

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6177423号
(P6177423)

(45) 発行日 平成29年8月9日(2017.8.9)

(24) 登録日 平成29年7月21日(2017.7.21)

(51) Int.Cl. F I

CO 8 L 67/00 (2006.01)

CO 8 L 67/02 (2006.01)

CO 8 L 67/04 (2006.01)

CO 8 L 3/02 (2006.01)

CO 8 L 3/04 (2006.01)

CO 8 L 67/00

CO 8 L 67/02

CO 8 L 67/04

CO 8 L 3/02

CO 8 L 3/04

請求項の数 28 (全 25 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-506911 (P2016-506911) | (73) 特許権者 | 503422262 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年4月8日 (2014.4.8) | | バイオテック ビオローギッシュ ナチ |
| (65) 公表番号 | 特表2016-519189 (P2016-519189A) | | ユーフェアパッキングエン ゲーエムペーハ |
| (43) 公表日 | 平成28年6月30日 (2016.6.30) | | ー ウント コンパニ カーゲー |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2014/057030 | | ドイツ国 4 6 4 4 6 エマリッヒ ヴェ |
| (87) 国際公開番号 | W02014/166938 | | ルナーハイセンベルクーシュトラーセ |
| (87) 国際公開日 | 平成26年10月16日 (2014.10.16) | | 3 2 |
| 審査請求日 | 平成27年12月3日 (2015.12.3) | (74) 代理人 | 100147485 |
| (31) 優先権主張番号 | 102013103614.7 | | 弁理士 杉村 憲司 |
| (32) 優先日 | 平成25年4月10日 (2013.4.10) | (74) 代理人 | 100136858 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | | 弁理士 池田 浩 |
| (31) 優先権主張番号 | 102013017024.9 | (74) 代理人 | 100195556 |
| (32) 優先日 | 平成25年10月15日 (2013.10.15) | | 弁理士 柿沼 公二 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー組成物であって、該ポリマー組成物の総重量に対して少なくとも下記の成分、すなわち、

- a) 5 ~ 5 0 重量 % の破壊されたデンプン及び / 又はデンプン派生物と、
- b) 2 0 ~ 6 0 重量 % の脂肪族芳香族コポリエステルと、
- c) 1 0 ~ 5 0 重量 % のポリヒドロキシアルカノエートと、
- d) 3 ~ 2 5 重量 % のポリ乳酸と

を含み、

前記ポリヒドロキシアルカノエートが化学式 (1) の繰返しモノマー単位を含み、
[-O-CHR-CH₂-CO-] (1)

式中、R は式C_nH_{2n+1}のアルキル基を意味し、n は 1 ~ 1 5 又は 1 ~ 6 の数字である
ポリマー組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物が、 1 0 ~ 5 0 重量 %、
1 5 ~ 5 0 重量 %、 2 0 ~ 5 0 重量 %、 2 5 ~ 4 5 重量 % 又は 2 5 ~ 4 0 重量 % の破壊され
たデンプン及び / 又はデンプン派生物を各々、前記ポリマー組成物の総重量に対して含
む、ポリマー組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物が、 3 0 ~ 5 8 重

量%、30～55重量%又は30～50重量%の脂肪族芳香族コポリエステルを各々、前記ポリマー組成物の総重量に対して含む、ポリマー組成物。

【請求項4】

請求項1～3の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物が、15～45重量%、15～40重量%又は15～30重量%のポリヒドロキシアルカノエートを各々、前記ポリマー組成物の総重量に対して含む、ポリマー組成物。

【請求項5】

請求項1～4の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物が、5～25重量%、5～20重量%、特に5～15重量%、更に好適には5～12重量%のポリ乳酸を各々、前記ポリマー組成物の総重量に対して含む、ポリマー組成物。

10

【請求項6】

請求項1～5の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物に含まれる成分c)の量が、前記ポリマー組成物に含まれる成分b)及びc)の総量に対して少なくとも20重量%である、ポリマー組成物。

【請求項7】

請求項1～6の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物に含まれる成分a)デンプン及び/又はデンプン派生物及びd)ポリ乳酸の総量が、前記ポリマー組成物の総重量の30重量%より多くを占める、ポリマー組成物。

【請求項8】

請求項1～7の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物がASTM6866に従って少なくとも50%のバイオ由来カーボンを含む、ポリマー組成物。

20

【請求項9】

請求項8に記載のポリマー組成物において、前記脂肪族芳香族コポリエステルが基本的には化石原料から製造され、ASTM6866に従って5%未満のバイオ由来カーボンを含む、ポリマー組成物。

