

(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2014-523461

(P2014-523461A)

(43) 公表日 平成26年9月11日(2014.9.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 67/04 (2006.01)	CO8L 67/04	4F100
CO8K 5/10 (2006.01)	CO8K 5/10	4J002
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34	4J029
CO8K 5/20 (2006.01)	CO8K 5/20	4J200
CO8G 63/06 (2006.01)	CO8G 63/06	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-516265 (P2014-516265)	(71) 出願人	510191919
(86) (22) 出願日	平成24年6月6日 (2012.6.6)		エージーシー グラス ユーロップ
(85) 翻訳文提出日	平成25年12月20日 (2013.12.20)		ベルギー, ビーイー 1348 ルーヴ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/060732		ァンラーヌーヴ, アヴェニュー ジャ
(87) 国際公開番号	W02012/175338		ン モネ 4
(87) 国際公開日	平成24年12月27日 (2012.12.27)	(74) 代理人	100103816
(31) 優先権主張番号	2011/0380		弁理士 風早 信昭
(32) 優先日	平成23年6月23日 (2011.6.23)	(74) 代理人	100120927
(33) 優先権主張国	ベルギー (BE)		弁理士 浅野 典子
(31) 優先権主張番号	11188045.6	(72) 発明者	ドロップシット, ソフィー
(32) 優先日	平成23年11月7日 (2011.11.7)		フランス, エフ-64000 ベスネ,
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	デュボワ, フィリップ
			ベルギー, ベ-4260 プレイヴェ,
			1, リュ グラン
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸に基づいたポリマー材料

(57) 【要約】

本発明は、60～85重量%のL構造単位と15～40重量%のD構造単位を含むか、又は60～85重量%のD構造単位と15～40重量%のL構造単位を含むベースポリ乳酸 (PLA) ポリマーと、クエン酸エステル、グリセロールエステル及び誘導体、ポリアルキレンエーテル、ラクチドオリゴマー又は乳酸の誘導体、脂肪酸エステル及びエポキシ化油からなる群から選択される可塑剤との混合物を含むポリマー材料であって、可塑剤の含有量がポリマー材料の全重量に対して10～40重量%の範囲である、ポリマー材料に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

60～85重量%のL構造単位と15～40重量%のD構造単位を含むか、又は60～85重量%のD構造単位と15～40重量%のL構造単位を含むベースポリ乳酸(PLA)ポリマーと、クエン酸エステル、グリセロールエステル及び誘導体、ポリアルキレンエーテル、ラクチドオリゴマー又は乳酸の誘導体、脂肪酸エステル及びエポキシ化油からなる群から選択される可塑剤との混合物を含むポリマー材料であって、可塑剤の含有量がポリマー材料の全重量に対して10～40重量%の範囲である、ポリマー材料。

【請求項 2】

クエン酸エステルがアルキルエステル、特にクエン酸n-トリブチル(TBC)である、請求項1に記載のポリマー材料。 10

【請求項 3】

グリセロールエステル及びそれらの誘導体がモノ、ジ、トリグリセリド、並びにそれらのアセチル化及び/又はアルキル化誘導体及びそれらの混合物、例えば三酢酸グリセリル(TAC)である、請求項1又は2に記載のポリマー材料。

【請求項 4】

可塑剤の含有量がポリマー材料の全重量に対して15～30重量%、より好ましくは20～25重量%である、請求項1～3のいずれかに記載のポリマー材料。

【請求項 5】

ベースポリ乳酸(PLA)ポリマーが15～30重量%のL構造単位又はD構造単位と、70～85重量%のD構造単位又はL構造単位を含む、請求項1～4のいずれかに記載のポリマー材料。 20

【請求項 6】

ベースPLAが、架橋剤によるその鎖の架橋によって変性される、請求項1～5のいずれかに記載のポリマー材料。

【請求項 7】

ベースPLAの鎖の架橋剤が、ジクロリルのようなグリシジル官能基を有するメタクリル及びアクリルコポリマー；イソシアヌレート誘導体、好ましくはトリアリルイソシアヌレート(TAIC)のようなアリル誘導体；ジクミルパーオキシド(DCP)のような有機パーオキシド；及びそれらの混合物から選択される、請求項6に記載のポリマー材料 30

【請求項 8】

架橋剤の含有量が変性PLAの全重量に対して最大5重量%であり、有利には0.1～5重量%、特に0.5～4重量%の範囲である、請求項6又は7に記載のポリマー材料。

【請求項 9】

好ましくは珪藻土及び脂肪酸アミド、特にエルカ酸アミドから選択されるブロッキング防止剤をさらに含む、請求項1～8のいずれかに記載のポリマー材料。

【請求項 10】

請求項1～9のいずれかに記載のポリマー材料から形成されるポリマー材料フィルム。

【請求項 11】

少なくとも二つの基板を含む積層集成体であって、少なくとも二つの基板の間に、前記集成体が、(i)60～85重量%のL構造単位と15～40重量%のD構造単位を含むか又は60～85重量%のD構造単位と15～40重量%のL構造単位を含むベースポリ乳酸(PLA)ポリマーと、(ii)可塑剤との混合物を含む衝撃及び引裂抵抗性ポリマー材料の少なくとも一つの挿入フィルムを含み、可塑剤の含有量がポリマー材料の全重量に対して10～40重量%の範囲である、積層集成体。 40

【請求項 12】

可塑剤が請求項1～4のいずれかに記載のものである、請求項11に記載の積層集成体。

【請求項 13】

ベース P L A が請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載のものである、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の積層集成体。

