

(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2017-509764  
(P2017-509764A)

(43) 公表日 平成29年4月6日(2017.4.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 77/00 (2006.01)</b>	CO8L 77/00	4J001
<b>CO8K 7/06 (2006.01)</b>	CO8K 7/06	4J002
<b>CO8K 7/14 (2006.01)</b>	CO8K 7/14	
<b>CO8K 3/34 (2006.01)</b>	CO8K 3/34	
<b>CO8G 69/40 (2006.01)</b>	CO8G 69/40	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2016-559647 (P2016-559647)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月17日 (2016. 11. 17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2015/050721  
 (87) 国際公開番号 W02015/150662  
 (87) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015. 10. 8)  
 (31) 優先権主張番号 1452791  
 (32) 優先日 平成26年3月31日 (2014. 3. 31)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 505005522  
 アルケマ フランス  
 フランス国エフ92700コロンプ、リュ  
 ・デスティエンヌ・ドルブ、420  
 (74) 代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人  
 (72) 発明者 フェルナグ、 フランソワ  
 フランス国 エフ-27300 メンヌヴ  
 アル、リュ デュ カルバリー 21  
 (72) 発明者 ウスターシュ、 ルネーポール  
 フランス国 エフ-27170 コンボン  
 , リュ ドゥ ラ フォルジュ 27  
 (72) 発明者 サバード、 マチュー  
 フランス国 エフ-27470 セルキニ  
 ー、リュ デュ プチ ハメル 2  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐疲労性合成パーツの射出成形のためのポリアミド及びP e b aの組成物

(57) 【要約】

合計が100%となるように、重量で：

(A) 式 A / Z [ 式中：

- Aは、少なくとも一つのアミノ酸の重縮合から得られる単位及び少なくとも一つのラクタムの重縮合から得られる単位から選ばれる脂肪族の繰返し単位であるか、又は

- 少なくとも一つのジアミンと、
- 少なくとも一つのジカルボン酸と

の重縮合から得られる単位 X . Y であり、

- Zは、別のポリアミドを表し、0 ~ 20%含まれている]

の、50% ~ 95%の少なくとも一つの準結晶性ポリアミド；

(B) アミド単位 (Ba1) を含み、且つポリエーテル単位 (Ba2) を含み、ガラス遷移温度 (Tg) が75 未満である少なくとも一つの準結晶性コポリアミドであって、(A) + (B) のブレンドが、ISO規格 178 : 2010 に従って決定した場合に600 から1000 MPa 未満の範囲に含まれる曲げ弾性率を有する、5% ~ 50%の少なくとも一つの準結晶性コポリアミド；

(C) 0% ~ 20重量%の 繊維及び/又は充填剤；

(D) 0% ~ 20%の 少なくとも一つの耐衝撃性改良剤；

(E) 0% ~ 5%の少なくとも一つの添加剤

を含む、スポーツ用品の製造のための組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

合計が 100% となるように、重量で：

(A) 式 A / Z [ 式中：

- A は、少なくとも一つのアミノ酸の重縮合から得られる単位及び少なくとも一つのラクタムの重縮合から得られる単位から選ばれる脂肪族の繰り返し単位であるか、又は  
 - 直鎖状若しくは分岐状脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン及び芳香族ジアミン、又はこれらの混合物から選ばれる少なくとも一つのジアミンと、  
 - 二酸が脂肪族二酸、脂環式二酸及び芳香族二酸から選ばれる少なくとも一つのジカルボン酸と

の重縮合から得られる単位 X・Y であって、前記ジアミンと前記二酸が、4 から 36、有利には 6 から 18 の炭素原子を含む、単位 X・Y であり、

- Z が、別のポリアミドを表し、0 ~ 20% 含まれている]

の、50% ~ 95% の少なくとも一つの準結晶性ポリアミド；

(B) アミド単位 (Ba1) を含み、且つポリエーテル単位 (Ba2) を含み、ガラス遷移温度 (Tg) が 75 未満である少なくとも一つの準結晶性コポリアミドであって、

前記アミド単位 (Ba1) が、少なくとも一つのアミノ酸から得られる単位及び少なくとも一つのラクタムから得られる単位から選ばれる脂肪族の繰り返し単位に対応するか、又は

- 直鎖状若しくは分岐状脂肪族ジアミン及び芳香族ジアミン、又はこれらの混合物から選ばれる少なくとも一つのジアミンと、

- 二酸が脂肪族二酸及び芳香族二酸から選ばれる少なくとも一つのジカルボン酸との重縮合から得られる単位 X・Y であって、前記ジアミン及び前記二酸が、4 から 36 の炭素原子、有利には 6 から 18 の炭素原子を含む、単位 X・Y に対応し；

前記ポリエーテル単位 (Ba2) が、特に少なくとも一つのポリアルキレンエーテルポリオール、特に一つのポリアルキレンエーテルジオールから生じたものであり、

(A) + (B) のブレンドが、ISO 規格 178 : 2010 に従って決定した場合に 600 から 1000 MPa 未満、特に 750 から 1000 未満の範囲に含まれる曲げ弾性率を有する、5% ~ 50% の少なくとも一つの準結晶性コポリアミド；

(C) 0% ~ 20 重量% の繊維及び / 又は充填剤；

(D) 0% ~ 20% の少なくとも一つの耐衝撃性改良剤；

(E) 安定剤、フクロミック染料を除く染料、及び可塑剤、又はこれらの混合物から選ばれる 0% ~ 5% の少なくとも一つの添加剤を含む、スポーツ用品の製造のための組成物。

## 【請求項 2】

実質的に透明度を有さないことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

コポリアミド (B) が、第 2 の加熱の間の ISO DSC (デルタ Hm (2)) の溶融エンタルピーが少なくとも 25 J / g に等しくなるような結晶化度を有し、重量が、含まれるアミド単位又は含まれるポリアミドの量に相当し、この溶融がアミド単位の溶融に対応することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

## 【請求項 4】

アミド単位 (Ba1) がコポリアミド (B) の重量に対して少なくとも 50% を占めることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

ポリエーテル単位 (Ba2) がコポリアミド (B) の重量に対して少なくとも 15% を占めることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

ポリエーテル単位 (Ba2) が、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリプロピレングリコール (PPG)、ポリトリメチレングリコール (PO3G)、ポリテトラメチレン

10

20

30

40

50

グリコール（PTMG）及びこれらの混合物若しくはこれらのコポリマーから選ばれ、特にPTMGから選ばれることを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

コポリアミド（A）が65%～95%、特に65%～85%で存在する、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

コポリアミド（B）が5%～35%、特に5%～30%、特に5%～20%で存在する、請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

- （A）を50%～95%、
- （B）を5%～50%、
- （E）を0%～5%

含み、A+B+Eの合計が100%に等しい、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

- （A）を50%～95%、
- （B）を5%～50%、
- （D）を0.1%～10%、
- （E）を0%～5%

含み、A+B+D+Eの合計が100%に等しい、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

スポーツ用品がスキー靴又はスキー靴のパーツである、請求項9又は10に記載の組成物。

【請求項12】

- （A）を50%～95%、
- （B）を5%～50%、
- （C）を2%～10%、特に5%～10%、特に2%～7%、
- （E）を0%～5%

含み、A+B+C+Eの合計が100%に等しい、請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

繊維（C）、特にガラス繊維又は炭素繊維を含む、請求項12に記載の組成物。

【請求項14】

スポーツ用品が、サッカー又はアメリカンフットボール用の靴といったスパイク付きの硬質の靴である、請求項12又は13に記載の組成物。

【請求項15】

ポリアミド（A）及び/又はポリアミド（Ba1）がPA11及びPA12から選ばれ、特にPA11から選ばれることを特徴とする、請求項1から14のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項16】

ポリアミド（A）及び/又はポリアミド（Ba1）がバイオリソースであることを特徴とする、請求項15に記載の組成物。

【請求項17】

特にウォラストナイト及びタルクから選ばれた充填剤（C）を含む、請求項12に記載の組成物。

【請求項18】

ポリアミド（A）は、PA-4.6；PA-6.6；PA-6.9；PA-6.10；PA-6.12；PA-10.12；PA-10.10及びPA-12.12から選ばれ

10

20

30

40

50

、有利には P A - 1 0 . 1 0 であり、及び / 又はポリアミド B a 1 は、P A 1 1 及び P A 1 2 から選ばれ、特に P A 1 1 から選ばれることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