【請求項10】

請求項1～9の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物が、EN13432に従って、生分解性プラスチック、特に完全な生分解性プラスチックである、ポリマー組成物。

【請求項11】

30

請求項11に記載のポリマー組成物において、前記ポリヒドロキシアルカノエートがPHB、PHBV及びPHBHから選択される、又はこれらのポリマーの内の1つ又は複数を含む、ポリマー組成物。

【請求項12】

請求項1～11の何れか一項に記載のポリマー組成物において、少なくともアジピン酸又はセバシン酸由来の統計的コポリエステルが前記脂肪族芳香族コポリエステルとして使用される、ポリマー組成物。

【請求項13】

請求項1～12の何れか一項に記載のポリマー組成物において、1,4-ブタンジオール、アジピン酸及び/又はセバシン酸、並びにテレフタル酸又はテレフタル酸派生物、特にテレフタル酸ジメチルDMTに由来する統計的コポリエステルが脂肪族芳香族コポリエステルとして使用される、ポリマー組成物。

40

【請求項14】

請求項1～13の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物から製造されるフィルムが後結晶化を全く示さない、又はほんの僅かしか示さない、ポリマー組成物。

【請求項15】

請求項1～14の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物から製造されるフィルムの引張強さが、フィルム製造後の最初の24時間にわたって非常に安定したままである、すなわち、特に多くて20%増加する、ポリマー組成物。

50

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物から製造されるフィルムの、ASTM D - 1709 に従った落槌値が、フィルム製造後の最初の 24 時間にわたって非常に安定したままである、すなわち、特に、多くて 20 % 減少する、ポリマー組成物。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 16 の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物から製造されるフィルムの、DIN 53455 に従った破断点伸びが、フィルム製造後の最初の 24 時間にわたって非常に安定したままである、すなわち、特に、多くて 15 % 減少する、ポリマー組成物。

10

【請求項 18】

請求項 1 ~ 17 の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物から製造されるフィルムの、DIN 53455 に従った押出し方向の引き裂き抵抗が、フィルム製造後の最初の 24 時間にわたって非常に安定したままである、すなわち、特に、多くて 20 % 減少する、ポリマー組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 18 の何れか一項に記載のポリマー組成物において、該ポリマー組成物が、1 又は 5 重量 % 未満のカーボン含有可塑剤、特にグリセリン又はソルビトールを含む、又は何れも含まない、ポリマー組成物。

【請求項 20】

20

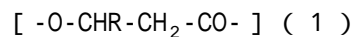
請求項 1 ~ 19 の何れか一項に記載のポリマー組成物を製造する方法であって、
i) 混合物を製造するステップであって、該混合物の総重量に対して、少なくとも下記の成分、すなわち、

- a) 5 ~ 50 重量 % の破壊されたデンプン及び / 又はデンプン派生物と、
- b) 20 ~ 60 重量 % の脂肪族芳香族コポリエステルと、
- c) 10 ~ 50 重量 % のポリヒドロキシアルカノエートと、
- d) 3 ~ 25 重量 % のポリ乳酸とを含むステップと、

ii) 熱及び / 又は機械エネルギーを与えて前記混合物を均質化するステップと、
iii) 最終生成物が前記混合物の総組成に対して約 5 重量 % 未満の水分含有量を有するように、前記混合物の水分含有量を調節するステップと

30

を含み、
前記ポリヒドロキシアルカノエートが化学式 (1) の繰り返しモノマー単位を含み、



式中、R は式 C_nH_{2n+1} のアルキル基を意味し、n は 1 ~ 15 又は 1 ~ 6 の数字である、方法。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の方法において、前記混合物の前記均質化を、分散、せん断力の前記混合物への作用、攪拌、混練及び / 又は押出しによって達成する、方法。

【請求項 22】

請求項 20 又は 21 の何れか一項に記載の方法において、前記均質化又は押出し中、前記混合物を 90 ~ 250 、特に 130 ~ 220 の温度に加熱する、方法。

40

【請求項 23】

請求項 20 ~ 22 の何れか一項に記載の方法において、前記混合物の前記水分含有量を、前記総組成物に対して、3 重量 % 未満、より好適には 1 . 5 重量 % 未満、最も好適には 1 重量 % 未満に調節する、方法。