【請求項 1 4】

ポリマー材料の挿入フィルムが、好ましくは珪藻土及び脂肪酸アミド、特にエルカ酸アミドから選択されるブロッキング防止剤を含む、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の積層集成体。

【請求項 1 5】

少なくとも一つの基板がガラス基板である、請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の積層集成体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリ乳酸の誘導体に基づいた生物起源の生物分解可能なバイオポリマーの分野、及び特に積層ガラスにおける挿入フィルムのようなガラス製造分野におけるそれらの使用に関する。

【背景技術】

【0002】

請求項に使用される用語であるポリ乳酸又はポリ乳酸 (P L A) ポリマーは、良く知られた生物起源の生物分解可能なポリエステルである。

【0003】

P L A は、ラクチド開環重合によって得られることができ、ラクチド自体は、例えばトウモロコシでんぷん又はサトウダイコンから誘導される乳酸のオリゴマーの制御された解重合によって得られる。

【0004】

P L A のベース単位を形成する乳酸は、二つの光学異性体 L 及び D を有するキラル分子である。P L A における反対構成の D 構造単位の割合、即ち P L L A の D 構造単位又は P D L A の L 構造単位の割合は、その光学純度を規定する。P L L A は、その D 構造単位の割合が低いときに一層高い光学純度を有するだろう。P L A の多数の特性はそれらの光学純度に直接的又は間接的に関係し、例えば高い光学純度を有する P L A は低い光学純度を有する P L A より容易に結晶化する。

【0005】

P L A は、石油化学産業から誘導されるポリマーの代わりにそれを有利に使用するために熱心な化学研究及び変性の対象である。これらのポリマーは環境問題を課し、人類にとって毒物になりやすい。これらの問題のうち、言及する価値のある幾つかのものは、これらのポリマーの遅い劣化、及び食品チェーンで見い出されるそれらの焼成によって形成される残留物の毒性である。

【0006】

さらに、P L A 及び変性 P L A は、劣った機械的性能及び低い U V 線に対する抵抗性を示すでんぷん又はセルロースの誘導体のようなバイオポリマーより好ましい。

【0007】

P L A 又は変性 P L A ポリマーの用途は主に食品包装及び医療分野 (手袋) にあり、ここでは透明性、衝撃抵抗性、及び熱や湿度に対する抵抗性が求められている。

【0008】

ガラス製造分野では、積層ガラスは、建築用途において及び自動車のフロントガラスなどのための安全ガラスとして現在使用されている。二つのガラスシートの間挿入される従来使用のフィルムは E V A (エチレン酢酸ビニル)、ポリウレタン又は P V B (ポリビニルブチラル) タイプのポリマーである。かかるポリマーによって生じる環境問題及びそれらの絶えず増加するコストを考慮すると、目的は、積層構造体におけるそれらを P L A 又は変性 P L A のフィルム又は箔に置き換えられている。しかしながら、後者のバイオポリマーが経時的な透明性、機械的強度、即ち弾性変形、ガラス転移温度 (T g)、破断

10

20

30

40

50

伸び、衝撃エネルギー、及び脆性、及びガラスに対する良好な接着性の条件に合致するために適切な熱機械特性を示すことが必要である。

【0009】

未変性PLAフィルムは、一方で60以下の温度でのそれらの低い可撓性及び劣った接着特性のため、他方でそれらが60を越える温度で望ましくない可撓性のレベルを示し、それらの使用が制限されるため、これらの目的を達成することができない。

【0010】

これらの欠点を克服し、これらのポリマーについての望ましい熱機械特性を得るために、低い光学純度によって、即ちPLLAにおける高い割合のD構造単位又はPDLAにおける高い割合のL構造単位によってそれぞれ特徴づけられるPLAのグレードを使用することが提案される。実際、研究は、PLLAにおけるL構造単位又はPLDAにおけるL構造単位のそれぞれの10%より多い画分が、PLAの結晶化を低減することによってPLAの結晶化に有益な影響を持ち、それが望ましくない不透明性を持つ材料の製造を防止することが示された。

10

【0011】

別の方法は、ベースPLAの架橋と所望により組み合わせられる可塑化からなる。

【0012】

前記ベースPLAは高いヤング率(約2500MPa - ISO527)を有するが、数パーセントの劣った破断伸びの割合及び低い衝撃抵抗性を示すので、それは、例えばPVBの性能を再現するために積層ガラスにおいてそのまま使用されることができない。この欠点は、実施形態によれば、ベースPLA中に好適な可塑剤を混入し、PLA鎖の移動性を高めること(その効果はTgの一般的には周囲温度への低下、及び破断伸びの増加である)によって避けられることができる。しかしながら、選択された可塑剤はさらに、PLAと容易に混和可能でなければならず、長期間の耐久性を持たなければならず、混合物から滲出してはいけない。可塑剤の性質、混入割合、並びに分子量はこれらの効果に影響を持つ。従って、可塑剤の選択は、求められる特性間の妥協を受ける。

20

【0013】

一般的に、PLAのために適切な可塑剤は、クエン酸塩、クエン酸アセチル及びグリセロールエステルのようなトリエステル、ポリエチレングリコール(PEG)及びその誘導体のようなポリアルキレンエーテル、ラクチドオリゴマー又は乳酸誘導体の化学群のものである。ある研究によって、脂肪酸エステル及びエポキシ化油、例えば大豆油、ヤシ油又は亜麻仁油に基づくものもまた許容可能であることが示された。PLA中に混入される割合は3~30重量%の範囲で変動する。

