

(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2013-545875

(P2013-545875A)

(43) 公表日 平成25年12月26日(2013.12.26)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C O 8 L 67/04	(2006.01)	C O 8 L 67/04	Z B P	4 J O O 2
C O 8 L 101/16	(2006.01)	C O 8 L 101/16		4 J 2 O O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2013-544575 (P2013-544575) (86) (22) 出願日 平成23年12月8日 (2011.12.8) (85) 翻訳文提出日 平成25年6月14日 (2013.6.14) (86) 国際出願番号 PCT/US2011/063924 (87) 国際公開番号 W02012/082516 (87) 国際公開日 平成24年6月21日 (2012.6.21) (31) 優先権主張番号 61/423,266 (32) 優先日 平成22年12月15日 (2010.12.15) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セント ポール, ポスト オ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100111903 弁理士 永坂 友康
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分解性材料

(57) 【要約】

本開示は、分解性材料であって、(a) 分解性材料の全重量に対して約60重量%～約97重量%の第1の材料と、(b) 分解性材料の全重量に対して約3重量%～約40重量%の第2の材料と、を含み、前記第2の材料が、乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーである、分解性材料に関する。別の態様では、本開示は、(a) ポリ乳酸と、(b) 乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーと、を含む、分解性材料であって、56 よりも低いTgを有する分解性材料を提供する。更に別の態様では、本開示は、(a) ポリ乳酸と、(b) 乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーと、を含む分解性材料であって、65 よりも低いtanピークを有する、分解性材料を提供する。本開示に基づく分解性材料は、ポリ乳酸単独では本来見られない物理的性質を与えることが予期せずして見出された。更に、本明細書に開示される分解性材料では、分解性を損なうことなく、処理性、製造コスト、柔軟性、及び延性が高められることも予期せずして見出された。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

分解性材料であって、

(a) 前記分解性材料の全重量に対して約 60 重量%～約 97 重量%の第 1 の材料と、

(b) 前記分解性材料の全重量に対して約 3 重量%～約 40 重量%の第 2 の材料と、を含み、

前記第 2 の材料が、乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーである、分解性材料。

【請求項 2】

前記第 1 の材料がポリ乳酸である、請求項 1 に記載の分解性材料。

10

【請求項 3】

(c) 可塑剤を更に含む、請求項 1 に記載の分解性材料。

【請求項 4】

前記可塑剤が、ポリエチレングリコール、デンプン、グルコース、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル及びエステル、並びにこれらの組み合わせから選択される、請求項 3 に記載の分解性材料。

【請求項 5】

重量%が第 2 の材料の全重量に対するものとして、前記第 2 の材料が、25～75 重量%の乳酸エステル及び 25～75 重量%のグリコール酸エステルを含む、請求項 1 に記載の分解性材料。

20

【請求項 6】

前記第 1 の材料が非晶質である、請求項 1 に記載の分解性材料。

【請求項 7】

前記第 1 の材料が結晶質である、請求項 1 に記載の分解性材料。

【請求項 8】

前記第 1 の材料が、結晶質と非晶質の混合物である、請求項 1 に記載の分解性材料。

【請求項 9】

水分の存在下で約 38℃の温度に 7 日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも 7 重量%の分解レベルを有する、請求項 1 に記載の分解性材料。

【請求項 10】

30

分解性材料であって、

(a) ポリ乳酸と、

(b) 乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーと、を含み、56℃よりも低い T_g を有する、分解性材料。

【請求項 11】

分解性材料であって、

(a) ポリ乳酸と、

(b) 乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーと、を含み、65℃よりも低い tan δ ピークを有する、分解性材料。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】**【0001】**

本開示は分解性材料に関する。

【背景技術】**【0002】**

分解性材料は、それらが分解し、かつ/又は所望の分解生成物を生成する性質のため、様々な用途において使用されている。そのような用途の 1 つに、飲食物の販売及び/又は消費を可能とするための包装材料及び他の使い捨て材料としての分解性材料の使用がある。こうした使い捨て材料は、使用後に単純に廃棄することが可能であり、料理の器、調理器具などのように洗浄する必要がないことから、消費者及び販売業者にとって望ましいも

50

のである。残念なことに、このようなパッキング及び使い捨て材料の使用の普及及び増加は、処理を必要とするごみ及び廃棄物の量の増大に拍車をかけている。こうしたごみ又は廃棄物は、ごみ焼却炉に投じられるか、ごみ捨て場に集積される。これらの廃棄物処理方法は環境上、多くの問題を引き起こす。

【 0 0 0 3 】

ポリ乳酸（「 P L A 」）は、ほとんどの環境で分解するために分解性材料として使用されてきた。しかしながら、 P L A はそれ自体では、環境条件下で速やかに分解することはない。それよりもむしろ、 P L A は、注意深く調整されたコンポスト処理によって分解される。しかしながら、 P L A は、例えば、 8 0 以上の高温においてのみ、まとまった量で分解されうる。このため、 P L A は、生分解にとっての条件が無酸素的であり、加水分解による分解が生じるうえで温度が十分に高くないごみ捨て場又は埋め立て地に廃棄されるものとして分類されていない。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

様々な条件下で分解を行うことが可能な比較的低コストの分解性材料が求められている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

一態様では、本開示は、分解性材料であって、（ a ）分解性材料の全重量に対して約 6 0 重量 % ～ 約 9 7 重量 % の第 1 の材料と、（ b ）分解性材料の全重量に対して約 3 重量 % ～ 約 4 0 重量 % の第 2 の材料と、を含み、前記第 2 の材料が、乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーである、分解性材料を提供する。