I S O 規格 1 7 8 : 2 0 1 0 に従って決定された場合に 1 4 0 0 ~ 2 1 0 0 M P a、特に 1 6 0 0 ~ 2 1 0 0 M P a の範囲に含まれる曲げ弾性率を有することを特徴とする、請求項 1 2 から 1 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 2 0】

スポーツ用品、特にスキー靴又はサッカー若しくはアメリカンフットボール用の靴といったスパイク付きの硬質の靴の製造のための、請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の組成物の使用。

10

【請求項 2 1】

請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の組成物の調製方法であって、構成成分 ( A )、( B ) と、適切であれば、熔融状態にある ( C ) から ( E ) を、特に押出機内において 2 3 0 ~ 3 3 0 の温度で混合し、顆粒形態で回収し、続いてこの顆粒を 2 3 0 ~ 3 3 0 の温度で射出成形機により射出して所望の物品を得る工程を含む方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の組成物の調製方法であって、構成成分 ( A )、( B ) と、適切であれば、顆粒の形態にある構成成分 ( C ) から ( E ) を混合し、次いでこの混合物を、2 3 0 ~ 3 3 0 の温度で射出成形機により射出して所望の物品を得る工程を含む方法。

20

【請求項 2 3】

請求項 1 から 1 9 のいずれか一項に記載の組成物を含む、特に実質的に透明度を有さない、繊維、ファブリック、フィルム、シート、ロッド、チューブ又は射出成形パーツといったファッション用品であって、乾燥混合物の形態で又は押出機により混ぜ合わせた後で製造される用品。

【請求項 2 4】

スポーツ用品、特にスキー靴又はサッカー若しくはアメリカンフットボール用の靴といったスパイク付きの硬質の靴からなることを特徴とする、請求項 2 3 に記載の用品。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、剛性、耐衝撃性、耐疲労性及び注入性の有利なバランスを呈するポリアミドと P e b a からなる組成物、特に実質的に透明度を有さない同組成物に関し、前記組成物は、剛性を高めた材料の生産のための、ガラス繊維、タルク又はウォラストナイトタイプの無機充填剤の任意選択的添加、又は耐衝撃性のレベルを上げるための、耐衝撃性改良剤の任意選択的添加を含む。

【0 0 0 2】

本発明はまた、前記組成物を調製する方法、及び前記組成物を用いて製造された物品、例えば繊維、ファブリック、フィルム、シート、ロッド、チューブ、射出成形パーツ、特にスキー靴又はスパイク付きの硬質の靴、特にサッカー又はアメリカンフットボール用の靴といったスポーツ用品に関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 3】

スポーツ用品の製造者は、複数の課題に直面している。

【0 0 0 4】

このような物品は、使用中のエネルギー消費を可能な限り低減するために軽量化されなければならない。

【0 0 0 5】

同用品はまた、スポーツ選手が運動の制御に必要な感覚を持ち、迅速に筋肉に刺激を伝

50

えることを可能にしなければならない。

【0006】

パーツの剛性は、このパーツの構成材料の弾性係数と、壁の厚さの三乗に直接リンクしている。

【0007】

高い弾性率を有する材料は、パーツの厚さを低減することを可能にし、したがってスポーツ選手に不可欠な良好な弾性復帰に必要な剛性を保ちながら、その重量に関して大きな利益を得ることを可能にする。

【0008】

多くのスポーツ用品においては、良好な耐衝撃性（例えばスキー靴の低温ショック）及び反復ストレスに対する良好な耐性（例えばフットボールブーツの底の屈曲）を保証することも必要である。

【0009】

更に、これら物品は容易に射出成形することができなければならない、申し分のない外観を有し且つ様々な色で着色できるパーツを得ることが可能でなければならない。

【0010】

PEBAコポリマーは、反応性のカルボキシル末端を有するポリアミドブロックと、ポリエーテルポリオール（ポリエーテルジオール）である、反応性末端を有するポリエーテルブロックとの共重縮合の結果得られたものであり、ポリアミドブロックとポリエーテルの可撓性のブロックとの間の結合はエステル結合である場合、ポリエーテルエステルアミドの特定のクラスに属し、或いは、PEBAコポリマーは、ポリエーテルブロックがアミン末端を有する場合、ポリエーテルアミドのクラスに属する。

【0011】

様々なPEBAが、可撓性、衝撃強さ、又は射出成形による処理の容易性といったそれらの物理的特性について知られている。

【0012】

即ち、先行技術においては、CH655941に、任意選択的にポリアミドを含む、コポリオレフィンとのPEBAブレンドが記載されており、コポリオレフィンの添加により、ブレンドに適合性及び処理可能性が付加されるだけでなく、可撓性及び低温での衝撃強さが向上する。

【0013】

米国特許第5140065号には、少なくとも一つのポリエーテルポリアミドブロックを1～95%、少なくとも一つのポリエーテルエステルポリアミドブロックを1～95%、少なくとも一つのアモルファスコポリアミドを95～5%、及び不飽和ジカルボン酸でグラフトされた少なくとも一つのコポリオレフィンを0.1%～70%含む組成物が記載されている。特にスキー用品の製造に関する用途は記載されていない。

【0014】

FR198519421には、射出成形のための、ポリアミド、PEBA及び熱可塑性エラストマーのブレンドが記載されているが、特定の用途に関する言及はない。

【0015】

米国特許出願公開第2005/0234215号はポリアミド-PEBAコポリマーに関し、PEBAのポリエーテル部分の分子量は200～40000g/molの範囲であり、この用途は、手及び肌に対して「ソフトフィール調」を有する弾性繊維又は製品である。

【0016】

米国特許出願公開第2007/0179252号には、透明なホモ又はコポリアミド、Tgが80未満であるポリマー、及び少なくとも一つの写真クロミック染料を含む、特に着色光線レンズを調製するための組成物が記載されている。

【0017】

米国特許第4218549号は、チューブを製造するための、少なくとも10の炭素を

10

20

30

40

50

有するラクタム若しくはオメガ - アミノカルボン酸の凝縮から生じるポリアミドホモポリマーと、少なくとも10の炭素を有するラクタム若しくはオメガ - アミノカルボン酸、160から3000の分子量を有するアルファ、オメガ - ジヒドロキシ（ポリテトロヒドロフラン）、及びジカルボン酸の凝集から生じるポリアミドからなるPEBAを含む組成物に関する。

【0018】

米国特許出願公開第2013/0172484号には、10～50重量%の脂肪族ポリアミド、1～10重量%のグラフト変性エチレン - オレフィンエラストマーのポリマー、1～10重量%のグラフト変性プロピレン - オレフィンエラストマーのコポリマー、及びASTM D2240に従って測定した場合に50～60のShore Dを有する35～85重量%のPEBAを含む組成物が記載されている。

10

【0019】

国際公開第07/144531号は、少なくとも一つの脂環式単位及びエーテルの可撓性単位を含むアミド単位を含む透明度の高いコポリマーを1～99重量%、特にPEBAから選ばれる少なくとも一つのポリマー構成成分を99～1%、並びにエーテル単位を有する別のポリアミド又はコポリアミドを0～50重量%含む透明な合金に関する。

【0020】

EP1482011には、加水分解に対する耐性が改善された熱可塑性樹脂の組成物が記載されている。前記組成物は、ポリエーテルジアミン三ブロック化合物とラクタム又はアミノ酸との重合により得られる。

20

【0021】

したがって、PEBAを含む耐衝撃性改良剤によるポリアミドの変性と、更には無機充填剤によるPAの機械式強化は、既に文献に記載されている。

【0022】

しかしながら、スポーツ用品の射出成形に関する良好な繰り返し曲げ強度特性の取得並びに最適なレオロジー的挙動の取得に関する記載はない。

【0023】

更に、ポリオレフィン、特にグラフトされたポリオレフィン、特に無水マレイン酸でグラフトされたポリオレフィンといった耐衝撃性改良剤の添加により、ポリアミドの衝撃レベルを向上させることができるが、それと並行して溶融粘度が極めて大幅に増大し、それにより、特に薄いパーツを作製するための、製品の射出成形が困難になる。

30

【発明の概要】

【0024】

本発明は、剛性、耐衝撃性、及び繰り返し曲げ強度のバランスを呈し、且つスポーツ用品（靴底、スキー靴のシェル、スパイク付きの剛性ブーツなど）の構成要素の射出成形について最適化された流動性を有するポリアミドとPEBAのブレンドの開発に関する。

