			121
			85	720			
5	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar <sup>(R)</sup> 9383 A: Ecoflex (3/10)	30	40	41			57
			85	770			
6	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/15 A: Ecoflex (3/10)	70	40	18			110
			85	685			
7	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/15 A: Ecoflex (3/10)	35	50	128			
8	A: Ecoflex (3/10) B: BIOPar <sup>(R)</sup> 9345/15 A: Ecoflex (3710)*	55	0	19	95	116	
			52	134	50	1662	
			85	474	157	4169	

10

20

30

## 【 0 0 9 7 】

多層フィルムと比較するために、第 1、2 および 3 列に、ポリエステル Ecoflex FBX 7011あるいは澱粉ブレンド BIOPar<sup>(R)</sup> 37.7 (30 % のポリエステル)、および BIOPar<sup>(R)</sup> 9345/15 (40 % のポリエステル)で作製されたモノフィラメントのデータを記入する。

## 【 0 0 9 8 】

第 4 ~ 8 列に記入した A B A タイプの三層フィルムは内側層および外側層 A のそれぞれが Ecoflex (3/10)\* よりなる。中間層 B に使用される澱粉ブレンドの組成を表に記入する (製品組成に関する更なる詳細は実施例 1 から知ることができる)。

40

## 【 0 0 9 9 】

三層フィルム A : B : A は 1 0 : 8 0 : 1 0 の層質量比を有している。

## 【 0 1 0 0 】

第 5 列に記載したフィルムは澱粉ブレンド層中に 4 % の着色剤を含有している。この澱粉ブレンドはその他は第 3 および 4 列のそれと同じである。

## 【 0 1 0 1 】

第 6 列に記載したフィルムは第 4 列のそれと同じ構成であるが、更に厚い。

## 【 0 1 0 2 】

50



第 7 列のフィルムの組成および製造は、フィルムを 60 で 1 : 3 の比に延伸する点だけ相違させて第 6 列のそれに相応する。

【 0 1 0 3 】

第 1 および 3 列の単層フィルムを比較した場合、ポリエステルの割合の増加は  $O_2$  浸透の著しい減少をもたらす。4 % の着色剤割合は  $O_2$  浸透値だけを増加させそして他の測定したパラメータに影響を及ぼさない。

【 0 1 0 4 】

一軸延伸は  $O_2$  浸透値を増加させる。

【 0 1 0 5 】

全てのフィルムの場合、 $O_2$  浸透値の増加および 40 % で測定した場合の値に比べての 85 % の相対的湿度での水蒸気圧の増加は顕著である。第 8 列は湿度の増加に連れて浸透圧が一般に  $N_2$  および  $CO_2$  についても増加する。

【実施例 8】

【 0 1 0 6 】

以下の表に実施例 4 と同様に製造される A B A タイプの三層フィルムの機械的性質を内側、中間層および外側層の層厚比に関して比較する。

【 0 1 0 7 】

外側および内側層 A について、生分解性ポリエステル Ecoflex (3/10) をそれぞれ使用する。中間層については、澱粉ブレンドの Biopar 9345/30 を使用した。

【 0 1 0 8 】

フィルムはそれぞれ合計して 50  $\mu m$  の総厚を有している。このものは 8 m / 分の取り出し速度および 1 : 3 . 5 のブロー比で製造される。

【 0 1 0 9 】

第 1 欄には、層 A : B : A の質量比が層厚の割合の目安として記載してある。

A:B:Aの 質量比	測定方向	弾性率 (MPa)	抗張力 (MPa)	破断時伸 び率 (%)	引裂き強度 (cN/mm)	衝撃強度 (J/mm)
10:80:10	押出方向	62	13.9	555	1176	3.44
	膨張方向	64	13.1	579	1344	
20:60:20	押出方向	64	15.5	587	15424	3.04
	膨張方向	64	15.5	527	4064	
25:50:25	押出方向	61	16.5	573	13984	3.24
	膨張方向	63	15.2	534	14304	

【 0 1 1 0 】

層の質量比を変えた場合に、抗張力および引裂強度が著しく向上するが、破断時伸び率は驚くべきことに一定のままである。

【実施例 9】

【 0 1 1 1 】

以下の表に、実施例 2 と同様に製造された A B A タイプの三層フィルムの機械的性質 (第 1 および 2 列) および実施例 3 と同様に製造した A B A タイプの三層フィルムの機械的性質 (第 3 および 4 列) をダイスの間隙および取り出し速度の関連で比較する。