20

【 0 0 0 6 】

別の態様において、本開示は、分解性材料であって、

（ a ）ポリ乳酸と、（ b ）乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーとを含み、 5 6 よりも低い T g を有する分解性材料を提供する。

【 0 0 0 7 】

別の態様では、本開示は、（ a ）ポリ乳酸と、（ b ）乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーとを含む分解性材料であって、 6 5 よりも低い t a n ピークを有する分解性材料を提供する。

30

【 0 0 0 8 】

上記の概要は、それぞれの実施形態を説明することを目的とするものではない。本発明の 1 つ以上の実施形態の詳細を以下の説明文においても記載する。他の特徴、目的、及び利点は、説明文及び特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本明細書では以下の用語を使用する。

【 0 0 1 0 】

本明細書で使用するところの「 a 」、「 a n 」、及び「 t h e 」なる用語は、互換可能に使用され、 1 以上を意味し、「及び / 又は」なる用語は、記述された事例の一方又は両方が起こりうることを示すために使用されるものであり、例えば A 及び / 又は B とは、（ A 及び B ）及び（ A 又は B ）を含む。本明細書においては更に、端点による範囲の記載には、その範囲内に含まれるすべての数値が含まれる（例えば、 1 ～ 1 0 には、 1 、 4 、 1 、 9 、 2 、 3 3 、 5 、 7 5 、 9 、 9 8 などが含まれる）。本明細書においては更に、「少なくとも 1 」の記載には、 1 以上のすべての数値が含まれる（例えば、少なくとも 2 、少なくとも 4 、少なくとも 6 、少なくとも 8 、少なくとも 1 0 、少なくとも 2 5 、少なくとも 5 0 、少なくとも 1 0 0 など）。

40

【 0 0 1 1 】

「分解性材料」とは、繊維又は微粒子以外の任意の種類の分解性材料を意味する。

50

【 0 0 1 2 】

本明細書においてポリマーと組み合わせて使用される「結晶質」とは、特有の融点を有するポリマーを意味する。

【 0 0 1 3 】

本明細書においてポリマーと組み合わせて使用される「非晶質」とは、非結晶質の化合物は融点又は、特有の融点を少なくとも有さないという点で非結晶質を意味する。

【 0 0 1 4 】

「オリゴマー」とは、構造又は化学組成が同じか若しくは異なる繰り返し単位を少なくとも4個有するが、構造又は化学組成が同じか若しくは異なる繰り返し単位を500個以上は有さない任意の化合物を意味する。

10

【 0 0 1 5 】

「ポリマー」とは、構造又は化学組成が同じか若しくは異なる繰り返し単位を少なくとも1000個有する任意の化合物を意味する。

【 0 0 1 6 】

「コポリマー」とは、例えばターポリマー、テトラポリマーなどを含む2以上のモノマー種から誘導されるポリマーを意味する。

【 0 0 1 7 】

本開示に基づく分解性材料は、ポリ乳酸単独では本来見られない物理的性質を与えることが予期せずして見出された。更に、本明細書に開示される分解性材料では、分解性を損なうことなく、処理性、製造コスト、柔軟性、及び延性が高められることも予期せずして見出された。

20

【 0 0 1 8 】

本開示において有用な第1の材料はポリ乳酸である。ポリマーの分解速度は、ポリマーの主鎖の構造によって少なくとも一部依存する。例えば、ポリマーは、繰り返し単位の種類、組成、配列、長さ、分子の形状、分子量、形態（例えば結晶化度、スフェルライトの大きさ、及び配向）、親水性、疎水性、表面積、及び添加剤に応じて異なる速度で分解しうる。ラクチドモノマーに関しては、ラクチドは、立体異性体であるL-ラクチド、D-ラクチド、及びD, L-ラクチド（メソラクチド）のラセミ体の3つの異なる形態で存在する点に注意を要する。ラクチド単位のキラリティーは、特に分解速度、並びに物理的及び機械的特性を調節する手段を与える。ポリ-L-ラクチド（PLLA）は、L-ラクチドの重合によって得られる生成物である。PLLAは、約37%の結晶化度、50～80のガラス転移温度、及び173～178の融点を有する半結晶性ポリマーである。PLLAは比較的遅い分解速度を有する。L-ラクチドとD-ラクチドのラセミ混合物の重合により、通常はポリ-DL-ラクチド（PDLLA）が合成されるが、これは非晶質ポリマーであるため、PLLAよりも速い分解速度を有する。立体特異的触媒の使用により、結晶化度を示すことが分かっているヘテロタクチックなPLAが生ずる。

30

【 0 0 1 9 】

ポリマーの結晶化度、したがって結果として生じる化学的及び物理的性質は、使用されるLエナンチオマーに対するDエナンチオマーの比によって制御される。本開示に基づけば乳酸の各立体異性体を個別に使用するか、又は組み合わせることができる。更に、高分子量及び低分子量のポリ（ラクチド）を混合することにより乳酸の立体異性体を改質することができる。本開示において有用なポリ乳酸の市販の例としては、例えば、いずれもネイチャー・ワークス社（NatureWorks）（ミネソタ州ミネトンカ）より、「PLA 4060」の商品名で市販される非晶質ポリ乳酸、及び「PLA 4032」の商品名で市販される結晶質ポリ乳酸が挙げられる。

40

【 0 0 2 0 】

本開示において使用される第2の材料は、乳酸エステル及びグリコール酸エステルの繰り返し単位を有するオリゴマーである。「乳酸エステル」及び「乳酸」なる用語は本明細書では互換可能に用いられている。「グリコール酸エステル」及び「グリコール酸」なる用語は本明細書では互換可能に用いられている。特定の実施形態では、モノマーの全重量