【0025】

本出願人は、驚くべきことに、ポリアミドとのブレンドに、可能な限り軟質の、即ち耐衝撃性を強化するために十分に軟質であるが、相分離を制限して基質への良好な接着を得るため、及び処理可能性を保持するために十分な適合性を有し、適切である場合には無機充填剤及び/又は耐衝撃性改良剤が補充された特定のPEBAを選択することにより、厚みの小さなパーツの射出成形のための、耐衝撃性レベル、剛性及び処理可能性の間に良好なバランスを呈する、特にスポーツ用品、特にスキー靴又はスキー靴のパーツの製造を目的とした組成物の調製が可能になることを発見した。

40

【0026】

本発明は、合計が100%となるように、重量で：

(A)式A/Z [式中：

- Aは、少なくとも一つのアミノ酸の重縮合から得られる単位及び少なくとも一つのラクタムの重縮合から得られる単位から選ばれる脂肪族の繰り返し単位であるか、又は

- 直鎖状若しくは分岐状脂肪族ジアミン、脂環式ジアミン及び芳香族ジアミン、又

50

はこれらの混合物から選ばれる少なくとも一つのジアミンと、

- 二酸が脂肪族二酸、脂環式二酸及び芳香族二酸から選ばれる少なくとも一つのジカルボン酸と

の重縮合から選ばれる単位 X・Y であって、前記ジアミンと前記二酸が 4 から 36 の炭素原子、有利には 6 から 18 の炭素原子を含む、単位 X・Y であり、

- Z は、別のポリアミドを表し、0 ~ 20 % 含まれている]

の、50 % ~ 95 % の少なくとも一つの準結晶性ポリアミド；

(B) アミド単位 (Ba1) を含み、且つポリエーテル単位 (Ba2) を含み、ガラス遷移温度 (Tg) が 75 未満である少なくとも一つの準結晶性コポリアミドであって、

前記アミド単位 (Ba1) が、少なくとも一つのアミノ酸から得られる単位及び少なくとも一つのラクタムから得られる単位から選ばれる脂肪族の繰り返し単位、又は

- 直鎖状若しくは分岐状脂肪族ジアミン及び芳香族ジアミン、又はこれらの混合物から選ばれる少なくとも一つのジアミンと、

- 二酸が脂肪族二酸及び芳香族二酸から選ばれる少なくとも一つのジカルボン酸との重縮合から得られる単位 X・Y であって、前記ジアミン及び前記二酸が、4 から 36 の炭素原子、有利には 6 から 18 の炭素原子を含む、単位 X・Y に対応しており、

前記ポリエーテル単位 (Ba2) が、特に少なくとも一つのポリアルキレンエーテルポリオール、特に一つのポリアルキレンエーテル ジオールから生じたものであり、

(A) + (B) のブレンドが、600 から 1000 MPa 未満、特に 750 から 1000 未満の範囲に含まれる、ISO 規格 178 : 2010 に準拠する曲げ弾性率を有する、5 % ~ 50 % の準結晶性コポリアミド；

(C) 0 % ~ 20 重量 % の繊維及び / 又は充填剤；

(D) 0 % ~ 20 % の少なくとも一つの耐衝撃性改良剤；

(E) 安定剤、染料 (但しフォトクロミック染料を除く)、及び可塑剤、又はこれらの混合物から選ばれる、0 % ~ 5 % の少なくとも一つの添加剤を含む、スポーツ用品の製造のための組成物に関する。

#### 【0027】

本明細書を通して、(A)、(B)、(C)、(D) 及び (E) のすべてのパーセンテージは重量によるものである。

#### 【0028】

本明細書に使用される用語「ポリアミド」は、コポリアミドも含み、これはポリアミドの本質的な質に影響しない割合で第 3 のモノマーを含有してもよい。

#### 【0029】

用語「準結晶性」は、それぞれ ISO 規格 11357 - 2 : 2013 及び 11357 - 3 : 2013 に従って決定されたガラス遷移温度 Tg 及び融点 Mp の両方を有する (コ) ポリアミドを含む。

#### 【0030】

Tg : DSC (DSC = 示差走査熱量測定) による第 2 のパスにおける屈曲点

Tg : DMA に従って測定されたガラス遷移温度。これは、タンジェントデルタのピークの最大値により与えられる温度である。

#### 【0031】

構成成分 (A) について：

A : 脂肪族の繰り返し単位

本発明の第 1 の変形例では、脂肪族の繰り返し単位 A は、9 から 12 の炭素原子を含むアミノカルボン酸から得られる。したがって、A は、9 - アミノノナン酸 (9 で示される)、10 - アミノデカン酸 (10 で示される)、11 - アミノウンデカン酸 (11 で示される) 及び 12 - アミノドデカン酸 (12 で示される) から選ぶことができ、アミノカルボン酸は有利には 11 - アミノウンデカン酸である。

#### 【0032】

本発明の第 2 の変形例では、脂肪族の繰り返し単位 A は、9 から 12 の炭素原子を含む

10

20

30

40

50

ラクタムから得られる。したがって、Aは、デカノラクタム（10で示される）、ウンデカノラクタム（11で示される）及びラウロラクタム又はラウリルラクタム（12で示される）から選ぶことができ、ラクタムは有利にはウンデカノラクタムである。

【0033】

具体的且つ好適には、繰り返し単位Aは、単一のアミノカルボン酸又は単一のラクタムから得られる。

【0034】

しかしながら、この同じ単位Aを得るために、二つ以上のアミノカルボン酸の混合物、二つ以上のラクタムの混合物、更には一つ又は二つ以上のアミノカルボン酸と一つ又は二つ以上のラクタムとの混合物の使用を想定することは完全に可能である。

10

【0035】

A：繰り返し単位X・Y

繰り返し単位X・Yは、少なくとも一つの直鎖状脂肪族ジアミン又は少なくとも一つの脂環式ジアミン又は少なくとも一つの芳香族ジアミン又はそれらのうちの二つ以上の混合物と、少なくとも一つの脂肪族ジカルボン酸又は少なくとも一つの脂環式ジカルボン酸又は少なくとも一つの芳香族ジカルボン酸との重縮合から得られる単位である。

【0036】

ジアミン及びジカルボン酸のモル比は、好ましくは化学量論量である。

【0037】

ジアミン及びジカルボン酸の各々は、4から36の炭素原子、有利には6から18の炭素原子を含む。

20

【0038】

この繰り返し単位X・Yを得るために使用される脂肪族ジアミンは、少なくとも4の炭素原子を含む直鎖状主鎖を有する脂肪族ジアミンである。

【0039】

この直鎖状主鎖は、適切であれば、一又は複数のメチル及び/又はエチル置換基を含むことができ、このような構成には用語「分枝状脂肪族ジアミン」が使用される。主鎖が置換基を含まない場合、脂肪族ジアミンは「直鎖状脂肪族ジアミン」と呼ばれる。主鎖上にメチル及び/又はエチル置換基を含むか否かに関わらず、この繰り返し単位X・Yを得るために使用される脂肪族ジアミンは、4から36の炭素原子、有利には4から18の炭素原子、有利には6から18の炭素原子、有利には6から14の炭素原子を含む。

30

【0040】

このジアミンは、直鎖状脂肪族ジアミンであるとき、式 $H_2N-(CH_2)_x-NH_2$ に相当し、例えば、ブタンジアミン、ペンタンジアミン、ヘキサジアミン、ヘプタンジアミン、オクタンジアミン、ノナン-ジアミン、デカンジアミン、ウンデカンジアミン、ドデカンジアミン、トリデカン-ジアミン、テトラデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、オクタデカンジアミン及びオクタデセンジアミンから選ぶことができる。前文で言及した直鎖状脂肪族ジアミンは、ASTM規格D6866の意味の範囲内においてすべてバイオリソースとすることができる。

【0041】

このジアミンは、分岐状脂肪族ジアミンであるとき、特に2-メチルペンタンジアミン又は2-メチル-1,8-オクタンジアミンとすることができる。

40

【0042】

脂環式ジアミンは、例えば、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)エタン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)ブタン、一般に「BMACM」又は「MACM」と呼ばれる(且つ以降Bで示される)ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン又は3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロ-ヘキシルメタン、一般に「PACM」と呼ばれる(且つ以降Pで示される)ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン、一般に「PAC

50

P」と呼ばれるイソプロピリデンジ(シクロヘキシルアミン)、イソフォロンジアミン(以降IPDで示される)及び一般に「BAMN」と呼ばれる2,6-ビス-(アミノメチル)-ノルボルナンから選ぶことができる。