30

【0014】

要するに、PLA組成物における好適な可塑剤は、Tg、熔融温度及び結晶化温度の低下の組み合わせを可能にし、それはヤング率の低下及び破断応力の低下を生じるが、破断伸びの増加を生じる。

【0015】

韓国特許出願2008-0043041は、PLA樹脂、及びアセチル化モノグリセリド、クエン酸誘導体、例えばクエン酸トリブチル、及びそれらの混合物からなる群から選択される可塑剤を含む組成物を開示する。これは、生物適合性でありかつ増大した衝撃抵抗性を持つ変性PLAが得られることを可能にする。しかしながら、この文献は、これらの特性に対するPLAにおけるD-乳酸又はL-乳酸構造単位の相対的割合のいかなる影響も述べていない。

40

【0016】

米国特許出願2008/0213209は、コロフェンによって架橋及び可塑化されるPLAを記載する。コロフェンは、樹脂酸と称されるジテルペンのファミリーの有機酸に基づく。しかしながら、PLAの光学純度に対するいかなる影響も示していない。

【0017】

それゆえ、可塑剤の存在はPLAの特性を改良するために必要であるが、それらの求め

50

られる特性に対して合致されなければならない二つの他の条件はP L A組成物/可塑剤の耐久性、特に可塑剤の滲出を避けること、及びP L Aの結晶化の不存在である。なぜならばこれは不透明化を起こし、さらには材料の剛性の増加さえも起こし、それらはともに望ましくないからである。従って、結晶化は、可塑剤の添加によって生じるT gの低下によって助長されることができる。

【発明の概要】

【0018】

石油産業から誘導されるポリマーを有利に代用することができ、それでもなお上で特定された機械的特性を示すP L A材料を与えるために、出願人は、従来技術の欠点を克服する可塑化されたP L Aの新しい配合を見出した。

10

【0019】

それゆえ、本発明は、60～85重量%のL構造単位と15～40重量%のD構造単位を含むか、又は60～85重量%のD構造単位と15～40重量%のL構造単位を含むベースポリ乳酸(P L A)ポリマーと、クエン酸エステル、グリセロールエステル及び誘導體、ポリアルキレンエーテル、ラクチドオリゴマー又は乳酸の誘導體、脂肪酸エステル及びエポキシ化油からなる群から選択される可塑剤との混合物を含むポリマー材料であって、可塑剤の含有量がポリマー材料の全重量に対して10～40重量%の範囲である、ポリマー材料に関する。

【0020】

出願人は、積層ガラスの現在商業的に入手可能な中間層(ポリビニルブチラール(P V B)、エチレン酢酸ビニル(E V A)、熱可塑性ポリウレタン(T P U)、イオノマー樹脂、・・・)の物理的特性に近い物理的特性(T g、ヤング率、変形挙動)を得ることを可能にする配合に向けてそれらの研究を行なった。これは、この材料から得られたフィルムを積層ガラスにおける中間フィルムとして大いに使用可能にする。関心のある特性は、特に以下の通りである：

20

- ・ T g (それは有利には0～35、特に5～25の範囲、即ち周囲温度に近い)；
- ・ 可塑性又は弾性を持つ変形挙動；
- ・ 0.1～300 M P a、好ましくは1～300 M P aの範囲の(I S O 5 2 7に従って測定された)ヤング率(E)；
- ・ 有利には50～800%、好ましくは200～600%の範囲の破断伸び()；
- ・ 5～70 M P a、特に15～50 M P aの範囲の破断応力()；
- ・ 透明性；及び
- ・ 熱安定性又はエージング抵抗性。

30

【0021】

出願人は、可塑剤の化学的性質、その混入割合、並びにその分子量が、それらが適切に選択されないなら、ポリマー材料の望ましい特性に不都合に影響しうることを示した。従って、可塑剤が材料から滲出することを防止するために40%を越えない、好ましくは25%を越えない混入割合を使用することが好ましいことが示された。かかる滲出はまた、他の条件が合致されない場合も観察されうる。さらに、それは材料の製造温度で揮発可能であってはいけない。可塑剤としては、クエン酸誘導體タイプが好ましい。

40

【0022】

有利には、可塑剤は、クエン酸エステル、グリセロールエステル、及びポリアルキレンエーテル、それらの対応する誘導體及びそれらの混合物からなる群から選択される。可塑剤はもちろん生物分解可能であることが好ましい。

【0023】

クエン酸エステルは、クエン酸トリエチル、クエン酸n-トリブチル(T B C)、クエン酸n-ヘキシルのようなこれらのエステルのアルキル誘導體、及びクエン酸アセチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルn-トリブチル、及びクエン酸アセチルn-トリヘキシルのようなこれらのエステルのアセチル化誘導體であることが好ましい。

【0024】

50

グリセロールエステル及びそれらの誘導体は、有利にはモノ、ジ、トリグリセリド、並びにそれらのアセチル化及び/又はアルキル化誘導体、及びそれらの混合物、例えば三酢酸グリセリル(TAC)である。

【0025】

ポリアルキレンエーテルはポリエチレングリコール(PEG)又はポリプロピレングリコール(PPG)及びそれらの誘導体であることが好ましい。

【0026】

エポキシ化油、例えば大豆油、ヤシ油又は亜麻仁油もまた、好適である。

【0027】

もし可塑剤がクエン酸エステル、特にクエン酸n-トリブチル(TBC)、グリセロールエステル、及びそれらの各誘導体及び混合物であるなら、特に有利である。

10

【0028】

可塑剤含有量は、ポリマーの全重量に対して好ましくは15~30重量%、より好ましくは20~25重量%の範囲である。

【0029】

ベースPLAの数平均分子量(Mn)は、好ましくは50000~200000、より好ましくは70000~180000、有利には70000~150000の範囲である。出願人は、ベースPLAのかかるMn値が求められる特性に関して最良の結果を与えるものであることを示した。PLAのMn値はSECによって測定されることができ、その分子量校正は標準ポリスチレン(PS)で行なわれる。

