

(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2013-540874
(P2013-540874A)

(43) 公表日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.

C08F 220/06 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01)

F 1

C08F 220/06
C08L 33/02

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 100

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2013-535441 (P2013-535441)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月27日 (2011.10.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年4月24日 (2013.4.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/068879
 (87) 國際公開番号 WO2012/055972
 (87) 國際公開日 平成24年5月3日 (2012.5.3)
 (31) 優先権主張番号 10189433.5
 (32) 優先日 平成22年10月29日 (2010.10.29)
 (33) 優先権主張國 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 513103302
 ベランドテクノロジー アーゲー
 ドイツ, 91278 ポッテンシュタイ
 ナ, クーレンフェルザー シュトラーセ
 47
 (74) 代理人 100103816
 弁理士 風早 信昭
 (74) 代理人 100120927
 弁理士 浅野 典子
 (72) 発明者 ルジェリ, ユアン カルロス
 フランス, エフ-71460 ヨンシー
 (レインズ), ル プティ バレイ
 (72) 発明者 レデル, ヘルベルト
 ドイツ, 76547 シンズヘイム,
 ベルグゼシュトラーセ 89
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水溶解性または水崩壊性の共重合体

(57) 【要約】

【課題】 - - 不飽和モノカルボン酸、好ましくはアクリル酸に基づく共重合体において、共重合体がモル質量 < 100000 g / モルを持つことを特徴とする共重合体が提供される。また、共重合体が、剪断力の作用下で衝撃改質剤と溶融状態で混合され、共重合体と衝撃改質剤の割合が、好ましくは共重合体が連続相を形成しつつ衝撃改質剤が不連続相を形成するように選ばれることを特徴とする方法が提供される。これにより、実質的に分解現象なしに溶融状態で加工できかつさらに特に中性水溶液環境で溶解可能であるか、または少なくとも中性水溶液環境で崩壊ができるポリマーを提供することができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- - 不飽和モノカルボン酸、好ましくはアクリル酸に基づく共重合体において、共重合体がモル質量 < 1 0 0 0 0 0 g / モルを持つことを特徴とする共重合体。

【請求項 2】

モル質量が 2 5 0 0 0 g / モル ~ 9 0 0 0 0 g / モル、特に 3 0 0 0 0 g / モル ~ 8 5 0 0 0 g / モル、好ましくは 3 5 0 0 0 g / モル ~ 7 5 0 0 0 g / モルであることを特徴とする請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 3】

- - 不飽和モノカルボン酸が、共重合体の全重量に基づいて、60重量% ~ 95重量%、特に70重量% ~ 90重量%、好ましくは75重量% ~ 85重量%の重量分率を持つことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の共重合体。

【請求項 4】

共重合体が、- - 不飽和モノカルボン酸に加えて、共単量体として - - 不飽和モノカルボン酸のエステル、特にアルキルエステル及び / またはアルコキシアルキルエステルを持つことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 5】

- - 不飽和モノカルボン酸のエステルが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸グリシジル、及びそれらの混合物を包含する群から選ばれることを特徴とする請求項 4 に記載の共重合体。

【請求項 6】

エステルが、共重合体の全重量に基づいて、5重量% ~ 40重量%、特に10重量% ~ 30重量%、好ましくは15重量% ~ 25重量%の重量分率を持つことを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の共重合体。

【請求項 7】

共重合体が - - 不飽和モノカルボン酸と - - 不飽和モノカルボン酸のエステルの共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 8】

共重合体が溶液付加共重合体または溶液共重合体の形であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 9】

共重合体が 60 ~ 140 、特に 80 ~ 120 、好ましくは 100 ~ 120 のガラス転移温度を持つことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 10】

共重合体が 5 g / 10 分 ~ 50 g / 10 分、特に 10 g / 10 分 ~ 45 g / 10 分、好ましくは 15 g / 10 分 ~ 30 g / 10 分のメルトフローインデックスを持つことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 11】

共重合体が水性pH中性環境で及び / または水性アルカリ性環境で崩壊可能または溶解可能または実質的に溶解可能であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 12】

共重合体が、衝撃改質剤、好ましくはカルボキシル基に対して反応性の衝撃改質剤、好ましくはエポキシ基及び / またはアミノ基を持つ衝撃改質剤を与えられているか、またはそれを配合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 13】

衝撃改質剤が衝撃改質剤を与えられているか、またはそれを配合されている共重合体の全重量に基づいて、10重量% ~ 40重量%、特に12重量% ~ 30重量%、好ましくは

10

20

30

40

50

15重量%～25重量%の重量分率を持つことを特徴とする請求項12に記載の共重合体。

【請求項14】

請求項1～13のいずれかに記載の共重合体を製造するための方法において、- - -不飽和モノカルボン酸、好ましくはアクリル酸、及び共単量体、好ましくは- - -不飽和モノカルボン酸のエステルが、溶液中で共重合されることを特徴とする方法。