【請求項 24】

請求項 20 ~ 23 の何れか一項に記載の方法において、前記混合物の前記水分含有量を前記均質化中に調節する、方法。

【請求項 25】

請求項 20 ~ 24 の何れか一項に記載の方法において、前記混合物の前記水分含有量を

50

、前記混合物、特に、前記融解物の脱ガスによって調節する、及び／又は前記混合物の前記水分含有量を、前記均質化及び／又は押出し中に、前記混合物を乾燥させることによって調節する、方法。

【請求項 26】

請求項 20 ~ 25 の何れか一項に記載の方法において、ステップ (i) における前記混合物の製造を、2つのステップ、すなわち、最初の、

前記成分 a) 及び b) を含むポリマーブレンド A を得るステップであって、前記水分含有量が前記ポリマーブレンド A の総重量に対して約 5 重量%未満であるステップと、

続く、

前記ポリマーブレンド A と前記成分 c) 及び d) の混合物とを使用して、請求項 1 ~ 19 の何れか一項に記載のポリマー組成物を製造するステップと
で行なう、方法。

【請求項 27】

成形品、フィルム又は繊維を製造するための、請求項 1 ~ 19 の何れか一項に記載のポリマー組成物の使用。

【請求項 28】

請求項 1 ~ 19 の何れか一項に記載のポリマー組成物を含む成形品、フィルム又は繊維。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリマー組成物及びポリマー組成物の製造方法に関する。更に本発明は、本発明によるポリマー組成物の、フィルム、成形品又は繊維への使用、及び本発明によるポリマー組成物を含む物品に関する。

【背景技術】

【0002】

化石資源の保全、廃棄物処理、及びCO₂排出の削減のためには、化石原料源由来の一般に普及した従来のプラスチックを、再生可能な原料から少なくとも一部又は全体を得ることのできるプラスチックと置き換えることが望ましい。少なくとも一部又は全体が再生可能な原料由来のポリマーは、「バイオ」ポリマーとも称される。

【0003】

生分解性プラスチックは、必ずしも同時にバイオ由来であるということではない。従って、生分解可能な再生不能資源である化石からできたプラスチックがいくつかある。生分解性は原料ベースとは関係なく、材料の化学構造や、生物活性によって自然に発生する代謝の最終産物への転換能力のみに依存する。

【0004】

実際、デンプン及び芳香族脂肪族コポリエステル由来のポリマー組成物は、極めて優れた機械的特性を持つ生分解性ポリマー組成物としての価値が証明されている。

【0005】

完全な生分解性製品のブローフィルム押出し、フラットフィルム押出し及び射出成形に特に適した、このような可塑剤を含まないデンプン由来の熱可塑性ポリマー組成物の一つは、エメリッヒ(ドイツ)にある、BIOTEC GmbH & Co., KGより、「BIOPLAST(登録商標) GF 106/02」という商品名で入手可能である。

【0006】

デンプン及び芳香族脂肪族コポリエステル由来の、可塑剤を含まない熱可塑性ポリマーブレンドの製造及び特性は、例えば、特許文献1及び特許文献2に記載されている。

【0007】

生分解性ポリマー組成物の主な用途は、梱包及びケータリングの分野である。更に、農業及び園芸分野並びに薬剤及び医療分野における用途がある。生分解性ポリマー組成物は、特に、ゴミ袋、買い物袋、使い捨て食器(皿、コップ、平皿、カトラリー)、包装フィ

10

20

30

40

50

ルム、ボトル、果物及び野菜のトレイ（いわゆるトレイ）、包装補助材（バラ状緩衝材（ルースフィル））、マルチングフィルム、植木鉢などの製造に適している。

【 0 0 0 8 】

多くの適用分野（例えば堆肥可能なゴミ袋）に関して、できるだけ多くの再生可能な原料が含まれていることが望ましいが、全生分解性ポリマー組成物及びこれから製造されるフィルム製品は、例えば、これまで脂肪族芳香族コポリエステルなどの化石由来ポリマー材料から主に構成され、市場に出されてきた。許容できる機械的パラメータを保证するための、これらのポリマー組成物における再生可能な原料（例えばデンプン）の含有量は、一般に、50%を著しく下回っている。

【 0 0 0 9 】

既存のデンプン由来ポリマーブレンドにおいてデンプンの含有量が更に増えることは、経済上及び生態学上の理由により望ましいが、これは容易に可能なことではない、というのも、デンプン含有量の増加は、一般に、ポリマーの機械的特性の大幅な劣化につながるからである。