20

【0030】

使用されることができベースPLAは主に商業的に入手可能なものである。

【0031】

一例として、10~30%の範囲のTBC及びTACの量が、D構造単位の割合がそれぞれ11%及び12.1%であるPLAの二つの試料に加えられた。これらの値範囲に対してTgは18~34の範囲であり、これらのTg値は、周囲温度での12ヶ月より長い期間にわたるエージング試験時に全体的に安定なままである。

【0032】

それらはまた、トルエンのようなフェニル型有機溶媒の存在下で有機スズ、例えばエチルヘキサノエートスズ、トリフェニルホスフィン、及びアルコール、例えばオクタノールによって形成された触媒/プライマー系を用いて特にL-ラクチドモノマーとD-ラクチドモノマーの混合物から合成されることができ。混合物は、高温下で、一般的には190で0.5~1時間にわたって還流下で加熱される。残留ラクチド及び低分子量オリゴマーは、メタノール中での沈殿によって除去される。L-ラクチドモノマー及びD-ラクチドモノマーの各割合は、ベースPLAにおけるD構造単位の割合を決定する。

30

【0033】

ポリマー材料では、ベースPLAは、60~85重量%のL構造単位と15~40重量%のD構造単位を含むか、又は60~85重量%のD構造単位と15~40重量%のL構造単位を含み、有利には15~30重量%のL構造単位もしくはD構造単位と、それぞれ70~85重量%のD構造単位もしくはL構造単位を含む。本発明の重要な側面の一つは、一方の異性体の他方の異性体に対する相対的な含有量にある。それゆえ、求められる効果に寄与するのは、実際には相対的な割合である。これらの割合は、PLAの良好な透明性がその結晶性を低下することによって得られることを可能にする。さらに、出願人は、可塑剤の割合及び反対の構成の構造単位の割合が上述の範囲内でなければならないことを驚くべきことに示した。なぜならばこれらの範囲外では所望の技術効果が特に過剰なE値(ヤング率)(典型的に300MPa以上)のために達成されず、その結果、所望の用途に対して材料の許容できない剛性をもたらす。

40

【0034】

さらに、可塑剤の滲出のいかなる問題も克服し、かつ結晶化の不存在又は弾性変形挙動のより容易な達成のような所望の特性を得るために、ポリマー材料中のベースPLAは、

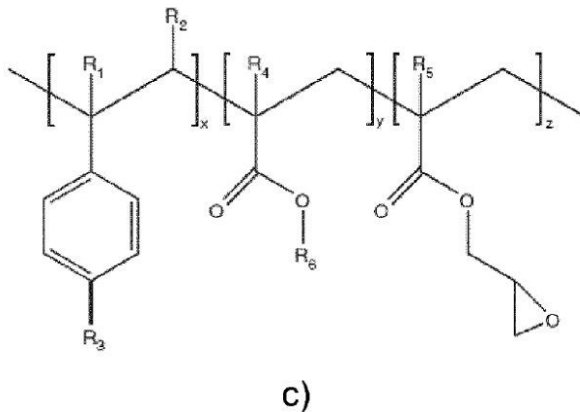
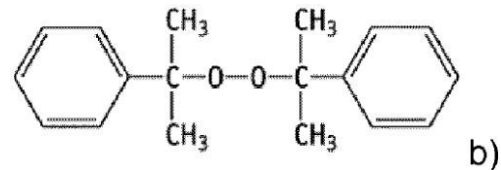
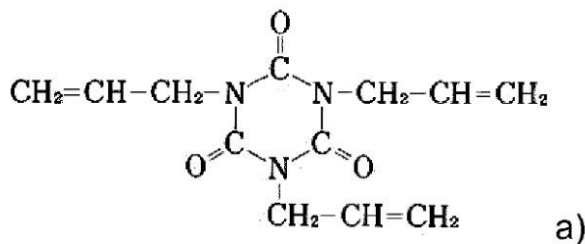
50

その鎖の架橋によって変性されることが有利である。架橋 P L A 及び上述の可塑剤を含むポリマー材料は、特に材料からの可塑剤の完全な滲出の防止を可能にし、それはその可撓性を保持するだろう。さらに、架橋によるベース P L A の変性はまた、本発明によるポリマー材料の密着（特に本発明のポリマー材料に基づくフィルムの密着）の減少を、例えばそれらが貯蔵又は輸送のために丸められるときに可能にしよう。

【 0 0 3 5 】

ベース P L A の鎖の架橋剤は通常、ジヨンクリル (j o n c r y l) (以下の式 c)) のようなグリシジル官能基を所望により有するメタクリル及びアクリルコポリマー；イソシアヌレート誘導体、好ましくはトリアリルイソシアヌレート (T A I C - 以下の式 a)) のようなアリル誘導体；ジクミルパーオキシド (D C P - 以下の式 b)) のような有機パーオキシド；及びそれらの混合物、又は例えば P L A の鎖に沿ったラジカル反応によってもしくは P L A 鎖の末端との反応によって P L A の部分架橋に導くことができる他の多官能分子、並びに列挙された分子同士の混合物又はかかる分子と前記他の多官能分子との混合物から選択される。