【請求項15】

請求項1～11のいずれかに記載の共重合体と衝撃改質剤を含むことを特徴とする共重合体化合物。

【請求項16】

特に請求項15に記載の共重合体化合物を製造するための方法において、共重合体が、剪断力の作用下で衝撃改質剤と溶融状態で混合され、共重合体と衝撃改質剤の割合が、好ましくは共重合体が連続相を形成しつつ衝撃改質剤が不連続相を形成するように選ばれることを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、- - -不飽和モノカルボン酸に基づく共重合体、及びこの共重合体及び衝撃改質剤を含む共重合体配合物、及びそれらの製造のための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水溶性ポリマーは、現在、多くの技術分野での原料、半製品または完成品として特に重要性を与えられている。

【0003】

水溶性ポリマーは、根本的に、例えば蛋白質及び多糖類のような天然ポリマー、例えばセルロース誘導体及び澱粉誘導体のような半合成ポリマー（工学的に作り出されたまたは改質された天然ポリマー）、及び完全な合成ポリマーに分類することができる。完全な合成ポリマーは、モノマーと呼ばれる低分子量の出発物質から出発して合成されたポリマーである。

【0004】

完全に合成して製造された水溶性ポリマーは、特に医薬、調剤、化粧品、紙加工、水処理、石油抽出、接着剤、及び高分子電解質の分野で重要である。

【0005】

即ち、例えば、ポリアクリル酸のようなアクリル系ポリマーは、ヒドロゲル及び超吸収剤を製造するために使用される。ポリアクリルアミドは、水精製及び石油抽出で重要な役割を果たす。加えて、それはまた、凝集剤として採用される。ポリメタクリル酸は、例えば化粧品において、そしてなめし剤として使用される。

【0006】

例えばポリビニルアルコールのようなビニルポリマーは、特に接着剤及び乳化剤の製造のために使用される。加えて、それらはまた、紙及び織物産業のために重要である。

【0007】

ポリマーのポリビニルアミン、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、及びそれらの共重合体は、例えば接着剤、点眼剤、及び血漿代用品のために使用される。

【0008】

ポリビニルメチルアセタミド及びポリビニルスルホン酸は、主に毛髪化粧品において、そして触媒材料としても使用される。

【0009】

ポリオキシド、ポリイミン、ポリエチレンイミン及びポリエチレンアミンは、好適なイオン交換物質を構成し、さらに紙加工で使用される。ポリオキシエチレンは、多数の化粧品及びねり歯みがきの成分である。さらに、ポリオキシエチレンはまた、生物医学の分野

10

20

30

40

50

で使用される。

【0010】

ポリエチレンオキサゾリンは、医薬において、そして接着剤の製造においても使用される。

【0011】

ポリアミドスルホネートは、例えば掘削流体及び掘削セメント結合のために使用される。

【0012】

しかし、上述の水溶性の完全な合成ポリマーの幾つかは、それらの溶融加工性が限定されるか、または完全に存在せず、またはそうでなければ分解の危険のみが少なくとも存在するという欠点を持つ。

【0013】

アルカリ水溶液に溶解可能である共重合体または三元共重合体、及びそれらに基づいたポリマー化合物は、E P 0 9 2 8 3 1 6 B 1 から知られている。

【発明の概要】

【0014】

本発明の目的は、実質的に分解現象なしに溶融状態で加工されることができかつさらに特に中性水溶液環境で溶解可能であるか、または少なくとも中性水溶液環境で崩壊ができるポリマーを提供することである。

【0015】

この目的は、本発明によれば、- - 不飽和モノカルボン酸、好ましくはアクリル酸に基づいた共重合体であって、モル質量 (M) < (言葉で表わすと未満) 1 0 0 0 0 0 g / モルを持つ共重合体により、達成される。

【0016】

共重合体は、本発明の意味では、原則として二つまたはそれより多い異なる種類のモノマータイプまたはモノマー単位から構成されたポリマーを意味すると理解されるべきである。

【0017】

本発明によれば、共重合体のモル質量は、好ましくは重量平均として表わされる。重量平均は、一般的に、数平均、遠心分離平均、及び粘度平均とともに、ポリマーまたはポリマー化合物の最も重要な識別変数の一つである。その記載のために、重量分率 w_i は、まず第一に：

$$w_i = (N_i M_i) / [\sum (N_i M_i)]$$

で規定される。

【0018】

重量分率 w_i は、試料中のモル質量 M_i 及び発生する回数 N_i を持つ繰り返し単位（例えばモノマーの構成単位）からなる試料中のポリマー分子またはポリマーの重量割合を示す。重量平均モル質量 $M_w = w_i M_i$ に対しては：

$$M_w = [\sum (N_i M_i^2)] / [\sum (N_i M_i)]$$

である。

【0019】

ポリマー試料の重量平均は、試料中のそれらの質量相対分率に関してポリマー分子が最大を示すモル質量に位置していることが分かる。

【0020】

本発明の共重合体のモル質量は、好ましくはゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) により決定される。

10

20

30

40

50

【0021】

驚くべきことに、- - - 不飽和モノカルボン酸に基づくかまたは主として- - - 不飽和モノカルボン酸のモノマーから好ましくは溶液重合により製造または合成され、かつモル質量<100000g/molを持つ共重合体が、問題なしに熱可塑的に加工されることができ、または特に中性の水溶液環境で少なくとも崩壊可能であることが明らかとなつた。