50

10

20

30

40

50

50

特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 75 重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 70 重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 65 重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 60 重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 55 重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 50 重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約 45 重量％以下である。特定の実施形態では、

、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約40重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約35重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約30重量％以下である。特定の実施形態では、モノマーの全重量に対するグリコール酸エステルの重量％は、約25～約75重量％の範囲である。

【0024】

第2の材料は、1以上の更なる成分を更に含んでもよい。これらの成分としては、以下に限定されるものではないが、乳酸オリゴマーの誘導体；ポリエチレングリコール；ポリエチレンオキシド；乳酸オリゴマー；クエン酸エステル（クエン酸トリブチルオリゴマー、クエン酸トリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、クエン酸アセチルトリエチルなど）；グルコースのモノエステル；脂肪酸の部分エステル；PEGモノラウレート；トリアセチン；ポリ（ ϵ -カプロラクトン）；ポリ（ヒドロキシブチラート）；グリセリン-1-ベンゾエート-2,3-ジラウレート；グリセリン-2-ベンゾエート-1,3-ジラウレート；デンプン；ビス（ブチルジエチレングリコール）アジペート；エチルフタリルエチルグリコレート；グリセリンジアセテートモノカプリレート；ジアセチルモノアシルグリセロール；ポリプロピレングリコール（及びそのエポキシ誘導体）；ポリ（プロピレングリコール）ジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート；グリセロール；エチルフタリルエチルグリコレート；ポリ（エチレンアジペート）ジステアレート；ジ-イソ-ブチルアジペート；及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0025】

本開示に基づく分解性材料は、化学的及び物理的に分解しうる。理論に束縛されることを望むものではないが、第2の材料は分解添加剤として振る舞い、第1の材料（例えば、ポリ乳酸）の加水分解を触媒することによって分解プロセスを開始するものと考えられる。例えば、乳酸とグリコール酸のオリゴマーは速やかに分解して、酸性化合物（それぞれグリコール酸と乳酸の混合物）を形成する。

【0026】

第1及び第2の材料は、多くの熱可塑性材料と同様、フィルム及び他の種類の材料に加工することができる。第1及び第2の材料は、異なる重量比又は重量％で例えばペレットの形態に合わせられる。特定の実施形態では、第1の材料は、大きな量で存在する。特定の実施形態では、分解性材料の全重量に対する第1の材料の重量％は、50重量％よりも大きい、60重量％よりも大きい、70重量％よりも大きい、80重量％よりも大きい、90重量％よりも大きい、又は更には95重量％よりも大きい。特定の実施形態では、分解性材料の全重量に対する第1の材料の重量％は、50重量％よりも大きく、99重量％よりも小さい。特定の実施形態では、分解性材料の全重量に対する第1の材料の重量％は、約60重量％～約97重量％の間である。

【0027】

特定の実施形態では、第2の材料は小さな量で存在する。特定の実施形態では、分解性材料の全重量に対する第2の材料の重量％は、50重量％よりも小さい、40重量％よりも小さい、30重量％よりも小さい、20重量％よりも小さい、10重量％よりも小さい、又は更には5重量％よりも小さい。特定の実施形態では、分解性材料の全重量に対する第2の材料の重量％は、50重量％よりも小さく、1重量％よりも大きい。特定の実施形態では、分解性材料の全重量に対する第2の材料の重量％は、約4重量％～約30重量％の間である。

【0028】

一実施形態では、分解性材料は、第1の材料と第2の材料とを所望の量で混合又はブレンドすることによって調製することができる。これは、当業者には周知の任意の方法によって行うことができる。例えば、乳酸エステル及びグリコール酸エステルの繰り返し単位を含むポリ乳酸ポリマー及びオリゴマーを、純粋な形態で混合、例えば、ミルロールブレンドングによってブレンドし、当該技術分野における一般的な知識に基づいて選択された温度に加熱することによって上記の成分の少なくとも1つを部分的又はほぼ完全に融解

する。特定の実施形態では、第 1 及び / 又は第 2 の材料を互いに混合する前に乾燥させる。例えば、特定の実施形態では、第 1 の物質を、例えば 4 1 の乾燥温度で一晩乾燥させる。

【0029】

一実施形態では、第 1 の材料と第 2 の材料とを、例えば、25 mm 二軸押出成形機（ベルストルフ社（Berstorff）（ドイツ、ハノーバー）より「Ultra glide」の商品名で市販されるもの）などの押出成形機内で合わせる。次いで押出成形機を、第 1 及び第 2 の材料として使用するために選択された材料の種類に応じて加熱する。例えば、特定の実施形態では、押出成形機を約 190 ~ 約 230 の温度に加熱する。特定の実施形態では、押出成形機を約 150 に加熱する。次に冷水などの冷媒に通して溶融した分解性材料のストランドを引き、冷却されたストランドをペレットに切断することにより、分解性材料のペレットを調製する。特定の実施形態では、分解性材料のペレットは円筒形状を有する。次いで、ペレットを乾燥する。例えば、特定の実施形態では、ペレットを、約 40 ~ 50 mmHg（5.33 ~ 6.67 kPa）の真空下、4 1 で一晩乾燥する。特定の実施形態では、水中ペレタイザーを押出成形機の出口に直接取り付け。