【 0 0 3 6 】



【 0 0 3 7 】

式 c) の化合物では、 $R_1 \sim R_5$ は独立して H 又は $C_1 - C_3$ アルキル基又はそれらの組み合わせを表わすことが好ましく、 R_6 は $C_1 - C_3$ アルキル基を表わすことが好ましく、 x, y 及び z は 1 ~ 20 の範囲である。かかる化合物の例は、B A S F から J o n c r y l A D R 4 3 6 8 - C S の名称の下で商業的に入手可能である。

【 0 0 3 8 】

架橋剤の含有量は変性 P L A の全重量に対して最大 5 重量%であることが好ましく、0.1 ~ 5 重量%、特に 0.5 ~ 4 重量%の範囲であることが有利である。

【 0 0 3 9 】

ポリマー材料の熱安定性もまた確保されなければならない。なぜならば可塑化を効果的にするために、及びもし適用可能であるなら、架橋がニーダー又はミキサー又はエクストルーダーにおいて 150 以上、さらには 180 ~ 200 の温度で行なわれるからである。可塑化及び架橋は同時に又は順序だった方法で行なわれることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明はまた、上で規定したようなポリマー材料から形成されたフィルム又は箔に関する。

10

20

30

40

50

【0041】

フィルムの厚さは0.1～3mmの範囲であることが好ましい。

【0042】

このフィルムの形成のために、ポリマー材料は、特に密着の現象を減少することを意図されるブロッキング防止剤、特にUV線に対する安定剤、吸収剤（UV及び赤外線）、帯電防止剤からなる群から選択される添加剤をさらに含むことが有利である。

【0043】

ブロッキング防止剤は、一般的に本発明のポリマー材料に基づくフィルムの密着を、特にそれらが貯蔵又は輸送のために丸められるときに防止する化合物である。これらは一般的にタルク、シリカ、マイカ、カオリン、パーライト、ウォラストナイト、二酸化チタン及び珪藻土（例えばキーゼルゲール）（それらは極めて微細に粉碎された粉末の形である）、又は脂肪酸アミド（例えばエルカ酸アミド）のような有機分子である。これらは、含有量がポリマー材料の全重量に対して0.1～4重量%であるように添加されることが一般的である。使用されるとき、この薬剤は、ポリマー材料の透明性を保持しながら、貯蔵時（例えばロール上）の密着によりそれ自身にフィルムが接着する問題に対する解決策を有利に与える。

【0044】

安定剤は、その製造時にポリマー材料のあらゆる劣化、特に酸化又は熱酸化劣化を防止するためにそれが当てはまる場合に使用される。安定剤は、リン酸塩誘導体のような従来から使用されているものである。

【0045】

ポリマー材料の製造は、ニーダー又はミキサー、例えばBrabenderブランドで効果的であるために150より高い温度で、さらには180～200の温度で、PLA、可塑剤、及び適用可能であるなら架橋剤を混合することによって、又は既知の技術及び装置を使用する押出によって行なわれることが好ましい。材料は、例えば粒子の形の樹脂である。架橋は、高温のため、例えば架橋剤によって及び架橋を起こすPLAのそれらによってラジカル系を生成することによって可能である。

【0046】

実施形態によれば、架橋工程が実施されるとき、これは、可塑剤を加える工程と同時に行なわれる。それゆえ、可塑化及び架橋は同時に又は順序だった方法で行なわれることができる。

【0047】

積層ガラスに現在使用される中間層のように、ポリマー材料のフィルムは、プラスチックフィルム製造の技術分野で良く知られている方法を使用して、例えば押出キャストリング、押出ブロー成形、又は熱成形によって得られることができる。

【0048】

本発明によるポリマー材料の熱機械的パラメーター及び利点は、以下の測定及び試験によって特徴づけられる。

・ASTM標準規格D4065、D4440、及びD5279に従ったDMA（動的機械分析）試験。これらの試験は、0.5mm厚の試験ピースの引張モードにおける0.04%変形でかつ1Hzで、3 /分で-40 から170 まで温度を上昇することによって実施される。

・Tgを決定し、結晶化の望ましくない兆候の不存在を表わすことができる、標準規格ISO11357に従ったDSC（示差走査熱量計）試験。それらは、温度を10 /分で40 から220 まで上昇し、20 /分で220 から-40 まで冷却し、2分間の等温の後、温度を10 /分で-40 から22 まで上昇することによって実施される。

・標準規格ISO527に従った引張試験。ヤング率（E）、破断伸び（ ）、及び破断応力（ ）の測定を可能にするこれらの試験は、10mm /分の横行速度で熱成形板においてホローパンチによって切り出された試験ピース上で実施された。

10

20

30

40

50

・特に合成ポリマー材料に対して異なる数 (Mn) 及び重量 (Mw) 平均分子量の決定を可能にする立体排除クロマトグラフィ (SEC)。内部標準はポリスチレンである。

【0049】

本発明はまた、本発明のポリマー材料から本質的に形成されるフィルムで被覆された基板に関する。

【0050】

本発明の文脈において、基板はガラス基板 (それは透明であることが有利である)、反射防止層、低放射 (Low-E) 層、太陽光制御層、ナトリウムイオンバリアー層、及び反射における色を中和するための層のような少なくとも一つの機能層で被覆された透明ガラス基板であることが好ましい。基板はまた、鏡、装飾用途のためのラッカー層を被覆されたガラス基板であることができる。好ましくは透明の基板はポリカーボネート又はポリメチルメタクリレートベースのポリマー材料であることができる。