【 0 1 1 2 】

外側および内側層 A について生分解性ポリエステル Ecoflex (3/10) をそれぞれ使用し

た。中間層については澱粉ブレンド Biopar 9345/15（第1列および第2列）または Biopar 9345/30（第3列および第4列）を使用する。

【0113】

フィルムは層A：B：Aの質量比11：78：11（第1列および第2列）および10：80：10（第3列および第4列）を有している。

【0114】

実施例2で使用した装置（第1列および第2列）および実施例3で使用した装置（第3列および第4列）が相違することによる重要なパラメータはブローダイスのダイス間隔である：

実施例2（第1列および第2列）：0.8mm

実施例3（第3列および第4列）：1.0mm

	取り出し速度 (m/分)	合計厚 (μm)	ブロー比	測定方向	弾性率 (MPa)	抗張力 (MPa)	破断時伸び率 (%)	引裂き強度 (cN/mm)	衝撃強度 (J/mm)
1	32.0	30	1:3.4	押出方向	49	19.9	718	6044	2.60
2	17.6	50	1:3.4	押出方向	125	16.2	1085	693	4.2
3	30.3	30	1:2.5	押出方向	118	13.7	274	1013	3.2
				膨張方向	106	10.2	467	4213	
4	21.3	30	1:3.6	押出方向	114	11.7	361	5813	2.67
				膨張方向	90	10.6	446	2933	

【0115】

結果は、0.8mmのダイス間隙（第1列および第2列）で1mmのそれ（第3列および第4列）と比較して著しく改善された機械的性質が得られることを明確に示している。これらの性質の更なる改善は取り出し速度を早めることによって実現される。

【実施例10】

【0116】

以下の表に、実施例2と同様に製造されたABAタイプの三層フィルムの延伸性および該フィルムの後続の延伸の該フィルムの機械的性質への影響を説明する。

【0117】

外側および内側層Aのためにそれぞれ生分解性ポリエステル Ecoflex (3/10) を使用しそして中間層のために澱粉ブレンド Biopar 9345/15を使用した。

【0118】

原料フィルムは11.3m/分の取り出し速度および1：3.4のブロー比で製造する。

【0119】

延伸は 1 : 3 の延伸比で 60 で一軸で実施した。

合計厚	延伸	測定方向	抗張力 (MPa)	破断時伸 び率 (%)	引裂き強度 (cN/mm)	衝撃強度 (J/mm)
70 μm	なし	押出方向	18.2	894	1067	6.03
35 μm	あり	押出方向	43 ~ 55	442	-	-

10

#### 【 0 1 2 0 】

後続の延伸作用によってフィルムの抗張力が顕著に向上する。

#### 【実施例 1 1】

#### 【 0 1 2 1 】

A B タイプの二層フィルムの製造を説明する。この場合には、外側層 ( A ) が生分解性ポリエステル Ecoflex FBX 7011 でありそして内側層 ( B ) が澱粉ブレンド BIOPar<sup>( R )</sup> 9345-30で構成されている。

#### 【 0 1 2 2 】

この製造は実施例 4 と同様に実施するが、装置は 2 つの押出機だけしか装備していない 20 点が相違する。

#### 【実施例 1 2】

#### 【 0 1 2 3 】

A B C タイプの三層フィルムの製造を説明する。この場合には外側層 ( A ) は生分解性ポリエステル Ecoflex FBX 7011よりなり、中間層 ( B ) が澱粉ブレンド BIOPar<sup>( R )</sup> 9345-30よりなり、内側層がポリラクチド PLA 4042 Dよりなる。

#### 【 0 1 2 4 】

この製造は実施例 4 と同様に実施するが、ポリラクチド ( C ) のための押出成形機を約 150 ~ 190 で運転する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベルガー・ヴェルナー

ドイツ連邦共和国、ドレスデン、カスパー - ダヴィット - フリードリッヒ - ストラーセ、 3 8

(72)発明者 デ・ヨンク・フリッツ・ピーター・エドゥアルド・アントン

ドイツ連邦共和国、ドレスデン、ヘルマン - プレル - ストラーセ、 8

審査官 原田 隆興

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 8 5 1 9 2 ( J P , A )

特表 2 0 0 0 - 5 0 9 4 2 7 ( J P , A )

特表 2 0 0 4 - 5 0 6 7 7 3 ( J P , A )

特表 2 0 0 5 - 5 0 7 0 1 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 27/36

C08L 101/16