10

20

【0030】

本開示の分解性材料は、例えば、押出成形品などの各種の成形品の製造に使用することができる。本明細書において使用するところの「押出成形品」なる用語には、押出プロセスに基づいて製造された成形品が含まれる。押出成形品は、別の物体の一部であってもよい。例示的な押出成形品としては、フィルム、ゴミ袋、買い物袋、容器の封止フィルム、パイプ、飲み物のストロー、スパンボンド不織材料、及びシートがある。本開示に基づく成形品は、プロファイル押出成形用の配合物から製造することができる（例えば、飲み物のストロー及びパイプ）。本開示に基づく成形品は、サーモフォーム押出成形法で製造することもできる（例えば、カップ、プレート、及び食品産業以外のものでありうる他の成形品を製造するためのシート）。

【0031】

特定の実施形態では、こうした押出成形品は、3つの温度ゾーンを有する、シー・ダブリュー・ブラベンダー社（C.W. Brabender）（ニュージャージー州サウスハッケンサック）から「Intelli-Torque model」の商品名で市販されるものなどの単軸押出成形機内に分解性材料のペレットを供給することによって製造される。得られる押出成形品の所望の用途及び物理的特性に応じて異なるサイズ及び形状のダイを使用することができる。例えば、特定の実施形態では、6 インチ（15.24 cm）のフラットシートフィルムダイ（エクトルージョン・ダイ社（Extrusion Die Inc.）（ウィスコンシン州チッペワフォールズ）より「Ultraflex-40」の商品名で市販されるもの）を使用することができる。次いで、押出成形機を、第 1 及び第 2 の材料として使用するために選択された材料の種類及び製造される押出成形品の種類に応じて加熱する。例えば、特定の実施形態では、押出成形機を約 149 の温度に加熱する。得られる押出成形品の所望の厚さに応じて押出成形機で異なるダイ間隔を設定することができる。例示的な一実施形態では、0.127 mm のダイ間隔に設定し、厚さ 0.025 mm のフィルムの形態の押出成形品を成形する。製造される押出成形品の種類に応じて押出成形機の回転速度及びトルクの設定を変えることもできる。例えば、単軸押出成形機の回転速度を 90 rpm とし、トルクを 46 % とすることができる。

30

40

【0032】

添加剤

本明細書に開示される分解性材料には、改質剤及び他の添加剤を加えることができる。例えば、本明細書に開示される分解性材料に可塑剤を加えることができる。可塑剤は、例えば、ポリマーのガラス転移温度を変えるなど、可塑剤が添加されるポリマーの物理的性質を変化させる物質である。一般的に、顕著な効果を得るためには可塑剤はポリマーと相溶性を有する必要がある。特定の実施形態では、本開示において有用な可塑剤として、ポリエチレンオキシド；クエン酸エステル；クエン酸トリエチル；クエン酸アセチルトリブ

50

チル；クエン酸アセチルトリエチル；グルコースモノエステル；脂肪酸の部分エステル；PEGモノラウレート；トリアセチン；ポリ（ ϵ -カプロラクトン）；ポリ（ヒドロキシブチラート）；グリセリン-1-ベンゾエート-2,3-ジラウレート；グリセリン-2-ベンゾエート-1,3-ジラウレート；ビス（ブチルジエチレングリコール）アジペート；グリセリンジアセテートモノカプリレート；ジアセチルモノアシルグリセロール；ポリ（プロピレングリコール）ジベンゾエート、ジプロピレングリコールジベンゾエート；グリセロール；エチルフタリルエチルグリコレート；ポリ（エチレンアジペート）ジステアレート；ジ-イソ-ブチルアジペート；ジエチルフタレート；p-トルエンエチルスルホンアミド；トリフェニルホスフェート；トリエチルトリカルバリレート；メチルフタリルエチルグリコレート；スクロースオクタアセテート；ソルビトールヘキサアセテート；マンニトールヘキサアセテート；ペンタエリスリトールテトラアセテート；トリエチレンジアセテート；ジエチレンジプロピオネート；ジエチレンジアセテート；トリブチリン；トリプロピオニン；及びこれらに類するもの；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0033】

特定の実施形態では、本開示において有用な可塑剤には、大豆、トウモロコシ、ヒマシ油、ヤシ、ココナツ、落花生、亜麻仁、ヒマワリ、パパスヤシ、パーム核、カノーラ、オリーブ、カルナウバ蠟、アブラギリ、ホホバ、グレープシード、アンジローバ、アーモンド、スイートアーモンド、コットン、クルミ、小麦胚芽、米、マカダミア、ゴマ、ヘーゼルナツ、カカオ（バター）、カシューナツ、クブアス、ケシ、及びそれらの可能な水素添加誘導体などに由来する「天然」（自然界に見出される）の植物油又はそのエステル若しくはエポキシ誘導体が挙げられる。石油及び天然ガスなどの炭化水素に由来する合成物質も適当である。これらの物質の例としては、2-エチルヘキシルフタレートなどのフタレート、ジオクチルアジペートなどのアジペート、トリメチルトリメリテートなどのトリメリテート、及びジオクチルマレエートなどのマレエートが挙げられる。

【0034】

天然の充填剤を本開示の分解性材料に加えることもできる。本開示において有用な天然の充填剤としては、例えば、木粉又は木くず、デンプン及びもみ殻などのリグノセルロース充填剤が挙げられる。他の有用な充填剤としては、タルク及び炭酸カルシウムが挙げられる。加工助剤及び分散剤を本開示の分解性材料に使用することができる。本開示において有用な例示的な加工助剤／分散剤としては、「Struktol」（米国のストルクトール・オブ・アメリカ社（Struktol Company of America）より市販されるもの）の商品名で市販されるものなどの熱可塑性材料を含む組成物が挙げられる。