【 0 0 1 0 】

デンプン及びデンプン派生物以外には、ポリヒドロキシアルカノエート（PHA）も化石由来ポリマーの非常に有望なバイオ由来の置換材料である。PHAは、炭素やエネルギーの保存物質として多くの微生物によって生成され、顆粒状で細胞内に保存される、ヒドロキシ酸から自然発生する線状ポリエステルである。自然の、又は遺伝子組み換えが行なわれた細菌の菌株又は植物を使用する、バイオテクノロジー産業におけるPHA製造は、従来技術によって知られている。種々のPHA及びそれらの製造の説明は、非特許文献1に記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 1 】

【 特許文献 1 】 欧州特許第0 596 437号明細書

【 特許文献 2 】 欧州特許第02 203 511号明細書

【 非特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 非特許文献 1 】 「生分解性ポリマーハンドブック "Handbook of Biodegradable Polymers"」、 「ポリヒドロキシアルカノエート」の章、Rapra Technologies Limited出版、2005年、219～256頁

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

しかしながら、PHAの重大な欠点は、PHAから製造されたフィルムが比較的脆い、又は壊れやすく、この点において機械的特性がフィルムの保存中に更に低下することである。従って、より多くの量の、例えばPHB、PHBV及びPHBHなどの全バイオ由来PHAのフィルム調合への使用は、PHAポリマーのフィルム加工後の、その制御されないゆっくりとした後結晶化のため、未だに失敗している。後結晶化によって形成されるスフェライトはフィルム内でおそらく欠陥部位として作用し、このため、例えば、破断点伸び及び衝撃抵抗などの、重要な機械的フィルム特性が大きく損なわれる可能性がある。

【 0 0 1 4 】

例えば、窒化ホウ素（BN）、タルク（ $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$ ）及び石灰石（ $CaCO_3$ ）の粒子、シクロデキストリン、ポリビニルアルコール粒子、酸化テルビウム、サッカリン、チミン、ウラシル、オロチン酸又はシアヌル酸などの成核剤を、とりわけ射出成形用途の分野で使用する、PHA含有ポリマー組成物の機械的特性を向上させる種々の手法が従来技術より周知である。これらの周知の方法では共通してこのような成核剤を添加することにより、結晶核の形成及び結晶成長を加速させる。これによってPHA含有ポリマー組成物の処理後の冷却工程中、ほぼ完全な結晶化が迅速に発生し、これによって制御されない

10

20

30

40

50

後結晶化が確実に防止される。成核剤によって結晶化が多くの部位で同時に発生し、大きなスフェライトではなく、むしろ多くの小さな結晶子が形成されるという更なる効果がある。その界面に、突出した、巨視的に活性化された構造的 (macroscopically active structural) 弱点が形成され得るスフェライトとは対照的に、結晶密度が高いと、一般に、ポリマー組成物の機械的特性に悪影響は与えられない。

【0015】

しかしながら成核剤の使用による欠点は、コストや人件費が更にかかることである。更に、成核剤のPHA含有ポリマー組成物への使用は、これまで射出成形用途の分野において満足いく結果のみを出してきた。フィルム製造の重要な応用分野において、成核剤を添加しても、フィルムの保存中、後結晶化の遅れやそれに関連する機械的特性の脆化や劣化をほとんど防ぐことはできない。これは、より高温で著しくより速く行なわれる結晶化に対抗する射出成形と比較して、連続するフィルム製造では溶解物の冷却が大変迅速に行なわれるためである。

10

【0016】

PHA含有ポリマー組成物からのフィルム製造において、これまでで最も有望な方法は、PHAの量をできるだけ少なく抑え、機械的特性の優れた合成ポリマー成分を比較的多く (例えば、PHAで製造される量に対して80重量%よりも多く) 添加することである。このようなフィルムでは、満足いく機械的特性を確保するために、通常、全ポリマー組成物に対して、例えばデンプンなどのバイオ由来ポリマーの含有量を、全体として例えば30重量%未満に、できるだけ低く保つことも有益である。

20

【0017】

しかしながらこの手法では、ポリマー組成物内のバイオ由来カーボンの含有量をできる限り高く (例えば50%より高く) 保つという目的に合わせるのは、困難又は不可能である。一方で、一般的なポリマー組成物において、バイオ由来カーボンに寄与するのは、正確にはバイオテクノロジーによって製造されるPHA及びデンプンである。更に、ほとんどの合成ポリマー、特にその生分解性のためによく使用される脂肪族芳香族コポリエステルは、これまで化石原料のみから製造されてきた。従って、これらの含有量を増やすとバイオ由来カーボンのバランスを悪化させるだけである。