【0022】

本発明の意味における水溶解可能な共重合体は、完全に、大半が、または一部だけが水に溶解可能である共重合体を意味する。

【0023】

本発明の意味における水崩壊可能な共重合体は、特に水中で膨潤され、懸濁され、または分散されることができるかまたは水により除去される（すなわち、例えば流し去られ、洗い流される、など）ことができる共重合体を意味する。

10

【0024】

好適な実施態様では、共重合体は、完全に、しかし少なくとも大半が、水溶解可能な共重合体である。

【0025】

別の実施態様では、共重合体は水に溶解可能であるか、または5~13、好ましくは6~8、より好ましくは6.5~7.5、特に好ましくは約7のpHを持つ水中で崩壊可能である。言い替えれば、本発明によれば、もし共重合体が水性中性pH環境で溶解可能または崩壊可能であるなら特に好ましい。しかし、これに加えてまたはこれの代わりに、共重合体はまた、水性酸性及び/または水性アルカリ性または塩基性環境で溶解可能または少なくとも崩壊可能であることができる。

20

【0026】

共重合体は、好ましくは室温で水に溶解可能または水に崩壊可能である。水溶解性を助長または促進または達成するために、本発明によれば、水中の共重合体を加熱することが有利でありうる。

【0027】

一つの有利な実施態様では、共重合体のモル質量は、25000g/mol~90000g/mol、特に30000g/mol~85000g/mol、好ましくは35000g/mol~75000g/molである。

30

【0028】

既に上で示したように、共重合体は- - - 不飽和モノカルボン酸に基づく。表現「- - - 不飽和モノカルボン酸に基づく共重合体」は、本発明の意味では、- - - 不飽和モノカルボン酸が共重合体の主成分を構成し、好ましくは共重合体の全重量に基づいて>50重量%（言葉で表わすと、より大きい）重量分率を持つことを意味する。

【0029】

さらなる実施態様では、- - - 不飽和モノカルボン酸は、共重合体の全重量に基づいて、60重量%~95重量%、特に70重量%~90重量%、好ましくは75重量%~85重量%の重量分率を持つ。

40

【0030】

既に示したように、共重合体は、好ましくはアクリル酸（プロペン酸、またはIUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）によれば、Prop-2-エン酸）に基づく。

【0031】

共重合体は、好ましくは- - - 不飽和モノカルボン酸の他に共单量体を持つ。本発明の意味における共单量体は、- - - 不飽和モノカルボン酸とともに、共重合体の構造内に関与するまたは共重合体の合成のために使用されるモノマーである。

【0032】

共单量体は、好ましくは- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルである。この点で、

50

さらなる驚きとして、本発明によれば、- - - 不飽和モノカルボン酸及び- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルの好ましくは溶液中での共重合を通して、共重合体が得られ、共重合体の溶融がその分解温度以下で可能であるような範囲までガラス転移温度(T_g)が低下される共重合体が得られることが明らかとなった。結果として、共重合体は、特別な利点を持って、熱可塑的に加工されることができ、さらに特に例えば押し出し、射出成形等のような成形技術により加工されることができる。

【0033】

特に好ましくは、エステルは、- - - 不飽和モノカルボン酸のアルキルエステル及び/またはアルコキシアルキルエステルである。

【0034】

本発明によれば、特にエステルのために、2~8個の炭素原子、特に2~6個の炭素原子、好ましくは2~4個の炭素原子の炭素数を持つ、アルコールアジカル、好ましくは線状アルコールラジカル、より好ましくは線状かつ脂肪族アルコールラジカルを持つことができる。

【0035】

さらなる実施態様では、- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルは、アルキルアクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、エポキシアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルコキシアルキルメタクリレート、エポキシアルキルメタクリレート、及びそれらの混合物を包含する群から選ばれる。

【0036】

- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルは、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、エトキシブチルアクリレート、グリシジルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、エトキシブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、及びそれらの混合物を包含する群から選ばれることができる。

【0037】

アルキルアクリレート、特にブチルアクリレートは、特に好ましい共单量体である。なぜなら共重合体はこれにより柔らかくなり、それは多くの最終用途のために、特に以下に列挙される最終用途のために有利であるからである。

【0038】

別の実施態様では、- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルは、共重合体の全重量に基づいて、5重量%~40重量%、特に10重量%~30重量%、好ましくは15重量%~25重量%の重量分率を持つ。

【0039】

一つの有利な実施態様では、本発明の共重合体は、- - - 不飽和モノカルボン酸(それはアクリル酸であることが好ましい)と、さらなるモノマー、または共单量体との共重合体である。言い替えれば、本発明によれば、もし共重合体が二つの異なる種類のモノマー単位から構成または合成され、その一つのモノマー単位が- - - 不飽和モノカルボン酸、好ましくはアクリル酸を構成するなら、有利である。