【0035】

例えば、窒化ホウ素又などの核形成剤、又は、「HPN」の商品名で販売される核形成剤（ミリケン社（Milliken）より市販されるもの）は、本開示の分解性材料に添加することができる別の種類の添加剤である。相溶化剤は、本開示で使用するすることができる別の種類の添加剤である。例示的な相溶化剤の例としては、無水マレイン酸で官能化又はグラフトされたポリオレフィン、ナトリウムで中和したエチレンアクリル酸又はエチレンメタクリル酸コポリマーに基づいたイオノマー（デュポン社（DuPont）より「Surllyn」の商品名で販売されるものなど）が挙げられる。本開示において有用な他の添加剤としては、例えば、一次酸化防止剤、及び二次酸化防止剤、顔料などの熱安定剤、オリゴマーHALSタイプの紫外線安定剤（ヒンダードアミン光安定剤）などが挙げられる。

【0036】

以下は、本開示の例示的な実施形態である。

【0037】

実施形態1 分解性材料であって、

（a）分解性材料の全重量に対して約60重量％～約97重量％の第1の材料と、

（b）分解性材料の全重量に対して約3重量％～約40重量％の第2の材料と、を含み、

前記第2の材料が、乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーである、

分解性材料。

【 0 0 3 8 】

実施形態 2 前記第 1 の材料がポリ乳酸である、実施形態 1 の分解性材料。

【 0 0 3 9 】

実施形態 3 (c) 可塑剤を更に含む、前記実施形態のいずれかの分解性材料。

【 0 0 4 0 】

実施形態 4 前記可塑剤が、ポリエチレングリコール、デンプン、グルコース、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル及びエステル、並びにこれらの組み合わせから選択される、実施形態 3 の分解性材料。

【 0 0 4 1 】

実施形態 5 重量 % が第 2 の材料の全重量に対するものとして、前記第 2 の材料が、25 ~ 75 重量 % の乳酸エステル及び 25 ~ 75 重量 % のグリコール酸エステルを含む、前記実施形態のいずれかの分解性材料。

【 0 0 4 2 】

実施形態 6 前記第 1 の材料が非晶質である、前記実施形態のいずれかの分解性材料。

【 0 0 4 3 】

実施形態 7 前記第 1 の材料が結晶質である、実施形態 1、2、3、4 又は 5 の分解性材料。

【 0 0 4 4 】

実施形態 8 前記第 1 の材料が、結晶質と非晶質の混合物である、実施形態 1、2、3、4 又は 5 の分解性材料。

【 0 0 4 5 】

実施形態 9 水分の存在下で約 38 の温度に 7 日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも 3 重量 % の分解レベルを有する、実施形態 6 の分解性材料。

【 0 0 4 6 】

実施形態 10 水分の存在下で約 38 の温度に 7 日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも 5 重量 % の分解レベルを有する、実施形態 7 の分解性材料。

【 0 0 4 7 】

実施形態 11 水分の存在下で約 38 の温度に 7 日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも 7 重量 % の分解レベルを有する、実施形態 8 の分解性材料。

【 0 0 4 8 】

実施形態 12 分解性材料であって、

(a) ポリ乳酸と、

(b) 乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーと、を含み、56 よりも低い T g を有する、分解性材料。

【 0 0 4 9 】

実施形態 13 (c) 可塑剤を更に含む、実施形態 12 の分解性材料。

【 0 0 5 0 】

実施形態 14 前記可塑剤が、ポリエチレングリコール、デンプン、グルコース、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル及びエステル、並びにこれらの組み合わせから選択される、実施形態 13 の分解性材料。

【 0 0 5 1 】

実施形態 15 重量 % が第 2 の材料の全重量に対するものとして、前記第 2 の材料が 25 ~ 75 重量 % の乳酸エステル及び 25 ~ 75 重量 % のグリコール酸エステルを含む、前記実施形態 12、13 又は 14 の分解性材料。

【 0 0 5 2 】

実施形態 16 前記第 1 の材料が非晶質である、実施形態 12、13、14 又は 15 の分解性材料。

【 0 0 5 3 】

実施形態 17 前記第 1 の材料が結晶質である、実施形態 12、13、14 又は 15 の

10

20

30

40

50

分解性材料。

【0054】

実施形態18 前記第1の材料が、結晶質と非晶質の混合物である、実施形態12、13、14又は15の分解性材料。

【0055】

実施形態19 水分の存在下で約38℃の温度に7日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも3重量%の分解レベルを有する、実施形態16の分解性材料。

【0056】

実施形態20 水分の存在下で約38℃の温度に7日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも5重量%の分解レベルを有する、実施形態17の分解性材料。

10

【0057】

実施形態21 水分の存在下で約38℃の温度に7日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも7重量%の分解レベルを有する、実施形態18の分解性材料。

【0058】

実施形態22 分解性材料であって、

(a) ポリ乳酸と、

(b) 乳酸エステル及びグリコール酸エステルを含むオリゴマーと、を含み、

65 よりも低いtan δピークを有する、分解性材料。

【0059】

実施形態23 (c) 可塑剤を更に含む、実施形態22のいずれかの分解性材料。

20

【0060】

実施形態24 前記可塑剤が、ポリエチレングリコール、デンプン、グルコース、ポリプロピレングリコール、並びにこれらのエーテル及びエステル、並びにこれらの組み合わせから選択される、実施形態23の分解性材料。

【0061】

実施形態25 重量%が第2の材料の全重量に対するものとして、前記第2の材料が25～75重量%の乳酸エステル及び25～75重量%のグリコール酸エステルを含む、前記実施形態22、23又は24の分解性材料。