【0043】

これら脂環式ジアミンの非限定的なリストは、文献「Cycloaliphatic Amines」(Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 4th Edition (1992), pp. 386-405)に見ることができる。

【0044】

芳香族ジアミンは、1,3-キシリレンジアミン及び1,4-キシリレンジアミンから選ぶことができる。

【0045】

ジカルボン酸は、直鎖状又は分岐状脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸から選ぶことができる。

【0046】

ジカルボン酸は、脂肪族且つ直鎖状であるとき、コハク酸(4)、ペンタン二酸(5)、アジピン酸(6)、ヘプタン二酸(7)、オクタン二酸(8)、アゼライン酸(9)、セバシン酸(10)、ウンデカン二酸(11)、ドデカン二酸(12)、ブラシル酸(13)、テトラデカン二酸(14)、ヘキサデカン二酸(16)、オクタデカン二酸(18)、オクタデセン二酸(18)、エイコサン二酸(20)、ドコサン二酸(22)及び36の炭素を含有する脂肪酸のダイマーから選ぶことができる。

【0047】

上述の脂肪酸のダイマーは、炭化水素系長鎖(例えば、リノール酸及びオレイン酸)を含む不飽和一塩基脂肪酸のオリゴマー化又は重合により得られる二量体化された脂肪酸であり、特に文献EP0471566に記載されている。

【0048】

ジカルボン酸は、脂環式であるとき、以下の炭素系骨格：ノルボルニルメタン、シクロヘキサン、シクロヘキシルメタン、ジシクロヘキシルメタン、ジシクロヘキシルプロパン、ジ(メチルシクロヘキシル)又はジ(メチルシクロヘキシル)プロパンを含むことができる。

【0049】

ジカルボン酸は、芳香族であるとき、テレフタル酸(Tで示される)、イソフタル酸(Iで示される)及びナフタレンジカルボン酸から選ぶことができる。

【0050】

例として、単位X・Yは、ポリブチレン アジポアミド(PA-4.6)；ポリヘキサメチレン アジパミド(PA-6.6)；ポリヘキサメチレン アゼラミド(PA-6.9)；ポリヘキサメチレンセバカミド(PA-6.10)；ポリヘキサメチレンドデカンアミド(PA-6.12)；ポリデカメチレン ドデカンアミド(PA-10.12)；ポリデカメチレン セバシナミド(PA-10.10)及びポリドデカメチレン ドデカンアミド(PA-12.12)から選ばれ、有利には、単位X・Yは、ポリデカメチレンセバカンアミド(PA-10.10)を表す。

【0051】

Z：他のポリアミド

Zは、別のポリアミドを示し、Aとは異なるという前提で、脂肪族繰り返し単位又は上記に定義された単位X・Yに対応しうる。

【0052】

存在するZの割合は、A+Zの合計に対して0~20重量%である。

【0053】

(B)について：

アミド単位及びポリエーテル単位を含むコポリマー(B)は、反応性末端を有するポリアミドブロックと反応性末端を有するポリエーテルブロックの共重縮合、例えば特に：

10

20

30

40

50

- 1) ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックとジカルボキシル鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロックとの共重縮合、
  - 2) ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックと、ポリアルキレン エーテルジオール(ポリエーテルジオール)と呼ばれる脂肪族アルファ, オメガ-ジヒドロキシル化ポリオキシアルキレンブロックのシアノエチル化及び水素添加により得られるジアミン鎖末端を有するポリオキシアルキレンブロックとの共重縮合、
  - 3) ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックとポリエーテルジオールとの共重縮合(この場合、得られる生成物はポリエーテルエステルアミドである)
- により生じたものである。本発明のコポリマーは、有利にはこのタイプのものである。

【0054】

ジカルボキシル鎖末端を有するポリアミドブロックは、例えば連鎖制限ジカルボン酸の存在下でのポリアミド前駆体の縮合によって生じる。

【0055】

ジアミン鎖末端を有するポリアミドブロックは、例えば連鎖制限ジアミンの存在下でのポリアミド前駆体の縮合によって生じる。

【0056】

ポリアミドブロック及びポリエーテルブロックを含むポリマーは、ランダムに分散された単位を含んでもよい。これらポリマーは、ポリエーテルとポリアミドブロックの前駆体との同時反応により調製されうる。

【0057】

例えば、ポリエーテルジオール、ポリアミド前駆体及び連鎖制限二酸を反応させることができる。基本的にポリエーテルブロックと、極めて多岐にわたる長さのポリアミドブロックと、更には、ポリマー鎖に沿ってランダムに(統計的に)分散している、ランダムに反応した様々な試薬とを有するポリマーが得られる。

【0058】

ポリエーテルジアミン、ポリアミド前駆体及び鎖限定二酸も反応させることができる。基本的にポリエーテルブロック、及び極めて多岐にわたる長さのポリアミドブロックを有するポリマーが得られ、更には様々な試薬が、ポリマー鎖に沿ってランダムに(統計的に)分散した様々な試薬がランダムに反応した。

【0059】

アミド単位(Ba1)：

アミド単位(Ba1)は、繰り返し単位Aに関して上記に定義した脂肪族繰り返し単位に対応し、但しAが脂環式ジアミンに対応しえない単位X、Yである場合、ジアミンを例外とする。

【0060】

有利には、(Ba1)は11-アミノウンデカン酸又はウンデカノラクタムを表す。

【0061】

ポリエーテル単位(Ba2)：

ポリエーテル単位は、特に少なくとも一つのポリアルキレンエーテルポリオールから生じたものであり、特に少なくとも一つのポリアルキレンエーテルポリオール、換言すれば少なくとも一つのポリアルキレンエーテルポリオールからなるポリエーテル単位から生じている。この実施態様では、「少なくとも一つのポリアルキレンエーテルポリオールの」という表現は、ポリエーテル単位がアルコール鎖末端のみからなり、したがってポリエーテルジアミン三ブロックのタイプの化合物ではありえないことを意味する。

【0062】

したがって、本発明の組成物は、ポリエーテルジアミン三ブロックを含まない。

【0063】

ポリエーテルブロックの数平均分子量は、有利には、200~4000g/mol、好ましくは250~2500g/mol、特に300~1100g/molの範囲に含まれる。

10

20

30

40

50

## 【0064】

コポリアミド(B)は、以下の方法により調製することができる：

- 第1の工程において、ポリアミドブロック(Ba1)を、
  - ・ジアミンの重縮合；
  - ・ジカルボン酸の重縮合；及び

適切であれば、ラクタム及びアルファ - オメガ - アミノ カルボン酸の重縮合により；

・ジカルボン酸から選ばれる連鎖制限剤の存在下において調製し；次いで

- 第2の工程において、得られたポリアミドブロック(Ba1)を、触媒の存在下においてポリエーテルブロック(Ba2)と反応させる。

10

## 【0065】

本発明のコポリマーを調製するための一般的な二工程式方法は既知であり、例えばFR2846332及びEP1482011に記載されている。

## 【0066】

ブロック(Ba1)を形成するための反応は、一般に、180～300、好ましくは200～290で実施され、反応器内の圧力は5～30barに落ち着いて、約2～3時間維持される。反応器を大気圧下に置くことにより圧力をゆっくりと低下させ、次いで過剰な水分を例えば1～2時間にわたり蒸留する。

## 【0067】

カルボン酸末端を有するポリアミドの調製が済んだら、次いでポリエーテル及び触媒を加える。ポリエーテルは、触媒の場合と同様に、一又は複数の工程で加えることができる。一の有利な形態によれば、ポリエーテルは最初に添加され、ポリエーテルのOH末端とポリアミドのCOOH末端の反応は、エステル結合の形成及び水分の除去により開始される。蒸留により、可能な限り多くの水分を除去し、次いで触媒を導入することによりポリアミドブロック及びポリエーテルブロックの結合を完了させる。この第2の工程は、攪拌しながら、好ましくは少なくとも15mmHg(2000Pa)の真空下において、試薬及び得られたコポリマーが溶融状態となる温度で実施する。例として、この温度は、100～400、通常は200～300である。反応は、攪拌機で溶融したポリマーが生じるトルクを測定することにより、又は攪拌機が消費する電力を測定することにより、モニタリングする。反応の終わりは、標的トルク又は電力の値により決定する。