【0018】

上記に説明した先行技術に基づく本発明の目的は、組成物のバイオカーボンバランスにとって重要なPHAの含有量を有し、更にフィルムへの加工が可能で、僅かの、又は著しく遅れた後結晶化を呈する、デンプン由来の生分解性ポリマー組成物を提供することである。本発明の更なる目的は、デンプンやPHAなどのバイオ由来ポリマーを最大限に含む生分解性ポリマー組成物を、優れた機械的特性と共に提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0019】

この目的は、請求項1及び28に記載のポリマー組成物、請求項21に記載の方法、請求項29に記載の使用及び請求項30に記載の物品により、本発明に従って達成される。

【0020】

本発明の有利な実施形態は従属請求項に記載され、詳細を一般的な発明の概念として以下に説明する。

40

【0021】

本発明によるポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量に対して少なくとも下記の成分、すなわち、

a) 5 ~ 50重量%の破壊された (destructured) デンプン及び / 又はデンプン派生物と、

b) 20 ~ 70重量%の脂肪族芳香族コポリエステルと、

c) 10 ~ 50重量%のポリヒドロキシアルカノエートと、

d) 3 ~ 25重量%のポリ乳酸とを含む。

【0022】

50

本発明によるポリマー組成物の本質的な特徴は、比較的大量のバイオ由来ポリマーデンプン及び／又はデンプン派生物（５～５０重量％）並びにＰＨＡ（１０～５０重量％）と、３～２５重量％のポリ乳酸との組み合わせである。驚くべきことに、デンプン及びＰＨＡ含有ポリマー組成物の製造において、例えば例え少量であっても３、５又は７．５重量％のポリ乳酸が存在すると、材料の機械的特性、特に、２４時間保存後のその引張強さ、破断点伸び及び／又は落槓値が大幅に改善されることがわかった。大抵の場合、同様の混合物はすでに２４時間後、新しく調合した状態と比較して著しく変化した機械的プロファイル（硬化、脆化）を呈し、これは上述の様な制御できない後結晶化によるものである。

【００２３】

特定の科学理論に束縛されるものではないが、ＰＬＡを添加すると、ＰＨＡ含有ポリマー組成物で発生するゆっくりとした後結晶化に対抗するように思われる。１０～５０重量％のＰＨＡ含有量にかかわらず、本発明のポリマー組成物は、例えば２４時間の保存後であっても良好な機械的特性を保ち、実際、脆化を呈さない。ＰＬＡの添加による効果は驚くべきものである、というのも、線状の一部結晶性ポリマーとして、純粋なＰＬＡはそれ自体比較的脆いため、それがポリマー組成物の脆化に対抗するとは思われないからである。

【００２４】

好適な実施形態において、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量に対して少なくとも下記の成分、すなわち、

- a) ５～５０重量％の破壊されたデンプン及び／又はデンプン派生物と、
- b) ２０～７０重量％の脂肪族芳香族コポリエステルと、
- c) １０～５０重量％のポリヒドロキシアルカノエートと、
- d) ５～２５重量％のポリ乳酸とを含む。

【００２５】

本発明によるポリマー組成物は、優れた機械的特性によって特徴付けられる。よって、このポリマー組成物から製造されるフィルムは、好適にはＤＩＮ ５３４５５に従った５～６０Ｎ／ｍｍ^２、特に１０～４０Ｎ／ｍｍ^２の引張強さ、及び／又はＤＩＮ ５３４５５に従った１００～８００％、特に２００～６００％の破断点伸びを有する。

【００２６】

ＰＨＡの含有量が比較的高い、先行技術によって知られるポリマー組成物とは対照的に、本発明によるポリマー組成物から製造されるフィルムは、保存中であってもこれらの機械的特性をかなりの程度まで保つ。

【００２７】

従って、本発明の教示により、ＰＨＡの含有量が１０～５０重量％の、デンプン由来ポリマー組成物の製造が初めて可能となり、この場合、ポリマー組成物から製造されるフィルムは後結晶化を全く呈さない、又は僅かな、若しくは著しく遅れた後結晶化を呈する。