10

【0051】

本発明の別の態様は、少なくとも二つの基板を含む積層集成体であって、少なくとも二つの基板の間に、前記集成体が、(i) 60~85重量%のL構造単位と15~40重量%のD構造単位を含むか又は60~85重量%のD構造単位と15~40重量%のL構造単位を含むベースポリ乳酸 (PLA) ポリマーと、(ii) 可塑剤との混合物を含む衝撃及び引裂抵抗性ポリマー材料の少なくとも一つの挿入フィルムを含み、可塑剤の含有量がポリマー材料の全重量に対して10~40重量%の範囲である、積層集成体である。

【0052】

このフィルムの熱機械特性は特にPVBのそれらに極めて近いので、特に積層ガラスが「安全板ガラス」品質を持つことを考えることが可能である。「安全板ガラス」品質では、板ガラスの破壊の場合に破片がフィルムに固定されたままであり、それは、それらを取り扱ったり又はその近くに位置される人を傷つける危険が全くないことを意味する。かかる板ガラスシステムは、自動車のためのフロントガラスとして又は他の既知の用途のために使用されることが有利である。

20

【0053】

使用される可塑剤は上で列挙されたものであることが好ましい。

【0054】

また、本発明のフィルム及びそれを含む積層集成体を構成するために、架橋剤及び様々な他の添加剤をポリマー材料、例えば上に記載されたものの中に混入することが有利である。

30

【0055】

好ましくは、積層集成体の基板の少なくとも一つはガラス基板である。ガラス基板はそれ自体限定されず、一般的には透明、超透明、着色ソーダライム、又はホウケイ酸フロートガラスであり、それらは透明であり、それらの厚さは約1~8mmの範囲である。超透明ガラスは、Fe₂O₃の形で表示すると0.04重量%より少ない、特に0.02重量%より少ない最大鉄含有量しか含まないガラスであると理解される。透明ガラスは、Fe₂O₃の形で表示すると0.04~0.4重量%の範囲の最大鉄含有量を含むガラスであると理解される。それはまた、強化又は半強化ガラスであることができる。

40

【0056】

実施形態によれば、積層集成体の基板の少なくとも一つは、ポリマー、一般的にはポリカーボネート又はポリメチルメタクリレートから作られる。他の実施形態によれば、基板の一つはガラス基板であり、他は上のようなポリマー基板である。

【0057】

三つのガラス基板に基づく積層ガラスにおいて、このフィルムを使用することが考えられ、フィルムはそのとき三つの基板間の中間層であり、中間の基板はその面の各々の上に本発明のフィルムを持つ。

【0058】

ガラス基板の外側面はまた、反射防止層、低放射層、防汚層、又はドーブされた金属酸

50

化物 ($\text{SnO}_2 : \text{F}$)、 TiO_2 の層のような光起電装置に適応された層、ケイ素の酸炭化物、酸窒化物、もしくは酸化物のようなガラスからのナトリウムイオンの移行を防止する層のような少なくとも一つの機能層被覆を持つことができる。

【0059】

積層ガラスは、それ自体既知の技術によって、特にPVBフィルムベースの積層ガラスと同様の方法で製造される。

【0060】

以下の実施例は、本発明の範囲を制限することなく本発明を示す。

【実施例】

【0061】

以下の全ての実施例において、可塑剤、架橋剤、及び他の添加剤が混入される、ベースPLAを持つポリマー材料は、以下のようにして製造される。

【0062】

ベースPLAは、190 の温度でBrabenderニーダー（混合室の容積 = 55 cm^3 ）中に導入される。5 ~ 10分の混合後、可塑剤は、ベースPLAポリマーの全重量に対して10 ~ 40重量%で変動する含有量で混入される。混合物全体は、この温度で10分間混合されて均一なポリマー材料を得る。これは、次いで130barの圧力下で190 で熱成形されて10cmの直径及び0.5mmの厚さの円板を得る。

【0063】

可塑剤に加えて架橋剤を含むポリマー材料は、以下のようにして製造される。

【0064】

3重量%の架橋剤、BASFからのJoncryl ADR4368-CS、及びDCPをそれぞれ、可塑剤を添加する前で上述のようにベースPLAを導入する後で混入する。混合物全体は約5分間混合され、可塑剤が次いで混入される。続く工程は上で記載されるものである。二つの異なる架橋剤が添加される場合には、1.5重量%の第一の架橋剤が混入されて5分間混合され、1.5重量%の第二の架橋剤が混入された後に5分間混合される。

【0065】

15 ~ 40重量%の範囲のPDLA異性体の割合を有するベースPLAの合成は、二つの試料のポリマーグレードラクチド（一方は乳酸ダイマー、L異性体であり、他方は乳酸ダイマー、L及びD異性体のラセミ混合物である）で行なわれる。D構造単位の15 ~ 40重量%で変動する含有量が、各試料のそれぞれの量に依存して得られる。エチルヘキサノエートスズ、トリフェニルホスフィン、及びオクタノールから構成される触媒/プライマー系（ラクチド/エチルヘキサノエートスズ = 4500、ラクチド/オクタノール = 420、エチルヘキサノエートスズ/トリフェニルホスフィン = 1）がトルエンの存在下で使用される。混合物は190 で35分間還流下で加熱される。残留ラクチド及び低分子量オリゴマーは、メタノール中での沈殿によって除去され、ベースPLAは次いで60で真空下で乾燥されて溶媒を完全に除去する。15%未満のPDLA異性体の割合を持つベースPLAは、Natureworksから入手可能な工業グレードから選択された。L-ラクチド及びD-ラクチドの相対的割合はベースPLAの光学純度を決定する。