20

30

## 【0068】

また、合成の間に、最も適切と判断された瞬間に、抗酸化剤として使用される一又は複数の分子、例えばIrganox(登録商標)1010又はIrganox(登録商標)245を添加することが可能である。

## 【0069】

また、コポリアミド(B)を調製するための方法であって、すべてのモノマーを開始時に加える、即ち単一工程において加えることにより、：

- アミンの重縮合；
- ジカルボン酸の重縮合；及び
- 適切であれば、他のポリアミドモノマーの重縮合；

を、

- ジカルボン酸から選ばれる鎖制限剤の存在下において；
- ブロック(Ba2)(ポリエーテル)の存在下において；
- 可撓性ブロック(Ba2)とブロック(Ba1)との反応のための触媒の存在下において

実施する方法を考慮することが可能である。

40

## 【0070】

有利には、前記ジカルボン酸は、ジアミンの化学量論に対して過剰に導入されて、連鎖制限剤として使用される。

50

## 【0071】

有利には、チタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群より選ばれる金属の誘導体、又はリン酸、次亜リン酸若しくはホウ酸のような強さの酸が触媒として使用される。

## 【0072】

重縮合は、240～280の温度で実施することができる。

## 【0073】

一般に、エーテル及びアミド単位を含む既知のコポリマーは、準結晶性直鎖状脂肪族ポリアミドブロック（例えばArkema社の「Pebax」製品）からなる。

## 【0074】

(A) + (B)のブレンドは、ISO規格178：2010に従って決定した場合に600から1000MPa未満、特に750から1000未満の範囲に含まれる曲げ弾性率を有し、これにより本発明の組成物に良好な可撓性 - 剛性のバランスが付与されている。

10

## 【0075】

有利には、(B)はまた、ISO規格868：2003に従って測定した場合に35から55、特に37から47の範囲に含まれるShore D硬度を有する。

## 【0076】

このShore D硬度は、瞬発的な硬度に対応する。

## 【0077】

(C)について：

本発明の組成物は、0～20%の遷移及び/又は充填剤を含むことができる。

20

## 【0078】

例として、繊維は、アラミド繊維、ガラス繊維又は炭素繊維から選ぶことができ、有利にはガラス繊維又は炭素繊維である。

## 【0079】

例として、充填剤は、シリカ、グラファイト、膨張グラファイト、カーボンブラック、ガラスビーズ、カオリン、マグネシア、スラグ、タルク、ウォラストナイト、ナノファイバー（カーボンナノチューブ）、顔料、金属酸化物（酸化チタン）及び金属、有利にはウォラストナイト及びタルクから選ぶことができ、好ましくはタルクである。

## 【0080】

(D)について：

本発明の組成物は、0～20%の耐衝撃性改良剤を含むことができ、これは、例として、感応化又は非官能化ポリオレフィンから選ばれる。有利には、ポリオレフィン、エチレン及びポリオレフィンの弾性コポリマー又はエチレン及びプロピレンの弾性コポリマーであり、官能化又は非官能化されている。

30

## 【0081】

エチレン及びポリオレフィンの弾性コポリマーは、一又は複数のC<sub>4</sub>～C<sub>10</sub>オレフィン（例えば1-又は2-ブテン、ペンテン、1-又は2-ヘキセン、1-又は2-ヘプテン及び1-又は2-オクテンのコポリマー）を5%～45重量%、有利には15%～40重量%、有利には25～35重量%含むことができ、残りは（100重量%までの残りの部分）はエチレンコポリマーに相当する。有利には、エチレン及びポリオレフィンの弾性コポリマーは、無水マレイン酸でグラフトされたエチレン/オクテンコポリマー及びエチレン/ブチレンコポリマーから選ばれる。

40

## 【0082】

エチレン及びポリプロピレンの弾性コポリマーは、22%～60重量%、有利には22%～55重量%、有利には25～55重量%のプロピレンコポリマーを含むことができ、残りは（100重量%までの残りの部分）はエチレンコポリマーに相当する。前記エチレン及びポリプロピレンの弾性コポリマーは、加えて、例えば1,4-ペンタジエン；1,4-及び1,5-ヘキサジエン；1,4-及び1,5-ヘプタジエン；又は1,4-及び1,5-オクタジエンといった少なくとも一つのC<sub>5</sub>～C<sub>10</sub>の非共役ジエンコポリマーを含んでもよい。

50

## 【0083】

有利には、前記コポリマーは、無水マレイン酸でグラフトすることのできるエチレン-プロピレン-ジエンモノマー（EPDM）又はエチレン/プロピレンコポリマー（EPR）である。

## 【0084】

有利には、本発明の組成物は、耐衝撃性改良剤を含まない。

## 【0085】

（E）について：

本発明の組成物は、安定剤、染料（フォトクロミック染料以外）、及び可塑剤から選ばれる添加剤を含むことができる。

10

## 【0086】

例として、安定剤は、UV安定剤、有機安定剤又は更に一般的には有機安定剤の組み合わせ、例えばフェノールタイプの抗酸化剤（例えばCiba-BASF社のIrganox 245又は1098又は1010のタイプ）、ホスファイトタイプの抗酸化剤（例えばCiba-BASF社のIrgaphos（登録商標）126）及び更には任意選択的に他の安定剤、例えばHALS（Hindered Amine Light Stabiliser）（例えばCiba-BASF社のTinuvin 770）、抗UV剤（例えばCiba社のTinuvin 312）、又は亜リン酸系安定剤とすることができる。また、アミンタイプの酸化防止剤、例えばCrompton社のNaugard 445、又は多官能安定剤、例えばClariant社のNyllostab S-EEDを使用してもよい。

20

## 【0087】

この安定剤は、無機安定剤、例えば銅を基材とする安定剤でもよい。このような無機安定剤の例として、ハロゲン化銅及びアセテートを挙げることができる。補助的に、他の金属、例えば銀を考慮してもよいが、前記金属は効果が比較的小さいことが知られている。これら銅を基材とする化合物は、典型的にはハロゲン化アルカリ金属、特にハロゲン化カリウムと組み合わせられる。

## 【0088】

フォトクロミック染料は、UV光線により又は可視範囲の短波長により可逆的に励起可能な染料、即ちその吸収スペクトルが、可視光の吸収が起こるように変性される状態に励起することのできる染料である。

30

## 【0089】

本発明の組成物は、フォトクロミック染料を含まない。

## 【0090】

例として、可塑剤は、n-ブチルベンゼンスルホンアミド（BBSA）といったベンゼンスルホンアミド誘導体；エチルトルエンズルホンアミド又はN-シクロヘキシルトルエンズルホンアミド；2-エチルヘキシルパラヒドロキシベンゾエート及び2-デシルヘキシルパラヒドロキシベンゾエートといったヒドロキシ安息香酸エステル；テトラヒドロフルフリルアルコールのエステル又はエーテル、例えばオリゴエチレンオキシテトラヒドロフルフリルアルコール；及びクエン酸又はヒドロキシマロン酸のエステル、例えばオリゴエチレンオキシマロネートから選ばれる。

40

## 【0091】

可塑剤の組み合わせの使用は、本発明の文脈からの逸脱ではない。

## 【0092】

記載された組成物は、スポーツ用品、特にスキー靴又は特にサッカー若しくはアメリカンフットボール用のスパイク付きの硬質の靴用品を生産するために望ましい、剛性/弾性復帰/耐疲労性/衝撃強さ/注入性/修飾可能性の各特性をバランスよく呈する厚みの小さなパーツを、射出成形により得ることを可能にする。

## 【0093】

有利には、上記に定義された組成物は、実質的に透明度を有さない。

50

## 【0094】

「実質的に透明度を有さない」という表現は、組成物が、ISO規格13468-2:2006に従って決定したとき、厚さ2mmのシート上での560nmにおける透過率が70%未満となる透明度を有することを意味する。

## 【0095】

有利には、本発明の組成物において、コポリアミド(B)は、第2の加熱の間のISO DSC(デルタHm(2))の溶融エンタルピーが少なくとも25J/gに等しい結晶化度を有し、重量は、含まれるアミド単位又は含まれるポリアミドの量に相当し、この溶融はアミド単位の溶融に対応する。