【００２８】

この効果を測定するために、フィルム製造後最初の２４時間にわたる機械的特性を以下に考察し、記載する。これらのデータはフィルム製造直後に試験したフィルム試料と、フィルム製造後２４時間経過して試験したものとの比較に基づくものである。ここでフィルム製造とは、フィルム製造工程の完了（フィルムを巻き付け／巻き取り、室温に冷却した後の時点）を意味する。ここで、「フィルム製造直後」とは、フィルム製造工程完了後３０分以内を意味する。

【００２９】

本発明によるフィルムのほんの僅かな後結晶化の効果は、当業者が２４時間保存した後、自分の手でこのようなフィルムに触り、それを引き離したり引き裂いたりすることによって直接観察することができる。本発明によるフィルムは、製造直後のフィルムの状態と比較して、更に柔らかくて弾性があり、脆化の兆候は全くみられない、又はほんの僅かしかみられない。これとは対照的に、ＰＨＡの含有量は同等に高いがＰＬＡを含まない、又はＰＬＡの含有量が３重量％未満である従来のフィルムは、２４時間保存した後、硬さと

10

20

30

40

50

脆性が感じられ、すぐに裂ける。

【0030】

「後結晶化がない、又は僅か」という特徴は、DSC（示差走査熱量測定）によって、質的だけでなく量的にも検出することができる。ポリマー試料に対して規定の加熱／冷却プログラムを行なった場合、エネルギー移動（ガラス転移、結晶化、融解など）に関連する相転移が、発熱（例えば結晶化）又は吸熱（例えば融解）ピークの形態で記録される。DSC測定でピークが現れる必要条件是、従って、測定中、すなわち温度プログラム中に相転移が生じることである。よって、加熱中に結晶化する非晶質試料は発熱ピークを生成する。しかしながら、測定前（例えば、試料の保存中）に試料の結晶化がすでに発生している場合、相転移のエネルギー移動はDSC測定開始前にすでに発生しており、対応するエネルギー移動やそれに関連するピークは、測定中生成されなくなる。

10

【0031】

従って、新鮮に加工されたPHA由来材料の結晶化ピークは、DSCにおいて、最初の加熱中（計測器に導入される試料はまだ大部分が非晶質であり、測定中に結晶化する）にほとんど検出することができる。一方で、数時間／数日以上保存された（そして保存中に後結晶化した）同じ組成物の材料は、もはやこのピークを示さない、又は緩やかな形態で示す。材料中の微結晶の存在は、DSC測定中に融解温度を達成した後の（吸熱）融解ピークの出現によって検出することができる。微結晶の融解（破壊）には、前に結晶化で放出されたエネルギー量が再度必要となるため、DSCダイアグラムでは吸熱融解ピークとして現れる。結晶化又は融解ピークの大きさ（面積）は、DSCダイアグラムを評価するために確立されたソフトウェアによって測定することができる。

20

【0032】

一実施形態によれば、本発明によるフィルムは、保存後の最初の24時間以内にほんの僅かな後結晶化を呈する。これは保存後24時間経って測定された結晶化ピークの大きさ（面積）が、フィルム製造直後に測定された結晶化ピークの大きさ（面積）と比較して、多くて60%、好適には多くて50%、特に好適には多くて40%又は30%減少したという事実によって示される。

【0033】

別の実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物は、ポリマー組成物から製造されるフィルムの結晶化度が製造後の最初の24時間で多くて20パーセントポイント、特に多くて15又は10パーセントポイント増加するという特徴も持つ。フィルム製造直後の結晶化度が例えば40%の場合、20パーセントポイントの増加とは、24時間後に測定された結晶化度が60%であることを意味している。“degree of crystallinity”, “degree of crystallization” 及び “crystallinity” という用語は、文献では同義語として使用され、一部が結晶構造である固形物質の結晶含有量を示している。

30

【0034】

上述の結晶化度は重量ベースであり、容量ベースではなく、技術的な融解熱（例えば、Adolf Franck著、“Kunststoff-Kompndium [Plastics Compendium]”、Vogel Buchverlag出版、第5版、3.2.4章、92、93頁、又はMenges等著、“Werkstoffkunde Kunststoffe [Materials Science Plastics]”、Hanser Verlag出版、第4版、8.2.4.2.章、263～265頁参照）の測定によって熱量的に測定される。

40

【0035】

後結晶化がない、又はほんの僅かしかないことは、本発明によるポリマー組成物においても微視的に観察される。実験では、本発明によるポリマー組成物が、特に、その後の（すなわち保存中に発生する）スフェルライトの形成をかなり大幅に防ぐ、又は大幅に遅らせる、若しくは低減させるという結果が出ている。