【0066】

添加される添加剤の量は、以下の実施例において述べられた各配合に対して全重量の百分率で表示される。

【0067】

実施例1

可塑剤、クエン酸n-トリブチル(TBC)が20%の含有量に添加されたポリ乳酸(PLA)の配合物(試料A)が検討される。それは30%のD構造単位の割合を持つ。

【0068】

12%のD構造単位の割合によって特徴づけられかつ5%のTBCの割合を含む試料Bが比較のために検討された。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

表 1 は、配合物の T_g 及びかくして得られた機械的特性の進展を示す。

【 0 0 7 0 】

例として、表 1 はまた、PVB についてこれらの特性の値を示す。

【 0 0 7 1 】

表 1

試料	%D	可塑剤	T _g (°C)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)
A	30	20% TBC	15.9	25	18	419
B (比較)	12	5% TBC	49.1	2362	46	33.4
PVB	-	-	18.8	3	30	460

10

【 0 0 7 2 】

表 1 の結果は、本発明による PLA の光学純度及び可塑剤の含有量が T_g 値を低下させることを明らかに示し、本発明の範囲外の組成の試料 B (比較) について、得られる値がヤング率 (E) に関して高すぎ、破断伸び () に対して低すぎることは明らかである。

【 0 0 7 3 】

20

実施例 2

可塑剤、クエン酸 n - トリブチル (TBC) が添加されたポリ乳酸 (PLA) の配合が検討される。ここでは、ベース PLA は架橋されている (J = Joncryl ADR 4368 - CS)。

【 0 0 7 4 】

以下の表 2 は、ポリマー材料の特性、即ち可塑剤含有量、D 構造単位の割合、架橋剤含有量、並びにこれらの材料の機械的特性に関するデータを示す。

【 0 0 7 5 】

表 2

試料	%D	可塑剤	架橋剤	T _g (°C)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)
C	30	20% TBC	3% (J + DCP; 50/50)	11.9	3	8	500
D	20	20% TBC	3% J	15.3	56	16	350
E	30	15% TBC	3% (J + DCP; 50/50)	21.1	2	10	620
F	20	17% TBC	3% (J + DCP; 50/50)	21.7	15	16	400
G (比較)	12.1	5% TBC	3% J	48.2	2210	45	6

30

40

【 0 0 7 6 】

表 2 の結果は、本発明による試料 C ~ F の場合においてこれらの材料に対する所望の特性が得られ、それとは対照的に本発明の範囲外の試料 G では特性が満足されないことを示す。

【 0 0 7 7 】

50

実施例 3

エージング試験は、製造される配合物の安定性が特徴づけられることを可能にする。従って、一連の引張試験ピースは、100 で一晩のエージングを受け、熱機械的特性が再評価された。

【0078】

可塑剤、クエン酸 n - トリブチル (T B C) が添加されたポリ乳酸 (P L A) の配合物が検討される。ここでは、ベース P L A は所望により架橋されている (J = J o n c r y l A D R 4 3 6 8 - C S) 。

【0079】

以下の表3は、ポリマー材料の特性、即ち可塑剤含有量、D構造単位の割合、架橋剤含有量、並びにエージング工程の前後のこれらの材料の機械的特性に関するデータを示し (エージング後の値は斜体で与えられる)、もし融解ピークが D S C 測定時に観察されるなら、これはポリマー材料における結晶相の存在を示す。

10

【0080】

表3

試料	% PDLA	可塑剤	架橋剤	Tg (°C)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)	結晶相
A	30	20% TBC		15.9 9.2	25 11.5	18 8	419 500	no no
C	20	20% TBC	3% (J + DCP; 50/50)	11.9 16.4	3 4.8	8 5	500 420	no no
H (比較)	1.4	20% TBC	3% DCP	16 24.6	36 810	24 28	230 12	no yes
I (比較)	12.1	20% TBC		18 19	45 200	29 20	430 190	no yes
J (比較)	12.1	20% TBC	3% J	18.9 20.7	15 70	27 28	500 350	no yes
K (比較)	12.1	20% TBC	3% (DCP+TAIC; 50/50)	17 24	15 187	14 10	330 37	no yes

20

30

【0081】

試料 A 及び C は、エージング前後で満足のいく特性を示す。

【0082】

対照的に、本発明の範囲外の試料 H ~ K の場合において結晶相の外観が高温でのエージング時に観察され、それは不満足な熱機械的特性、並びに材料の不透明化をもたらし、それは考えられる用途に適さないものにする。

【0083】

実施例 4

40

(比較のため) ブロッキング防止剤を含むか又は含まない幾つかの異なる組成のポリマー材料のフィルムに対して密着試験を行なった。Merckによって商業的に供給される kieselguhr は 0.1 mm 未満の粒子サイズを有する。使用されるエルカ酸アミドのタイプは、Sigma - Aldrichによって商業的に供給されるシス - 1, 3 - ドコセナミドである。

【0084】

これらの試験は、以下のようにして行なわれた：

【0085】

記載された配合物から得られた二つのフィルムは密着して置かれ、94 g のおもりによってハイドロプレートされ、次いで 30 又は 60 でオープン中に 24 時間入れられた

50

。オープンからそれらを除いた後、フィルムを分離する試みを行なう。もしフィルムの分離が可能であるなら（結果OK）、密着に何ら問題がない。しかしながら、もしフィルムが分離されることができないなら（結果KO）、密着に関して明らかに問題がある。

【0086】

以下の表4は、試験されたポリマー材料の特性、即ち可塑剤含有量、D構造単位の割合、架橋剤含有量、並びにエージング工程の前及び後（適用可能な場合）のこれらの材料の機械的特性に関するデータを示し（エージング後の値は斜体で与えられる）、密着結果を与える。