【0062】

実施形態26 前記第1の材料が非晶質である、実施形態22、23、24又は25の分解性材料。

30

【0063】

実施形態27 前記第1の材料が結晶質である、実施形態22、23、24又は25の分解性材料。

【0064】

実施形態28 前記第1の材料が、結晶質と非晶質の混合物である、実施形態22、23、24又は25の分解性材料。

【0065】

実施形態29 水分の存在下で約38℃の温度に7日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも3重量%の分解レベルを有する、実施形態26の分解性材料。

40

【0066】

実施形態30 水分の存在下で約38℃の温度に7日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも5重量%の分解レベルを有する、実施形態27の分解性材料。

【0067】

実施形態31 水分の存在下で約38℃の温度に7日間曝露された場合に分解性材料の全重量に対して少なくとも7重量%の分解レベルを有する、実施形態28の分解性材料。

【実施例】

【0068】

本開示の利点及び実施形態を以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例に記載される特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を不当に限定

50

するものとして解釈されるべきではない。これらの実施例では、比率、割合及び比はすべて、特に断らないかぎり重量に基づいたものである。

【0069】

以下の実施例ではこれらの略語を使用する。すなわち、g = グラム、min = 分、cm = センチメートル、mm = ミリメートル、ml = ミリリットル、Pa = パスカ、及び mmHg = 水銀ミリメートル。

【0070】

以下の実施例において示される結果は以下の試験方法を用いて得た。

【0071】

動的機械的分析 (DMA) : DMA は、セイコー・インスツルメンツ社 (Seiko Instruments) (テキサス州オースチン) より販売される DMS 6100 モデル EXSTAR 6000 を使用して行った。各試験試料は厚さ約 40 マイクロメートルの薄いフィルムから調製した。打ち抜き型を使用して 12 mm x 20 mm の大きさの試料をこのフィルムから打ち抜いた。実験の始めに、DMS 6100 の 2 つの振動クランプの間に試験試料を固定し、実験の間、温度を制御するために用いられる液体窒素デュワー瓶からなる、しっかりと密封された環境チャンバ内に封入した。チャンバ内にある間、試料は 10 重量グラム (0.09 N) の振動数 1 Hz の振動性の張力、及び、-30 ~ 130 の温度スイープに同時に曝した。温度スイープは 3 / 分の速度で行った。55 における引張り弾性率及び tan ピークを各試料について測定した。

【0072】

結晶質 PLA ブレンドのガラス転移温度 (T_g) 及び融解熱ピーク : T_g 及び融解熱ピーク (H_{結晶質}) を、ティー・イー・インスツルメンツ社 (TA Instruments) (デラウェア州ニューキャッスル) より販売されるモデル Q2000 DSC 装置によって変調型示差走査熱量測定法 (MDSC) により測定した。各試験試料は厚さ約 40 マイクロメートルの薄いフィルムから調製した。打ち抜き型を使用して、直径 4.8 mm の円形の試料を切り抜き、アルミニウム製の DSC パン内に圧着した。変調型 DSC (MDSC) を毎分 3 の加熱速度、約 1.0 の温度変調、60 秒間の変調長さ、及び 0 ~ 300 までの加熱により行った。熱分析ソフトウェアを使用して温度及びガラス転移温度 (T_g) の値に対する熱流量のプロットを得た。

【0073】

以下の実施例では以下の材料を使用した。

【0074】

第 1 の材料

「PLA 4060」: ネイチャー・ワークス社 (NatureWorks) (ミネソタ州ミネトンカ) より市販される非晶質ポリ乳酸。

【0075】

「PLA 4032」: ネイチャー・ワークス社より市販される結晶質ポリ乳酸。

【0076】

第 2 の材料

以下の説明にしたがって調製した 75 モル % の乳酸と 25 モル % のグリコール酸とのオリゴマーコポリマー (OLGA) : 約 106.2 g の乳酸の水溶液 (イー・ディー・エム社 (ADM) (デラウェア州ウィルミントン) より市販されるもの) 及び 37.6 g のグリコール酸 (デュポン社 (DuPont) (デラウェア州ウィルミントン) より市販されるもの) を 250 ml の反応容器に加えた。約 24 g の水を、55 の温度及び 50 mmHg (6.67 kPa) の真空下で留去した。この後、バッチ温度を 125 に昇温し、これらの条件下に反応を 4 時間維持した。混合液中に窒素をパージし、試料を抜いて 0.5 N の水酸化カリウム (KOH) のメタノール溶液で滴定した。350 g / 当量の滴定値に達した時点で反応を停止し、OLGA 材料を反応容器から取り出した。

【0077】

比較例 A

10

20

30

40

50

3つの温度ゾーンを有する一軸押出成形機（シー・ダブリュー・ブラベンダー社（C.W. Brabenders）（ニュージャージー州サウスハッケンサック）から「Intelili-Torque model」の商品名で市販されるもの）を使用して非分解性フィルムを調製した。6インチ（15.24cm）のフラットシートフィルムダイ（エクトルージョン・ダイ社（Extrusion Die Inc.）（ウィスコンシン州チップワフォールズ）より「Ultraflex-40」の商品名で市販されるもの）を押出成形機に取り付けた。真空下（約100～500mmHg（13.32Pa～66.7Pa））、41（105°F）の乾燥温度で予め一晚乾燥させたPLA 4060のペレットを、ダイ及び押出成形機を約149（300°F）に加熱しながら一軸押出成形機に供給した。0.127mm（5ミル）にダイ間隔を設定し、厚さ0.025mm（1ミル）のフィルムを成形した。一軸押出成形機の回転速度は90rpmとし、トルクは46%とした。