【0036】

スフェルライトは放射対称性の結晶凝集体であり、典型的には部分的に結晶化した熱可塑性プラスチックの超構造単位である。ポリマー内のスフェルライトの大きさ及び数はプラスチックの機械的特性に影響を与える。先行技術に記載されているPHA含有ポリマー

50

組成物の欠点は、それらの保存中、後結晶化によってスフェルライトが形成されることである。その結果、保存及びクライアントへの配達後のフィルムの機械的特性は、それらの製造直後、最初に測定された値と一致しないことがよくある。特に、引張強さ、破断点伸び及び落槍値の著しい低下が発生する。これはおそらくフィルム内の巨視的な活性欠陥部位（スフェルライトの界面又は境界）によるものである。

【 0 0 3 7 】

本発明の一実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物を含むフィルムは、製造後 2 4 時間保存された後であっても、偏光顕微鏡で観察すると、 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の面積に 5 未満のスフェルライトが見られる（対応する部分を平均で 1 0 回評価）。スフェルライトは結晶領域を構成し、よって複屈折であるため、これらは偏光顕微鏡によって検出することができる。画像は異なり、正確なポリマー組成物に依存する。スフェルライトは一般に円形の物体として認識される、及び / 又はその黒いバーが顕微鏡の偏光子及び検光子の偏光方向に並行に配向された、典型的なパターン（「マルタ十字」）によって認識される。

10

【 0 0 3 8 】

本発明によるポリマー組成物において、全くない、又はほんの僅か、若しくは大幅に遅れた後結晶化は、ポリマー組成物及び / 又はそれから製造されるフィルムの保存中、重要な機械的パラメータがほんの僅かしか低下しない、又は全く低下しない点において明らかでもある。

【 0 0 3 9 】

20

従って、実証実験では、本発明によるポリマー組成物から製造されるフィルムの、D I N E N I S O 5 2 7 に従って測定された引張強さやフィルム硬度が、フィルム製造後の最初の 2 4 時間の間、ほとんど安定し続けるという結果が出ている。ここで、ほとんど安定しているとは、特に、引張強さが多くて 2 0 %、好適には多くて 1 5 %、又は多くて 1 0 % 若しくは 5 % 増えるということである。好適には、D I N E N I S O 5 2 7 に従って測定された、本発明によるポリマー組成物から製造されるフィルムの引張強さは、フィルム製造後 1 4 日経っても依然としてほとんど安定している。

【 0 0 4 0 】

本発明によるポリマー組成物から製造されるフィルムの、A S T M D - 1 7 0 9 に従った耐衝撃性の測定値である落槍値は、フィルム製造後の最初の 2 4 時間にわたってほとんど安定したままである。ここで、ほとんど安定しているとは、特に、落槍値が多くて 2 0 %、好適には多くて 1 5 %、又は多くて 1 0 % 若しくは 5 % 減少することを意味する。好適には、A S T M D - 1 7 0 9 に従って測定された、本発明によるポリマー組成物から製造されるフィルムの落槍値は、フィルム製造後 1 4 日経ってもほとんど安定したままである。

30

【 0 0 4 1 】

更に、本発明によるポリマー組成物は、本発明によるポリマー組成物によって製造されるフィルムの、D I N 5 3 4 5 5 に従った弾性の測定値である破断点伸びが、フィルム製造後の最初の 2 4 時間にわたってほとんど安定したままであるという特徴を持つ。ここで、ほとんど安定しているとは、特に、破断点伸びが多くて 1 5 %、好適には多くて 1 0 % 又は多くて 5 % 減少するということである。好適には、本発明によるポリマー組成物から製造されるフィルムの、D I N 5 3 4 5 5 に従って測定された破断点伸びは、フィルム製造後 1 4 日経ってもほとんど安定したままである。

40

【 0 0 4 2 】

本発明によるポリマー組成物の顕著な特徴は、押出し方向（M D、機械方向）における良好な引き裂き抵抗値であり、これもフィルム製造後 2 4 時間の保存内に深刻に低下することはない。同様に高い P H A を含む、先行技術によって知られるポリマー組成物では、とりわけ押出し方向において引き裂き抵抗の急速な低下が見られる。押出し方向において望ましくない後結晶化が特に顕著となる、というのは、P H A などの線状ポリマーが押出し方向を向き、そしてこの方向に結晶化するため、その結果、押出し方向の引き裂き伝播