## 【0096】

溶融エンタルピーは、ISO規格11357-3:2013に従って決定される。

## 【0097】

有利には、本発明の組成物において、アミド単位(Ba1)はコポリアミド(B)の少なくとも50重量%を占める。

## 【0098】

有利には、本発明の組成物において、ポリエーテル単位(Ba2)はコポリアミド(B)の少なくとも15重量%を占める。

## 【0099】

コポリアミド(B)が0~20重量%の割合で別のポリマーを更に含むとしても、本発明の文脈からの逸脱には当たらない。

## 【0100】

例として、他のポリマーはポリエステルである。

## 【0101】

有利には、前記ポリエーテル単位(Ba2)は、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリトリメチレングリコール(PO3G)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)及びこれらの混合物又はこれらのコポリマーから選ばれ、特にPTMGである。

## 【0102】

有利には、本発明の組成物のポリアミド(A)は、65重量%~95重量%、特に65重量%~85重量%、特に75重量%~85重量%で存在する。

## 【0103】

有利には、組成物のコポリアミド(B)は、5%~35%、特に5%~30%、特に5%~20%、特に5%~15%で存在する。

## 【0104】

有利には、本発明の組成物のポリアミド(A)は、65重量%~95重量%、特に65重量%~85重量%、特に75重量%~85重量%で存在し、且つ組成物のコポリアミド(B)は、5%~35%、特に5%~30%、特に5%~20%、特に5%~15%で存在する。

## 【0105】

本発明の別の変形例によれば、本発明の組成物は、

(A)を50%~95%、

(B)を5%~50%、

(E)を0%~5%

含み、A+B+Eの合計は100%に等しい。

## 【0106】

有利には、(A)、(B)及び任意選択的に(E)を含むこの組成物において、本発明の組成物のポリアミド(A)は、65重量%~95重量%、特に65重量%~85重量%、特に75重量%~85重量%で存在する。

## 【0107】

有利には、(A)、(B)及び任意選択的に(E)を含むこの組成物において、組成物

10

20

30

40

50

のコポリアミド ( B ) は、 5 % ~ 3 5 %、特に 5 % ~ 3 0 %、特に 5 % ~ 2 0 %、特に 5 % ~ 1 5 % で存在する。

【 0 1 0 8 】

有利には、 ( A )、 ( B ) 及び任意選択的に ( E ) を含むこの組成物において、本発明の組成物のポリアミド ( A ) は、 6 5 重量 % ~ 9 5 重量 %、特に 6 5 重量 % ~ 8 5 重量 %、特に 7 5 重量 % ~ 8 5 重量 % で存在し、組成物のコポリアミド ( B ) は、 5 % ~ 3 5 %、特に 5 % ~ 3 0 %、特に 5 % ~ 2 0 %、特に 5 % ~ 1 5 % で存在する。

【 0 1 0 9 】

この変形例では、本発明の組成物は耐衝撃性改良剤及び繊維及び / 又は充填剤を含まず、したがって、 6 0 0 から 1 0 0 0 M P a 未満、特に 7 5 0 から 1 0 0 0 未満の範囲 ( I S O 規格 1 7 8 : 2 0 1 0 ) に含まれる曲げ弾性率を有し、本発明の組成物が改善された耐衝撃性 / 加工性 / 剛性のバランスと、特にスキー靴に対応するスポーツ用品への使用に適した修飾可能性とを呈することを可能にする、 ( A ) + ( B ) のブレンドの含有率が極めて高い。

10

【 0 1 1 0 】

有利には、耐衝撃性改良剤並びに繊維及び / 又は充填剤を含まないこの組成物のポリアミド ( A ) 及び / 又はポリアミド ( B a 1 ) は、 P A 1 1 及び P A 1 2 から選ばれ、特に P A 1 1 である。有利には、ポリアミド ( A ) 及び / 又はポリアミド ( B a 1 ) は生物に由来するものであり、即ち、再生可能原料から得られる資源を起源とするモノマーを含み、つまりバイオマス由来の、 A S T M 規格 D 6 8 6 6 に従って決定される有機炭素を含みうる。再生可能原料から得られるこれらモノマーは、特に 1 1 - アミノウンデカン酸と、上記に定義された直鎖状脂肪族ジアミン及び二酸とすることができる。有利には、再生可能原料から得られるリソースを起源とするモノマーのパーセンテージは少なくとも 9 0 % である。

20

【 0 1 1 1 】

本発明の別の変形例によれば、本発明の組成物は、

( A ) を 5 0 % ~ 9 5 %、

( B ) を 5 % ~ 5 0 %、

( D ) を 0 . 1 % ~ 1 0 %、

( E ) を 0 % ~ 5 %

30

含み、 A + B + D + E の合計は 1 0 0 % に等しい。

【 0 1 1 2 】

有利には、 ( A )、 ( B )、 ( D ) 及び任意選択的に ( E ) を含むこの組成物において、本発明の組成物のポリアミド ( A ) は、 6 5 重量 % ~ 9 5 重量 %、特に 6 5 重量 % ~ 8 5 重量 %、特に 7 5 重量 % ~ 8 5 重量 % で存在する。

【 0 1 1 3 】

有利には、 ( A )、 ( B )、 ( D ) 及び任意選択的に ( E ) を含むこの組成物において、組成物のコポリアミド ( B ) は、 5 % ~ 3 5 %、特に 5 % ~ 3 0 %、特に 5 % ~ 2 0 %、特に 5 % ~ 1 5 % で存在する。

【 0 1 1 4 】

有利には、 ( A )、 ( B )、 ( D ) 及び任意選択的に ( E ) を含むこの組成物において、本発明の組成物のポリアミド ( A ) は、 6 5 重量 % ~ 9 5 重量 %、特に 6 5 重量 % ~ 8 5 重量 %、特に 7 5 重量 % ~ 8 5 重量 % で存在し、且つ組成物のコポリアミド ( B ) は、 5 % ~ 3 5 %、特に 5 % ~ 3 0 %、特に 5 % ~ 2 0 %、特に 5 % ~ 1 5 % で存在する。

40

【 0 1 1 5 】

この変形例では、本発明の組成物は、繊維及び / 又は充填剤を含まず、したがって ( A ) + ( B ) のブレンドの含有率が極めて高いが、ブレンドは、耐衝撃性改良剤も含み、それにより、本発明のこの組成物は、耐衝撃性改良剤並びに繊維及び / 又は充填剤を含まない組成物より高い衝撃強さを呈することができるだけでなく、特にスキー靴に対応するスポーツ用品への使用に適している。

50

## 【0116】

有利には、耐衝撃性改良剤及び遷移及び/又は充填剤を含まないこの組成物のポリアミド(A)及び/又はポリアミド(Ba1)は、PA11及びPA12選ばれ、特にPA11である。有利には、ポリアミド(A)及び/又はポリアミド(Ba1)は生物に由来するものであり、即ち、再生可能原料から得られる資源を起源とするモノマーを含み、つまりバイオマス由来の、ASTM規格D6866に従って決定される有機炭素を含みうる。再生可能原料から得られるこれらモノマーは、特に11-アミノウンデカン酸と、上記に定義された直鎖状脂肪族ジアミン及び二酸とすることができる。有利には、再生可能原料から得られるリソースを起源とするモノマーのパーセンテージは少なくとも90%である。

10

## 【0117】

本発明の別の変形例によれば、本発明の組成物は、

(A)を50%~95%、

(B)を5%~50%、

(C)を2%~10%、特に5%~10%、特に2%~7%、

(E)を0%~5%

含み、A+B+C+Eの合計は100%に等しい。

## 【0118】

この変形例では、本発明の組成物は耐衝撃性改良剤を含まず、したがって、繊維及び/又は充填剤、並びに任意選択的に添加剤を含む(A)+(B)のブレンドの含有率が極めて高い。

20

## 【0119】

有利には、繊維は、特にガラス繊維又は炭素繊維であり、これにより本発明のこの組成物は、PA11といったポリアミド並びに繊維若しくは炭素繊維を含むPEBA及び耐衝撃性改良剤を含まない組成物と比較して、改善された耐衝撃性/加工性/剛性のバランスを呈することができる。その結果、この組成物は、特により硬質の靴、例えば特にサッカー又はアメリカンフットボール用のスパイク付きの硬質の靴に対応するスポーツ用品への使用に適している。

## 【0120】

有利には、(A)、(B)、(C)及び任意選択的に(E)を含むこの組成物において、本発明の組成物のポリアミド(A)は、65重量%~95重量%、特に65重量%~85重量%、特に75重量%~85重量%で存在する。

30

## 【0121】

有利には、(A)、(B)、(C)及び任意選択的に(E)を含むこの組成物において、組成物のポリアミド(B)は、重量で5%~35%、特に5%~30%、特に5%~20%、特に5%~15%で存在する。