【0040】

- - - 不飽和モノカルボン酸(好ましくはアクリル酸)と- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルとの共重合体が特に好ましい。- - - 不飽和モノカルボン酸のエステルのさらなる特徴及び詳細に関しては、その全体においてここまで記載を参照されたい。

【0041】

別の実施態様では、共重合体は溶液共重合体または溶液付加共重合体である。本発明の意味における溶液共重合体または溶液付加共重合体は、溶液重合により製造または合成された共重合体を意味する。溶液重合の利点は、特に得られた共重合体が狭い質量分布により、特に低いモル質量により区別されることである。比較的低いモル質量の結果として、

特別な利点を持つ共重合体は、より良好な水溶解性または水崩壊性を持ち、それにより共重合体の加工性、特に使用のための可能性を著しく改善する。

【0042】

別の有利な実施態様では、共重合体は、非晶質、好ましくは完全に非晶質である。

【0043】

既述のように、共重合体は、溶融状態で加工されることができる特別な利点を持つ共重合体である。共重合体は、好ましくは熱可塑的に、特に200の温度まで、好ましくは220の温度まで、より好ましくは240の温度まで加工可能である。結果として、特に、共重合体はまた、一般的に困難性なく通常のプラスチック加工機内で加工されることができる。

10

【0044】

共重合体は、60～140、特に80～120、好ましくは100～120のガラス転移温度(T_g)を持つことが特に有利である。本発明によれば、基本的に、ガラス転移温度>100が好ましい。

【0045】

共重合体の熱可塑的加工性を促進するために、本発明によれば、共重合体が非常に高いメルトフローインデックスを持つことがさらに好ましい。なぜなら熱負荷は、一般的に共重合体の流動性を損なうからである。

【0046】

g/10分で測定されたメルトフローインデックスは、一般的に規定された圧力及び温度条件下の熱可塑性樹脂の流動特性を特徴付けるために役立つ。メルトフローインデックスはポリマー溶融物の粘度の尺度を構成し、特に例えばポリマーの重量平均として表わされたモル質量分布についての結論が引き出されることを可能にする。メルトフローインデックスは一般的に毛管流動計により決定される。典型的にはペレットまたは粉末の形のポリマーが加熱可能シリンダー中で溶融され、付与された負荷により展開される圧力下で規定されたノズルまたは毛管を通して押圧される。この方法では、ポリマー溶融物の出て来る容積または出て来る質量(押出し体と呼ばれる)が時間の関数として決定される。

20

【0047】

本発明による共重合体は、好ましくは5g/10分～50g/10分、特に10g/10分～45g/10分、好ましくは15g/10分～30g/10分のメルトフローインデックスを持つ。

30

【0048】

さらに、共重合体は2～5、特に2～4、好ましくは2～3の多分散性を持たせることができが好ましい。本発明の目的のための多分散性(分子不均等性；分子量分布の幅)は、共重合体の重量平均モル質量の共重合体の数平均モル質量に対する比である。この多分散性は、共重合体の粘弾性または流動性の尺度を構成する。

【0049】

前述のパラグラフに引用された数平均モル質量(M_n)は、既述のように、ポリマーまたはポリマー化合物のための別の重要な識別パラメーターを示し、次の式により規定されることができる：

40

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

ここで N_i は、試料中の正確に繰り返し単位*i*を持ちかつモル質量 M_i を持つポリマー分子またはポリマーの数である。

【0050】

さらに有利な実施態様では、共重合体は分子内無水物構造を含まないか、または分子内無水物構造を実質的に含まない。この文脈において、もし本発明による- - -不飽和モノカルボン酸がアクリル酸であるなら、特に有利である、なぜならアクリル酸のカルボキシル基は、ポリアクリル酸の処理のために典型的な温度以上の温度でのみ、特に約270

50

の温度でのみ分子内無水物を形成する傾向があるからである。

【0051】

共重合体を柔軟にするかまたは共重合体の柔軟性を高めるために、本発明によれば、共重合体は、衝撃改質剤を与えられるかまたはそれを配合されることがさらに好ましい。

【0052】

衝撃改質剤は、一般的に共重合体のガラス転移温度に影響を及ぼさないか、または少なくとも実質的に影響を及ぼさない。

【0053】

衝撃改質剤は、典型的には共重合体のMFIの減少を引き起こす。

【0054】

衝撃改質剤の性質に依存して、共重合体の水溶解可能性または共重合体の水崩壊可能性を高めることができる。

【0055】

共重合体は、好ましくはカルボキシル基に対して反応性である衝撃改質剤を与えられるかまたはそれを配合される。

【0056】

さらなる実施態様では、衝撃改質剤はカルボキシル基に対して反応性の基を持ち、その反応性の基は、エポキシ基、アミノ基、第一アミン基、第二アミン基、第三アミン基、及びそれらの組み合わせを包含する群から選ばれる。エポキシ及び／またはアミノ基を持つ衝撃改質剤が好ましい。エポキシ基を持つものが特に好ましい。

【0057】

一つの特に好ましい実施態様では、衝撃改質剤は、例えば、アクリル酸グリシジル及び／またはメタクリル酸グリシジル単量体単位のような、エポキシ基を持つ単量体単位を持つ。