10

【0078】

比較例B

PLA 4060の代わりにPLA 4032を使用した以外は、比較例1において述べたようにして非分解性フィルムを調製した。PLA 4032のペレットは、一軸押出成形機に供給するのに先立って77（170°F）で一晩乾燥した。

【0079】

比較例1及び2のプロセス条件を下記表1にまとめて示す。

【0080】

【表 1】

表 1. 比較例 A 及び B のプロセス条件

実施例	押出成形機 (r p m)	押出成形機のトルク (%)	温度 (° C)				
			ゾーン 1	ゾーン 2	ゾーン 3	アダプター	ダイ
比較例 A	90	46	165	171	182	193	193
比較例 B	90	45	196	204	204	204	204

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

(実施例 1)

第 1 の材料と第 2 の材料とをブレンドすることにより、分解性のマスターバッチを調製した。PLA 4060 及び O L G A のペレットを、80 / 20 の重量比で 25 mm 二軸押出成形機（ベルストルフ社（Berstorff）（ドイツ、ハノーバー）より「U l t r a g l i d e」の商品名で市販されるもの）中で混合した。第 1 の材料と第 2 の材料とをブレ

ンドするのに先立って、真空下（約 100 ~ 500 mmHg（13.3 Pa ~ 66.7 Pa））、41（105 °F）の乾燥温度で一晩乾燥させた。二軸押出成形機を約 150 に加熱し、熔融した材料のストランドを冷水に通して引き、円筒状のペレットに切断した。ペレットを、13.3 ~ 66.7 Pa の真空下、41 で一晩乾燥した。

【0082】

この分解性マスターバッチのペレットを、押出成形機のトルクを 36 % とした以外は比較例 1 で述べたようにして一軸押出成形機に供給することによって成形した。

【0083】

【表 2】

表 2. 実施例 1 の組成及びプロセス条件

実施例	押出成形機 (rpm)	押出成形機のトルク (%)	温度 (°C)			
			ゾーン 1	ゾーン 2	ゾーン 3	ゾーン 1
実施例 1	90	36	138	143	149	149

10

20

30

40

50

【0084】

(実施例 2 ~ 4)

実施例 2 ~ 4 では、以下の説明を用いた。すなわち、実施例 1 で述べたようにして第 1 の材料と第 2 の材料とをブレンドすることにより分解性のマスターバッチを調製した。次に、比較例 1 で述べたように一軸押出成形機中で分解性のマスターバッチのペレットを PLA 4060 のペレットと混合することによって分解性フィルムを調製した。実施例 2

～ 4 の組成及びプロセス条件を下記表 3 に示す。

【 0 0 8 5 】

【 表 3 】

表 3. 実施例 2 ～ 4 の組成及びプロセス条件

実施例	マスターバッチ／ PLA 4060 の 重量比	押出成形機 (r p m)	押出成形機のトルク (%)	温度 (°C)				
				ゾーン 1	ゾーン 2	ゾーン 3	アダプター	ゾーン 1
実施例 2	75 / 25	90	31	149	154	160	165	165
実施例 3	50 / 50	90	33	154	160	165	177	177
実施例 4	25 / 75	90	40	160	165	171	185	185

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

(実施例 5 ～ 8)

50

実施例 5 ～ 8 では以下の説明を用いた。すなわち、第 1 の材料として P L A 4 0 3 2 を使用した以外は実施例 1 で述べたようにして第 1 の材料と第 2 の材料とをブレンドすることにより分解性のマスターバッチを調製した。P L A 4 0 3 2 は、第 2 の材料 (O L G A) と合わせるのに先立って 7 7 (1 7 0 ° F) で一晚乾燥した。分解性のマスターバッチのペレットを、真空下、7 7 で乾燥した。次に、比較例 1 で述べたように一軸押出成形機中でマスターバッチのペレットを P L A 4 0 3 2 のペレットと混合することによって分解性フィルムを調製した。実施例 5 ～ 8 の組成及びプロセス条件を下記表 4 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 4】

表 4. 実施例 5～8 の組成及びプロセス条件

実施例	マスターバッチ/ PLA 4032 の 重量比	押出成形機 (rpm)	押出成形機のトルク (%)	温度 (°C)				
				ゾーン 1	ゾーン 2	ゾーン 3	アダプター	ゾーン 1
実施例 5	25/75	90	37	188	193	196	199	199
実施例 6	50/50	90	40	171	177	182	182	182
実施例 7	75/25	90	37	154	160	165	165	165
実施例 8	100/0	90	33	154	160	165	165	165

【0088】

第 1 及び第 2 の材料の合計量に対する比較例 A 及び B、並びに実施例 1～8 の概要を下
記表 5 に示す。

【0089】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5. 比較例 A 及び B、並びに実施例 1～8 の概要

実施例	PLA	PLA/OLGA の重量比
比較例 A	PLA 4060	100
比較例 B	PLA 4032	100
実施例 1	PLA 4060	80/20
実施例 2	PLA 4060	85/15
実施例 3	PLA 4060	90/10
実施例 4	PLA 4060	95/5
実施例 5	PLA 4032	95/5
実施例 6	PLA 4032	90/10
実施例 7	PLA 4032	85/15
実施例 8	PLA 4032	80/20