【0087】

表4 エルカ酸アミド

10

試料	%D	可塑剤	架橋剤	ブロッキング防止剤	Tg (°C)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	密着試験
L ₀	12	20% TBC	-	-	17.8	45	28	430	60°C: KO
L ₁	12	20% TBC	-	2% kieselguhr	21.1	168	30	383	60°C: OK
L ₂	12	20% TBC	-	4% kieselguhr	20.2	180	29	321	60°C: OK
L ₃	12	20% TBC	3% (J+DCP; 50/50)	4% kieselguhr	20.6	15	15	282	60°C: OK
M ₀	12	20% TBC	-	-	16.2	14	26	420	30°C: KO
M ₁	12	20% TBC	-	0.5% エルカ酸アミド	20.2	24	25	521	30°C: OK
M ₂	12	20% TBC	3% (J+DCP; 50/50)	0.5% エルカ酸アミド	21.5	15	15	326	30°C: OK
N ₁	30	20% TBC	-	0.5% エルカ酸アミド	17.2 <i>15.6</i>	3 <i>3.2</i>	5 <i>10</i>	465 <i>390</i>	30°C: KO
N ₂	30	20% TBC	3% J	0.5% エルカ酸アミド	9 <i>15.4</i>	3 <i>7</i>	3 <i>7</i>	515 <i>495</i>	30°C: OK
N ₃	30	20% TBC	1.5% J+ 0.5% DCP)	0.5% エルカ酸アミド	16.4 <i>17.3</i>	3 <i>10</i>	7 <i>9</i>	500 <i>460</i>	30°C: OK

20

30

【0088】

この表の結果は、一般的に、ポリ乳酸（PLA）ポリマー、可塑剤、及び所望により架橋剤を含むポリマー材料に k i e s e l g u h r 又はエルカ酸アミドを添加することによってポリマー材料の密着性を低下できる利点を示す。

【0089】

試料のN基は、0.5%エルカ酸アミドが添加される場合、密着性を低下するこの利点が、主に架橋剤もポリマー材料中に存在するとき、高い割合のDを有するPLAに対して明白であることを示す。

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/060732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K5/00 C08K5/10 C08K5/11 ADD.		
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) C08K B32B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200622 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-207661 XP002663686, & JP 2006 063302 A (CI KASEI CO LTD) 9 March 2006 (2006-03-09)	1,3-15
Y	abstract ----- -/--	2
<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
21 June 2012		02/07/2012
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
		Giani, Elena

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/066732

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>NADIA LJUNGBERG ET AL: "Film Extrusion and Film Weldability of Poly(lactic acid) Plasticized with Triacetine and Tributyl Citrate", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, US, vol. 88, no. 14, 1 January 2003 (2003-01-01), pages 3239-3247, XP002483925, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.12106 page 3240 - page 3241 -----</p>	2
T	<p>QUYNH ET AL: "Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 43, no. 5, 1 May 2007 (2007-05-01), pages 1779-1785, XP022055176, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.03.007 page 1779 - page 1780 -----</p>	6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060732

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2006063302	A	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060732

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/00 C08K5/10 C08K5/11 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08K B32B		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Week 200622 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-207661 XP002663686, & JP 2006 063302 A (CI KASEI CO LTD) 9 mars 2006 (2006-03-09)	1,3-15
Y	abrégé ----- -/--	2
<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		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 juin 2012		02/07/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale		Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Giani, Elena

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060732

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>NADIA LJUNGBERG ET AL: "Film Extrusion and Film Weldability of Poly(lactic acid) Plasticized with Triacetine and Tributyl Citrate", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, JOHN WILEY & SONS, INC, US, vol. 88, no. 14, 1 janvier 2003 (2003-01-01), pages 3239-3247, XP002483925, ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/APP.12106 page 3240 - page 3241 -----</p>	2
T	<p>QUYNH ET AL: "Properties of crosslinked polylactides (PLLA & PDLA) by radiation and its biodegradability", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 43, no. 5, 1 mai 2007 (2007-05-01), pages 1779-1785, XP022055176, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.03.007 page 1779 - page 1780 -----</p>	6-8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/060732

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2006063302	A	09-03-2006	AUCUN

フロントページの続き

(51) Int. Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 17/10	(2006.01)	B 3 2 B 17/10	
B 3 2 B 27/22	(2006.01)	B 3 2 B 27/22	
B 3 2 B 27/36	(2006.01)	B 3 2 B 27/36	
C 0 8 L 101/16	(2006.01)	C 0 8 L 101/16	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72) 発明者 パタノストル, ローラン
ベルギー, ベ - 7 8 0 0 エース, 1 1 7, ショゼ ドゥ トゥルネー

(72) 発明者 ラーセ, フランソワ
ベルギー, ベ - 6 0 4 0 ジュメット, 2, リュ ドゥ ルアウロレ, アールアンドディ
センター, エージーシー グラス ユーロッパ内

(72) 発明者 タロン, オリヴィエ
フランス, エフ - 7 6 1 0 0 ルーエン, 2 2, リュ プリヌー ドゥ バルネヴィル

F ターム(参考) 4F100 AG00C AK41A AT00B AT00C BA03 CA04A CA17A GB08 JK03A JK10A
4J002 CF181 CF182 CF271 CH022 DE137 DJ007 DJ037 DJ047 DJ057 EG006
EH006 EH046 EP007 FD022 FD026 FD207 GL00 GN00
4J029 AA02 AB07 AC01 AC05 AE03 AE18 EA02 KH01
4J200 AA02 BA14 CA01 CA02 DA16 EA07 EA09 EA11