【0058】

衝撃改質剤は、さらに、衝撃改質剤の全重量に基づいて、10重量%以下、好ましくは6重量%以下、より好ましくは4重量%以下のエポキシ基を持つ単量体単位の重量分率を持つことができる。

【0059】

別の有利な実施態様では、衝撃改質剤は、共重合体のカルボキシル基に、特に - - 不飽和モノカルボン酸のカルボキシル基に、少なくとも部分的に、特に部分的にのみ、共有結合される。共有結合は、好ましくはエステル基及び／またはアミド基の形成に基づいている。

【0060】

衝撃改質剤は、一般的に、重合体、特に共重合体または三元重合体である。衝撃改質剤は、好ましくはスチレンプロック共重合体、スチレンプロック三元重合体、コア - シェル構造を持つ共重合体、コア - シェル構造を持つ三元重合体、エポキシ基を含む共重合体、エポキシ基を含む三元重合体、無水マレイン酸基を含む共重合体、無水マレイン酸基を含む三元重合体、エチレン共重合体、ブタジエンプロック三元重合体、熱可塑性ポリエスチル、ポリブタジエン、及びそれらの共重合体または三元重合体、ニトリル - ブタジエンゴム、及びそれらの混合物、特にそれらのブレンドを包含する群から選ばれる。

【0061】

好適なスチレンプロック共重合体及びスチレンプロック三元重合体は、例えば、スチレン - ブタジエン共重合体、スチレン - エチレン - ブタジエン三元重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンプロック三元重合体、スチレン - イソプレン - ブタジエン三元重合体、及びそれらの混合物、特にそれらのブレンドを包含する群から選ばれることがある。

【0062】

コア - シェル構造を持つ好適な共重合体及び三元重合体は、例えば、スチレン - アクリル酸ブチル共重合体、スチレン - ブタジエン - メタクリル酸メチル三元重合体、及びそれらの混合物、特にそれらのブレンドを包含する群から選ばれることがある。ポリブタジ

10

20

30

40

50

エンのコア及び／またはブタジエン及び／またはスチレンを含む共重合体のコアを持つコア - シェル構造を持つ共重合体及び／または三元重合体が好ましい。

【0063】

無水マレイン酸基を含む好適な共重合体は、例えば、アクリル酸メチル - 無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、及びそれらの混合物、特にそれらのブレンドを包含する群から選ばれる。

【0064】

さらに好適な衝撃改質剤は、例えば、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシ、またはそれらの混合物を（単量体単位として）含む共重合体である。

10

【0065】

一つの特に好ましい衝撃改質剤は、エチレン、アクリル酸ブチル、及びメタクリル酸グリシジル単量体単位を含む三元重合体である。

【0066】

別の好ましい衝撃改質剤は、エチレン、酢酸ビニル、及びメタクリル酸グリシジル単量体単位を含む三元重合体である。

【0067】

別の有利な実施態様では、衝撃改質剤は、衝撃改質剤を与えられるかまたはそれを配合された共重合体の全重量に基づいて、10重量%～40重量%、特に12重量%～30重量%、好ましくは15重量%～25重量%の重量分率を持つ。

20

【0068】

原則として、共重合体は、例えば可塑剤、分散剤、潤滑剤、充填剤、安定剤、染料等のさらなる添加物を与えられるかまたはそれを配合されることができる。

【0069】

好適な可塑剤は、例えば、フタル酸ジアルキル、フタル酸シクロアルキル、フタル酸ベンジル及び／またはアリール、フタル酸アルコキシ、リン酸アルキル及び／またはアリール、カルボン酸エステル、ポリグリコールエステル、アジピン酸エステル、グリセロールエステル、及びそれらの混合物を包含する群から選ばれる。

【0070】

一実施態様では、おそらく原則として、共重合体は、衝撃改質剤以外の添加物、特に分散剤及び／または潤滑剤を与えられたりまたはそれを配合されることはない。

30

【0071】

本発明はさらに、共重合体を製造するための方法を包含し、そこでは - - 不飽和モノカルボン酸、好ましくはアクリル酸、及び共単量体、好ましくは - - 不飽和モノカルボン酸のエステルは、溶液中で共重合される。言い換えれば、共重合体は、溶液重合により製造される。比較的低いモル質量を持つ共重合体を製造するのと同様に、溶液重合は、形成された反応熱が容易に除去できること、さらに、連続操業方式が可能であるという一般的な利点を持つ。溶液重合により、さらに、特別な利点を持って、90%～100%の変換率を達成することが可能である。

【0072】

共重合のために、- - 不飽和モノカルボン酸と共単量体は、好ましくは溶剤中に溶解される。この溶剤は、有利には低沸点溶剤、特に（正常または標準状態下で）100以下の沸点を持つ溶剤である。溶剤混合物が同様に使用されることができる。好ましい溶剤は、例えば、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、またはそれらの混合物のようなアルコールである。

40

【0073】

共重合を開始するために、溶液は、一般的に好適な重合開始剤、特に例えばジラウリル過酸化物またはジベンゾイル過酸化物（D B P O）のようなフリーラジカル開始剤を持つ。