## 【0122】

有利には、(A)、(B)、(C)及び任意選択的に(E)を含むこの組成物において、本発明の組成物のポリアミド(A)は、65重量%~95重量%、特に65重量%~85重量%、特に75重量%~85重量%で存在し、且つ組成物のコポリアミド(B)は、5%~35%、特に5%~30%、特に5%~20%、特に5%~15%で存在する。

40

## 【0123】

有利には、耐衝撃性改良剤を含まず、ガラス繊維若しくは炭素繊維といった繊維を含む本発明の組成物は、ISO規格178:2010に従って決定された場合に1400~2100MPa、特に1600~2100MPaの範囲に含まれる曲げ弾性率を有する。有利には、前記組成物は、5重量%~10重量%のガラス繊維、又は2重量%~7重量%の炭素繊維を含む。

## 【0124】

有利には、耐衝撃性改良剤を含まず、ガラス繊維若しくは炭素繊維をといった繊維を含むこの組成物のポリアミド(A)及び/又はポリアミド(Ba1)は、PA11及びPA

50

12から選ばれ、特にPA11である。有利には、ポリアミド(A)及び/又はポリアミド(Ba1)は生物に由来するものであり、即ち、再生可能原料から得られる資源を起源とするモノマーを含み、つまりバイオマス由来の、ASTM規格D6866に従って決定される有機炭素を含みうる。再生可能原料から得られるこれらモノマーは、特に11-アミノウンデカン酸と、上記に定義された直鎖状脂肪族ジアミン及び二酸とすることができる。有利には、再生可能原料から得られるリソースを起源とするモノマーのパーセンテージは少なくとも90%である。

【0125】

或いは、耐衝撃性改良剤を含まないこの組成物の前記添加剤は、充填剤、特にウオラストナイト及び/又はタルクとすることができ、それにより本発明の組成物は、-10において延性である材料の特性を呈することができ、その結果前記組成物は特に、より硬質の靴、例えば特にサッカー又はアメリカンフットボール用のスパイク付きの硬質の靴に対応するスポーツ用品への使用に適している。有利には、耐衝撃性改良剤を含まず、ウオラストナイト及び/又はタルクといった繊維を含む本発明の前記組成物は、ISO規格178:2010に従って決定された場合に1400~2100MPa、特に1600~2100MPaの範囲に含まれる曲げ弾性率を有する。

10

【0126】

有利には、耐衝撃性改良剤含まず、充填剤を含むこの組成物のポリアミド(A)は、PA-4.6; PA-6.6; PA-6.9; PA-6.10; PA-6.12; PA-10.12; PA-10.10及びPA-12.12から選ばれ、有利にはPA-10.10であり、及び/又はポリアミド(Ba1)は、PA11及びPA12から選ばれ、特にPA11である。有利には、ポリアミド(A)及び/又はポリアミド(Ba1)は生物に由来するものであり、即ち、再生可能原料から得られる資源を起源とするモノマーを含み、つまりバイオマス由来の、ASTM規格D6866に従って決定される有機炭素を含みうる。再生可能原料から得られるこれらモノマーは、特に11-アミノウンデカン酸と、上記に定義された直鎖状脂肪族ジアミン及び二酸とすることができる。有利には、再生可能原料から得られるリソースを起源とするモノマーのパーセンテージは少なくとも90%である。

20

【0127】

別の態様によれば、本発明は、スポーツ用品、特にスキー靴又はスパイク付き硬質の靴、例えばサッカー又はアメリカンフットボール用の靴の製造のための、上記に定義された組成物の使用に関する。

30

【0128】

また別の態様によれば、本発明は、上記に定義された組成物を調製するための方法であって、構成成分(A)、(B)と、適切であれば、熔融状態にある(C)から(E)を、特に押出機内において230~330の温度で混合し、顆粒形態で回収し、続いてこの顆粒を230~330の温度で射出成形機により射出して所望の物品を得る工程を含む方法に関する。

【0129】

また別の態様によれば、本発明は、上記に定義された組成物を調製するための方法であって、構成成分(A)、(B)と、適切であれば、顆粒の形態にある構成成分(C)から(E)を混合し、次いでこの混合物を、230~330の温度で射出成形機により射出して所望の物品を得る工程を含む方法に関する。

40

【0130】

本発明は、特に実質的に透明度を有さない、上記に定義された組成物を含む、繊維、ファブリック、フィルム、シート、ロッド、チューブ又は射出成形パーツといったファッション用品であって、乾燥混合物の形態で又は押出機上により混ぜ合わせた後で製造される用品にも関する。

【0131】

有利には、上記に定義された用品は、スポーツ用品、特にスキー靴又はスパイク付きの

50

硬質の靴、例えばサッカー又はアメリカンフットボール用の靴からなる。

【実施例】

【0132】

実施例1：PA/PEBAブレンド

本発明の組成物

(A) PA11：84.7% (バイオリソース)

(B) PA11/PTMG 1000 (50/50)：15% (バイオリソース)

添加剤：酸化防止剤 Irganox (登録商標) 245 及び Irgafos (登録商標)  
126

【0133】

表1は、スポーツ用品の製造に必要な6つの主な基準に関して得られた値を表す。

【0134】

表 1

タイプ	名称又は組成物	本発明1	組成物1	組成物2	組成物3	組成物C4
PA11		84.7				
Pebax	95.2% PA12(5000) + 4.8% PTMG(250)		100			
Pebax	95.7% PA11(5600) + 4.3% PTMG(250)			100		
PA12						
Pebax	50% PA11(1000) + 50% PTMG(1000)	15				
安定剤	Irgafos(登録商標)126	0.2				
安定剤	Irganox(登録商標)245	0.1				
曲げ弾性率	ISO178:2010	850	513	560	710	710
Ross Flex	150000サイクル	破損なし	破損なし	破損なし	破損なし	破損なし
多軸衝撃23°C	ISO 6603-2	延性	延性	延性	延性	延性
ノッチ付きシャルピー 衝撃(-30°C)	ISO179-1:2010	16	10	16	75	40
流動長	(900b、260°C、2mm)	420 mm				175 mm
美観/呈色		良好	良好	良好	普通	普通
%再生可能材料		>90%	0%	>90%	0%	0%

10

20

30

40

## 【0135】

様々なPEBAX製品がアルケマ社によって販売されている。括弧内の数字は、ポリアミド及びポリエーテルの平均分子量を示す。

## 【0136】

Irgaphos(登録商標)126は、Ciba-BASFによって販売されるホスファイト系抗酸化剤である。

## 【0137】

Irganox(登録商標)245はフェノールタイプの抗酸化剤である。

50

## 【0138】

組成物 C 1 = 比較用組成物 C 1 : P A 1 2 (非バイオリソース)

組成物 C 2 = 比較用組成物 C 2 : P A 1 1 (バイオリソース)

組成物 C 3 = 比較用組成物 C 3 : E M S 社によって販売される G r i l a m i d L 2 5 A N Z (登録商標) (P A 1 2、非バイオリソース)。これは、P A 1 2 とポリオレフィンのブレンドに対応し、通例スキー靴の製造に使用される。耐衝撃性改良剤としてポリオレフィンを導入することにより、組成物は、着色が困難な粘性の外観とマットな外見を有する。

組成物 C 4 = 比較用組成物 C 4 : E M S 社によって販売される G r i l a m i d X E 4 1 5 8 (登録商標) (P A 1 2、非バイオリソース)これは、組成物 C 3 より流動性

10

## 【0139】

斜体で示す値は、スポーツ用品の製造には不十分な特性を示す。

## 【0140】

組成物 C 1 ~ C 4 は、このような物品の製造には低すぎる弾性率、又は低すぎるチャーピー衝撃又は低すぎる流動長の値を呈している。

## 【0141】

本発明の組成物のみが、保持される6つの基準に関して良好な値を呈している。P E B A の導入は、組成物の流体化を可能にして着色を容易にすることにより、ポリオレフィンの欠点を相殺するであろう。