10

【0090】

20

比較例 A 及び B に述べられるようにして調製した非分解性フィルムの試料、及び実施例 1～8 に述べられるようにして調製した分解性フィルムの試料を、上記に述べたように結晶性ブレンドについての DMA 試験、Tg 及び融解熱（ $H_{\text{結晶性}}$ ）の測定に供した。55 における引張り弾性率、tan ピーク、Tg 及び融解熱の結果を下記表 6 に示す。

【0091】

【表 6】

表 6. 比較例 A 及び B、並びに実施例 1～8 の引張り弾性率、 $\tan \delta$ ピーク、 T_g 及び融解熱

実施例	55℃における引張り弾性率 (Pa)	$\tan \delta$ ピーク (°C)	T_g (°C)	$\Delta H_{\text{結晶性}}$ (J/g)
比較例 A	2.92E+09	66	58.2	—
比較例 B	2.34E+08	70	60.5	39.4
実施例 1	2.10E+06	43	39.0	—
実施例 2	1.38E+05	52	43.8	—
実施例 3	1.04E+05	56	47.9	—
実施例 4	2.67E+09	60	50.3	—
実施例 5	6.94E+08	63	52.3	37.7
実施例 6	1.17E+08	60	48.9	38.2
実施例 7	1.26E+05	54	43.7	38.0
実施例 8	6.72E+04	51	38.9	37.6

【0092】

比較例 A 及び B、並びに実施例 1～8 で述べたようにして調製したフィルムの分解速度を 38 (100°F) で 7 日後に測定した。別々の容器に重さ約 1.0 g のフィルム及び 100 g の脱 (DI) イオン水を加えた。各容器を、約 38 の試験温度に設定した対流式オープンに 7 日間入れた。各容器から水を抜いた後、フィルムを 65 で一晚 (約 16 時間) 乾燥した。フィルムをオープンから取り出し、室内の周囲条件で冷却してから秤

10

20

30

40

50

量した。次いで重量損失率（％）を計算し、下記表 7 に示す。

【 0 0 9 3 】

【 表 7 】

表 7. 38℃における重量損失率（％）

実施例	38℃における重量損失率（％）
比較例 A	3. 8 5
比較例 B	− 0. 4 8
実施例 1	9. 7 4
実施例 2	9. 2 0
実施例 3	8. 3 3
実施例 4	5. 9 1
実施例 5	6. 4 1
実施例 6	7. 7 3
実施例 7	7. 4 8
実施例 8	9. 3 8

10

20

【 0 0 9 4 】

P L A 4 0 6 0 及び P L A 4 0 3 2 のいずれも、単独では、38℃で7日間後に少なくとも5％の分解レベルとなる分解性フィルムは得られなかった。本開示に基づく分解性フィルムの分解レベルは、比較例 A 及び B の分解レベルと比較して大幅に高くなっている。

【 0 0 9 5 】

本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更及び改変は、当業者には明らかであろう。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/063924

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L67/04

ADD. C08K5/00

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)

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 2008/200890 A1 (WOOD LEIGH E [US] ET AL) 21 August 2008 (2008-08-21) paragraph [0115] - paragraph [0117] examples 3-15 claims 1,16-21,27	1-11
X	US 2006/148947 A1 (TAKEDA SHOJI [US]) 6 July 2006 (2006-07-06) paragraph [0053] paragraph [0078] claims 1,6-10,12-17	1-11

☒ 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

21 February 2012

Date of mailing of the international search report

05/03/2012

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

Russell, Graham

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/063924

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 199247 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-385305 XP002669992, -& JP 4 283227 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 8 October 1992 (1992-10-08) abstract examples 1-5; table 1</p> <p>-----</p>	1-11
X	<p>US 5 180 765 A (SINCLAIR RICHARD G [US]) 19 January 1993 (1993-01-19) examples 16-32</p> <p>-----</p>	1-11
X	<p>US 2009/076595 A1 (LINDQUIST JEFFREY S [US] ET AL) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraph [0045] claims 1,8</p> <p>-----</p>	1-11
X	<p>DATABASE WPI Week 199301 Thomson Scientific, London, GB; AN 1993-003917 XP002669993, -& JP 4 331256 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 19 November 1992 (1992-11-19) abstract</p> <p>-----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/063924

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2008200890	A1	21-08-2008	CN	102046213 A		04-05-2011
			EP	2274021 A2		19-01-2011
			JP	2011517976 A		23-06-2011
			KR	20110008076 A		25-01-2011
			US	2008200890 A1		21-08-2008
			WO	2009126512 A2		15-10-2009

US 2006148947	A1	06-07-2006	EP	1589075 A1		26-10-2005
			JP	4336991 B2		30-09-2009
			US	2006148947 A1		06-07-2006
			WO	2004067639 A1		12-08-2004

JP 4283227	A	08-10-1992	JP	3054451 B2		19-06-2000
			JP	4283227 A		08-10-1992

US 5180765	A	19-01-1993	NONE			

US 2009076595	A1	19-03-2009	EP	2197510 A2		23-06-2010
			US	2009076595 A1		19-03-2009
			WO	2009036253 A2		19-03-2009

JP 4331256	A	19-11-1992	JP	3105018 B2		30-10-2000
			JP	4331256 A		19-11-1992

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, 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

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 マイケル ディー・クランドール

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ルドルフ イェー・ダムス

ベルギー国, ベー - 1 8 3 1 ディーゲム, ヘルメスラーン 7

(72)発明者 ミシェル エム・ヒューイット

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 イグナティウス エー・カドーマ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 シークムンド パップ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ヨン ケー・ウー

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 ジェイ エム・ジェネン

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 サシャ ビー・マイヤーズ

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 CF181 CF182

4J200 AA04 BA13 BA14 CA01 EA11