【0074】

50

得られた共重合体の重合度を限定し、及び／または重合速度を低下するために、溶液は連鎖移動剤（調節剤）を含むこともまた有利なことでありうる。好適な連鎖移動剤は、例えば、1-ドデカンチオールのようなメルカプタン、トリクロロメタンのようなハロメタン、及び／または、例えば、テトラクロロメタン、アルデヒド、アセタール、-メチルスチレン二量体、及びそれらの混合物を包含する群から選ばれることができる。

【0075】

別の実施態様では、共重合は、使用される溶剤の沸点に本質的に対応する温度で、特に45～130、好ましくは50～120、より好ましくは60～100の温度範囲で実行される。

【0076】

特に- - 不飽和モノカルボン酸及び／または共単量体に対するさらなる特徴及び利点について、ここまで記載を十分に参照されたい。

【0077】

本発明のさらなる態様は、本発明の共重合体及び衝撃改質剤を含む共重合体化合物に関する。

【0078】

本発明の目的のための共重合体化合物は、共重合体と少なくとも一種の衝撃改質剤との混合物を意味する。従って、本発明によれば、化合物は、衝撃改質剤だけでなく、さらなる添加物、特に既に述べたタイプの添加物を与えられるかまたはそれを配合されることは容易に可能である。

【0079】

一つの好ましい実施態様では、共重合体化合物は二相化合物である。化合物の二相性の理由は、一般的に共重合体及び衝撃改質剤が溶融形では互いに相溶性でないこと、すなわち互いに混和できないことにある。

【0080】

好ましくは、共重合体は連続相の形で存在し、衝撃改質剤は不連続の形で、好ましくは微細に分散した形で存在している。共重合体の連続相において溶融された衝撃改質剤の分散を発生することにより、特別な利点を持って、二つの溶融物間に限られた接触面積しか作られない。二つの相間のこの種の限られた接触面積を維持することは、共重合体と衝撃改質剤の間に相互作用、特に結合反応が境界領域内でのみ可能であることを確実にする。

【0081】

衝撃改質剤は、化合物の全重量に基づいて、10重量%～40重量%、特に12重量%～30重量%、好ましくは15重量%～25重量%の重量分率を持つことが好ましい。

【0082】

共重合体化合物中の共重合体は、配合されていない共重合体のガラス転移温度と同じかまたは実質的に同じガラス転移温度を持つことが好ましい。表現「実質的に同じ」は、この点では、-5から+5までの温度差が原則として可能でありうることを意味する。

【0083】

さらなる実施態様では、共重合体化合物は少なくとも二つ、特に二つのガラス転移温度を持ち、一方のガラス転移温度は共重合体に由来し、他方のガラス転移温度は衝撃改質剤に由来する。

【0084】

別の好ましい実施態様では、共重合体化合物は、配合されていない共重合体より低いメルトフローインデックスを持つ。従って、共重合体化合物は、1.5g/10分～20g/10分、特に2g/10分～17g/10分、好ましくは2g/10分～12g/10分のメルトフローインデックスを持つことができる。

【0085】

別の有利な実施態様では、共重合体化合物は水性pH中性環境及び／または水性アルカリ性環境で、配合されていない共重合体より良好な溶解性を持つ。

【0086】

10

20

30

40

50

本発明はまた、最後に、共重合体化合物を製造するための方法に関し、そこでは本発明の共重合体は、剪断力の作用下に衝撃改質剤と溶融状態で混合され、共重合体と衝撃改質剤の割合は、共重合体が連続相を形成しつか衝撃改質剤が不連続相を形成するように選ばれることが好ましい。

【0087】

この目的のために、好ましくは、共重合体と衝撃改質剤は、例えばペレットの形で、固体状態で予備混合され、次いで共に溶融される。この溶融は相互混合で既に起こるかもしれない。混合のために、例えば二軸スクリュー押出機、特に同時回転スクリューを持つものを使用することが可能である。衝撃改質剤の粒子寸法は、混合温度、混合時間及び溶融物上に作用する剪断力の選択を通して調整されることができる。剪断力は、特に、例えば押出機のスクリュー形状のような混合機の形状に、混合機の回転速度に、及び／または温度に、従って溶融物の粘度に依存する。例えばシリコーン油のような分散剤を添加することは剪断を強化することができ、衝撃改質剤の粒子寸法の減少を導くことができる。別の重要な因子は時間であり、それは好ましくはできるだけ短く保たれ、一般的に10分以下である。衝撃改質剤は、通常、共重合体より低い溶融温度を持ち、従って加熱で最初に溶融し始める。

【0088】

共重合体と衝撃改質剤の混合は、170～240、特に180～230、好ましくは190～210の範囲の温度で起こることが好ましい。初期粗分散後に、上述のように、微細分散を促進するために分散剤を添加することができる。共重合体と衝撃改質剤の間の反応の範囲を限定するために、触媒は添加されないことが好ましい。しかし、かかる反応を限定するために、潤滑剤を、特に混合作業の終わりに向けて添加することができる。