20

## 【0142】

更に、本発明の組成物 1 は、 - 2 0 における多軸衝撃に延性の性質も呈する。

## 【0143】

実施例 2 : P A / P E B A と添加剤の混合物

本発明の組成物の特性：繊維又は充填剤といった添加剤の存在下における P A 1 0 . 1 0 又は P A 1 1 と、比較用組成物との比較を表 2 に示す：

## 【0144】

表 2

タイプ	名称又は組成物	本発明 1	本発明 2	本発明 3	組成物 C1	組成物 C2	組成物 C3	組成物 C4	組成物 C5
PA10 10		84.3	84.3		93.7	92	93.7	91.7	
PA11				77.9					91.7
タルク	Jetfine 3CA	7.4			6	8			
Pebax	PA11/PTMG 1 000/1000 (50/50)	8	8	15					
ガラス繊維	Asahi CSX 3J451S			6.8					8
ウオラストナイト	Nyglos 8		7.4				6	8	
ウオラストナイト	Tremin 939								
安定剤	NaHPO <sub>2</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
安定剤	Irganox 245	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
曲げ弾性率	ISO 178:2010	1747	1607	1464	1873	2073	1784	1941	1908
Ross Flex	150000 サイクル	破損 なし	破損 なし	破損 なし	60%の 破損	60%の 破損	60%の 破損	100%の 破損	破損 なし
多軸衝撃 23°C	ISO 6603-2	延性	延性	延性	延性	延性	延性	延性	脆弱
流動長		434	488	329	366	389	490	474	398

PA10.10及びPA11は、アルケマ社により販売されている。  
Jetfine 3CAは、Imerys社により販売されている。

Asahi CSX 3J451Sは、Asahi Kasei Incorporation社により販売されている。

Nyglos 8 (登録商標)は、Nyco Minerals Incorporation社により販売されている。

Tremim (登録商標) 939は、Quartzwerke社により販売されている。

【0145】

斜体で示す値は、スポーツ用品の製造には不十分な特性を示す。

【0146】

本発明の組成物1及び2は、PA11、PEBA及びガラス繊維からなる本発明の組成物3と比較した場合に、充填剤(それぞれウオラストナイト及びタルク)のような添加剤により、特に23における多軸衝撃及びRoss flexの点で)優れた特性を呈し、本発明の組成物3も、PA11及びガラス繊維からなる(PEBAは含まない)比較用組成物C5と比較した場合に優れた特性を呈する。

10

【0147】

更に、本発明の組成物1は、-10における多軸衝撃に延性の性質も有する。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2015/050721
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08L77/00 C08L77/06 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/144531 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; MONTANARI THIBAUT [FR]; BLONDEL PHILIPPE [FR]) 21 December 2007 (2007-12-21) cited in the application page 1, line 5 - line 8 page 3, line 20 - page 4, line 3 page 4, line 21 - page 5, line 5 page 5, line 31 - page 6, line 16 page 10, line 1 - page 11, line 5 page 12, line 19 - line 30 page 13, line 8 - line 10 page 13, line 20 - line 25 page 16, line 4 - page 17, line 27 page 19, line 8 - line 21 claims 1,11,12,17,22,25-32,36,39,46-49 ----- -/--	1-24
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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
12 June 2015		29/06/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Binder, Rudolf

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/050721

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 482 011 A1 (UBE INDUSTRIES [JP])            1 December 2004 (2004-12-01)            cited in the application            paragraph [0001]            paragraph [0005] - paragraph [0010]            paragraph [0018]            paragraph [0031] - paragraph [0032]            paragraph [0040] - paragraph [0041]            examples 1-4            claims 1-3,7,9-13</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24
A	<p>US 5 153 275 A (CHACKO VARAKKI P [US] ET            AL) 6 October 1992 (1992-10-06)            column 1, line 17 - line 21            column 2, line 59 - column 3, line 29            examples            claims 1,5,10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24
A	<p>WO 2010/089902 A1 (ARKEMA FRANCE [FR];            TOYOTA JIDOSYA KABUSHIKIKAISHA [JP];            AMOUROUX NICO) 12 August 2010 (2010-08-12)            page 1, line 8 - line 15            page 2, line 25 - line 29            page 5, line 20 - page 6, line 15            page 6, line 28 - page 9, line 15            page 10, line 28 - page 11, line 2            page 16, line 6 - line 25            page 24, line 10 - line 29            page 25, line 10 - page 26, line 2            claims 1,2,4-7,9,10,14,15,19</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-24

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050721

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007144531 A2	21-12-2007	AT 551397 T BR PI0713006 A2 CA 2649427 A1 CN 101466790 A EP 2027211 A2 ES 2384189 T3 FR 2902436 A1 JP 2009540089 A KR 20090016584 A TW 200806709 A US 2009318630 A1 WO 2007144531 A2	15-04-2012 17-04-2012 21-12-2007 24-06-2009 25-02-2009 02-07-2012 21-12-2007 19-11-2009 16-02-2009 01-02-2008 24-12-2009 21-12-2007
EP 1482011 A1	01-12-2004	EP 1482011 A1 US 2004242774 A1	01-12-2004 02-12-2004
US 5153275 A	06-10-1992	NONE	
WO 2010089902 A1	12-08-2010	NONE	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050721

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C08L77/00 C08L77/06 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2007/144531 A2 (ARKEMA FRANCE [FR]; MONTANARI THIBAUT [FR]; BLONDEL PHILIPPE [FR]) 21 décembre 2007 (2007-12-21) cité dans la demande page 1, ligne 5 - ligne 8 page 3, ligne 20 - page 4, ligne 3 page 4, ligne 21 - page 5, ligne 5 page 5, ligne 31 - page 6, ligne 16 page 10, ligne 1 - page 11, ligne 5 page 12, ligne 19 - ligne 30 page 13, ligne 8 - ligne 10 page 13, ligne 20 - ligne 25 page 16, ligne 4 - page 17, ligne 27 page 19, ligne 8 - ligne 21 revendications 1,11,12,17,22,25-32,36,39,46-49 ----- -/-	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 12 juin 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 29/06/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Binder, Rudolf

1

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050721

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 1 482 011 A1 (UBE INDUSTRIES [JP])            1 décembre 2004 (2004-12-01)            cité dans la demande            alinéa [0001]            alinéa [0005] - alinéa [0010]            alinéa [0018]            alinéa [0031] - alinéa [0032]            alinéa [0040] - alinéa [0041]            exemples 1-4            revendications 1-3,7,9-13            -----</p>	1-24
A	<p>US 5 153 275 A (CHACKO VARKKI P [US] ET            AL) 6 octobre 1992 (1992-10-06)            colonne 1, ligne 17 - ligne 21            colonne 2, ligne 59 - colonne 3, ligne 29            exemples            revendications 1,5,10            -----</p>	1-24
A	<p>WO 2010/089902 A1 (ARKEMA FRANCE [FR];            TOYOTA JIDOSYA KABUSHIKIKAISHA [JP];            AMOUROUX NICO) 12 août 2010 (2010-08-12)            page 1, ligne 8 - ligne 15            page 2, ligne 25 - ligne 29            page 5, ligne 20 - page 6, ligne 15            page 6, ligne 28 - page 9, ligne 15            page 10, ligne 28 - page 11, ligne 2            page 16, ligne 6 - ligne 25            page 24, ligne 10 - ligne 29            page 25, ligne 10 - page 26, ligne 2            revendications 1,2,4-7,9,10,14,15,19            -----</p>	1-24

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050721

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007144531 A2	21-12-2007	AT 551397 T	15-04-2012
		BR PI0713006 A2	17-04-2012
		CA 2649427 A1	21-12-2007
		CN 101466790 A	24-06-2009
		EP 2027211 A2	25-02-2009
		ES 2384189 T3	02-07-2012
		FR 2902436 A1	21-12-2007
		JP 2009540089 A	19-11-2009
		KR 20090016584 A	16-02-2009
		TW 200806709 A	01-02-2008
		US 2009318630 A1	24-12-2009
		WO 2007144531 A2	21-12-2007
		EP 1482011 A1	01-12-2004
		US 2004242774 A1	02-12-2004
US 5153275 A	06-10-1992	AUCUN	
WO 2010089902 A1	12-08-2010	AUCUN	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ディライユ, イヴ

フランス国 エフ - 2 7 9 3 0 アヴィロン, ラ サント ルヴェ 5

Fターム(参考) 4J001 DA02 DB02 DC05 EA15 EA16 EA17 EB04 EB06 EB08 EB09  
EB10 EC04 EC07 EC08 EC09 EC10 EC14 ED63  
4J002 BB21Y CL01W CL03W CL07X DA016 DA027 DA037 DE077 DE137 DJ007  
DJ017 DJ037 DJ047 DL006 DL007 EH049 EH089 EH149 EJ068 EU028  
EV279 EV289 EW068 FA046 FA087 FD016 FD017 FD029 FD078 GC00