【0089】

特に共重合体及び／または衝撃改質剤に関するさらなる特徴及び利点に対して、ここまで記載を完全に参照されたい。

【0090】

共重合体化合物、及び／または化合物がベースとなる共重合体は、原則として粉末、ペレット、半完成材料、完成材料、熱形成材料、射出成型された材料、押し出し物品、ストランド、異形材またはフィルム、例えば包装フィルム、の形を取ることができる。特に好ましくは、共重合体は、特にラピッドプロトタイピングの分野での使用のために、特に立体印刷法（3D印刷）での用途のために、水溶性支持材料または水溶性支持マトリックスの形で存在する。立体印刷法は、一般的に、重合体に基づいての立体物品の製造であり、この物品の立体性は、コンピュータに記憶されたC A D（計算機援用設計）データにより発生される。

【0091】

本発明のさらなる特徴及び詳細は、従属請求項と関連して、例示的な実施態様の以下の説明から明らかとなるだろう。この文脈において、個々の特徴は、それぞれ本発明の実施態様のために単独でまたは互いに二つまたはそれより多くの組み合わせで実現することができる。

【実施例】

【0092】

1. 実施例：アクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合

ガラス温度計、らせんコイル凝縮器、及び攪拌器を備えた2リットルの容量を持つ三口フラスコが、温浴内に置かれた。フラスコは、次いで200gのエタノール、40gのアクリル酸ブチル、160gのアクリル酸、及び1.5gの-メチルスチレン二量体を充填された。温浴は約83の温度に設定され、攪拌器は160回転／分の速度に設定された。約77の材料温度で、3gのPerkadox LB 75（開始剤）が添加された。材料の温度は、続く30分で83の最大値に上昇し、その後、それは77の温度に低下した。4時間後、重合は終わった。溶剤は100で減圧オープン内で蒸発された

10

20

30

40

50

。得られた試料は、次いで約220 °Cのオーブン内で半時間の間、乾燥された。この方法で製造された共重合体の持つ性質は以下の通りであった：

遊離カルボキシル基の分率：40.8%（共重合体の全重量に基づいて）

M : 46000 g / モル

Mn : 17000 g / モル

T_g : 108 °C

220 °Cで60 rpmでの15分後のBrabenderトルク：580 kpm（キロポンドメーター）

200 °C / 5 kgでのメルトインデックス：8.3 g / 10分

【0093】

10

2. 水溶性アクリル酸系重合体

アクリル酸系重合体	T _g [°C]	熱可塑性加工での挙動
PAAm	170-188	不安定
PAA	131-150	不安定
PMMA	180-200	不安定

表 1

表1中の記号の意味：

PAAm : ポリアクリルアミド

20

PAA : ポリアクリル酸

PMMA : ポリメタクリル酸

T_g : ガラス転移温度

表1は、従来技術から既知の水溶解性アクリル酸系重合体がそれらの加工温度で不安定であるという欠点を持つことを示す。対照的に、本発明の共重合体の特別な利点は、それらが問題なしに熱可塑的に加工させることができること、さらに水溶解性であることまたはいかなる場合でも水中で崩壊可能であることである（これに関しては、以下の表2及び3も参照されたい）。

【0094】

30

3. ガラス転移温度及び本発明の共重合体の水溶解性

共重合体	モノマー組成	モノマーの重量分率	20°Cでの中性水における溶解性	T _g [°C]
1	MEA-AA	20:80	S	142
2	BA-AA	20:80	S	112
3	MA-AA	20:80	SC	117
4	BMA-AA	20:80	SC	128
5	IBMA-AA	20:80	SC	127
6	EMA-AA	20:80	SC	126
7	MMA-AA	20:80	SC	128
8	PAA	100	SC	131-150
9	PMMA	100	I	180-200

40

表 2

表2中の記号の意味：

S : 水膨潤可能または水による洗浄で除去可能

SC : 透明溶液

I : 溶解不可

MEA : アクリル酸メトキシエチル

BA : アクリル酸ブチル

AA : アクリル酸

MA : アクリル酸メチル

50

BMA : メタクリル酸ブチル
 IBMA : メタクリル酸イソブチル
 EMA : メタクリル酸エチル
 MMA : メタクリル酸メチル
 PAA : ポリアクリル酸
 PMAA : ポリメタクリル酸
 T_g : ガラス転移温度

表2に記載された結果は、第一に、本発明の共重合体（共重合体1～7）が大部分は水溶性であるか、または少なくとも水膨潤可能もしくは水での洗浄により除去可能であることを示す。第二に、その結果はまた、本発明の共重合体がそれらの分解温度より十分に低いガラス転移温度で顕著であり、それにより例えば押出適性のような熱可塑性加工性を改善し、または実際にこの加工性を可能にする。特に、大多数に基づいて、本発明の共重合体は、通常の単独アクリル系重合体（単独重合体8及び9）のガラス転移温度より低いガラス転移温度で顕著であり、それによりこれらの単独アクリル酸系重合体と比べたときのそれらの熱可塑性加工性を明確に改善する。

【0095】

4. 他の水溶性可能な共重合体

共重合体	モノマー組成	モノマーの重量分率	COOH %	M_w (g/モル)/d (M_w/M_n)	MFI 200°C/10 kg	T_g [°C]	室温でのH ₂ Oにおける溶解可能性
1	MEA/AA	20/80		80 000/2.9	14	142	R, C
	EMA/AA	20/80	37	65 000/4.6	8	123	C
2	MMA/A A	20/80	36	35 000/2.5	6	123	C
3	MA/AA	20/80		70 000/2.4		105	R
4	BA/AA	20/80	40	61 000/3.4	14	106	T
	BA/AA(b)	20/80	43	56 000/2.8	15	110	T
5	BA/AA	40/60	32	44 000/2.6	42	82	T _p

表 3

表3中の記号の意味 :

S 溶解可能
 R 迅速に溶解可能
 C 溶液透明
 T わずかに濁った溶液
 T_p 部分的に溶解
 T_g ガラス転移温度
 M_w モル質量
 M_n 数平均モル質量
 d モル質量分布の幅
 RT 室温
 MFI メルトフローインデックス

上の表3の遊離カルボキシル基の百分率分率は、共重合体の全重量に関する。

【0096】

上の表3に示された分子量分布の幅dは、モル質量または分子量の数平均質量または数平均分子量に対する比である。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

上の表3に報告されたメルトフローインデックスMFIは、10kgの付与された負荷下で200の温度で測定された。

【 0 0 9 8 】

表3に表わされたデータはまた、本発明の共重合体が完全に水溶解可能であるかまたは少なくとも水崩壊可能であり、同時に安定性限界以下で溶融を可能にするガラス転移温度を持つことを証明する。

【 0 0 9 9 】**5. モル質量の決定**

本発明の共重合体のモル質量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により決定され、THPの溶液中の共重合体の溶離容積は、THFの溶液中の参照標準重合体の溶離容積と比較されている。使用されたクロマトグラフィーのカラムは、ShodexからのGPCカラムであり、Kontron HPLC UV検出器430が使用された(標準: PSS Ready Cal. Standards, Polymer Standards Service, Mainzからの高分子、モレキュラーシーブ Union Carbide type 4A, evaluation PSS Win-GPC)。

10

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2011/068879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F220/06 C08L33/02 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) C08F 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 practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/115739 A1 (OHNO TAKAO [JP] ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22) page 6; example 8 -----	1,2,4-11
Y	GB 833 571 A (MONSANTO CHEMICALS) 27 April 1960 (1960-04-27) example 1 -----	3,12-16
Y	EP 0 928 316 B1 (BELLAND AG [CH]) 21 March 2001 (2001-03-21) cited in the application paragraph [0010]; example 2 -----	3 12-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

28 November 2011	05/12/2011
------------------	------------

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
--------------------------------------	--------------------

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Friederich, Pierre
--	--------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/068879

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2002115739	A1 22-08-2002	JP 3648704	B2	18-05-2005
		JP 2001228606	A	24-08-2001
		US 2002115739	A1	22-08-2002
GB 833571	A 27-04-1960	NONE		
EP 0928316	B1 21-03-2001	AT 199927	T	15-04-2001
		DE 19639347	A1	26-03-1998
		DK 928316	T3	02-07-2001
		EP 0928316	A1	14-07-1999
		ES 2157559	T3	16-08-2001
		JP 2001500916	A	23-01-2001
		WO 9813423	A1	02-04-1998
		ZA 9708577	A	20-04-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2011/068879

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08F220/06 C08L33/02 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08F C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/115739 A1 (OHNO TAKAO [JP] ET AL) 22. August 2002 (2002-08-22)	1,2,4-11
Y	Seite 6; Beispiel 8 -----	3,12-16
Y	GB 833 571 A (MONSANTO CHEMICALS) 27. April 1960 (1960-04-27) Beispiel 1 -----	3
Y	EP 0 928 316 B1 (BELLAND AG [CH]) 21. März 2001 (2001-03-21) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0010]; Beispiel 2 -----	12-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsreicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts
28. November 2011	05/12/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Friederich, Pierre
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/068879

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002115739 A1	22-08-2002	JP 3648704 B2 JP 2001228606 A US 2002115739 A1	18-05-2005 24-08-2001 22-08-2002
GB 833571 A	27-04-1960	KEINE	
EP 0928316 B1	21-03-2001	AT 199927 T DE 19639347 A1 DK 928316 T3 EP 0928316 A1 ES 2157559 T3 JP 2001500916 A WO 9813423 A1 ZA 9708577 A	15-04-2001 26-03-1998 02-07-2001 14-07-1999 16-08-2001 23-01-2001 02-04-1998 20-04-1998

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,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,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,R0,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,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,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 オサン , フランク

ドイツ , 6 5 7 7 9 ケルクヘイム イム タウヌス , ファサネンシュトラーセ 1 6

F ターム(参考) 4J002 AA052 AA062 AC022 AC072 BB042 BF022 BG011 BG042 BN032 BP002

BP012 CF002 FD020 GG02

4J100 AJ02P AL03Q AL08Q AL10Q BA05Q CA04 DA01 DA04 DA25 DA29
DA39 DA42 FA03 FA04 FA19