50

抵抗が横方向と比べて著しく悪化するからである。

【0043】

更なる実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物は、ポリマー組成物から製造されるフィルムの、D I N 53455に従った押出し方向(MD)の引き裂き抵抗が、フィルム製造後の最初の24時間にわたってほとんど安定したままであるという特徴を持つ。ここで、ほとんど安定しているとは、押出し方向(MD)の引き裂き抵抗が、多くて20%、好適には多くて15%又は多くて10%若しくは5%減少するということである。

【0044】

本発明の好適な実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物は、E N 13432に従った生分解性、特に、全生分解性である。

10

【0045】

本発明の更なる好適な実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物は熱可塑の特性を有している。ポリマー組成物は、好適には、熱可塑的に加工可能である。

【0046】

本発明によるポリマー組成物の製造に使用されるデンプン又はデンプン派生物は、好適には、じゃがいも、とうもろこし、タピオカ又は米から得られるものである。デンプン派生物は、本明細書で使用する場合、加工デンプン又は機能性デンプンを意味する。デンプン派生物として、好適には、その遊離OH基が少なくとも部分的に置換されたデンプンが使用される。例えば、エーテル基及び/又はエステル基で修飾されたデンプンは実行可能な選択肢である。適切なデンプン派生物の更なる例として、疎水化又は親水化デンプン、特に、例えば、ヒドロキシプロピルデンプン又はカルボキシメチルデンプンがある。

20

【0047】

好適には、本発明によるポリマー組成物に含まれる破壊されたデンプンは、天然のじゃがいもデンプン、タピオカデンプン、米デンプン及びコーンスターチから、ポリマー組成物の製造中、機械的変性及び/又は熱変性によって形成される。

【0048】

本発明によれば、ポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量に対して、10~50重量%の破壊されたデンプン及び/又はデンプン派生物を含む。本発明の好適な実施形態によれば、ポリマー組成物は、15~50重量%、好適には20~50重量%、より好適には20~45重量%、更に好適には25~45重量%、最も好適には25~40重量%の破壊されたデンプン及び/又はデンプン派生物を各々、ポリマー組成物の総重量に対して含む。本明細書において「デンプン及び/又はデンプン派生物」と記載される場合、種々のデンプン及び/又は種々のデンプン派生物の混合物もそれに含まれる。

30

【0049】

本発明によるポリマー組成物において、デンプン又はデンプン派生物は破壊された形態で存在する。ここで、破壊されたとは、天然デンプンの粒状の結晶構造の全てが破壊された、又は少なくとも大幅に破壊されたことを意味する。これは、例えば、走査型電子顕微鏡でブレンドの断面を観察することによって簡単に確認することができる。あるいは、ポリマー組成物のデンプン相を隔離して、偏光顕微鏡によって結晶成分が存在するか否かを調べることができる。

40

【0050】

本発明の意味において、破壊されたデンプンは、天然デンプンが充填材としてのみ使用され、それによってデンプンの粒状構造が少なくとも部分的に残る場合と区別しなければならない。

【0051】

破壊されたデンプンは、有利には、本発明によるポリマー組成物に、(任意選択で予め製作された)可塑剤含有熱可塑性デンプン(TPS)の形態で存在し得る。しかしながら、本発明によるポリマー組成物における破壊されたデンプンは、好適には、できる限り可塑剤を含まない。

【0052】

50

カーボン含有可塑剤を添加しなくても破壊されたデンプンを得ることができるようにするには、天然デンプンを、好適には、少なくとも1つの疎水性ポリマー及び十分な水分と共に、高いせん断力と温度の作用の下で均質化する。水は、好適には、均質化中又はその終わりに、乾燥によって再度除去する。芳香族脂肪族コポリエステルを有するポリマーブレンドにおける、このような可塑剤を含まない破壊されたデンプンの製造は、例えば特許文献1及び特許文献2に記載されている。

【0053】

好適な実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物は、5重量%未満、より好適には2.5重量%未満、そして最も好適には1重量%未満又は0.5重量%未満のカーボン含有可塑剤を含む。一実施形態によれば、これらのカーボン含有可塑剤には、グリセリン及び/又はソルビトールがある。カーボン含有可塑剤の更なる例には、アラビノース、リコース、キシロース、グルコース、フルクトース、マンノース、アロース、アルトロース、ガラクトース、グロース、イドース、イノシトール、ソルボース、タロース及びモノエトキシレート、そのモノプロポキシレート及びモノアセタート派生物、並びにエチレン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、エチレントリグリコール、プロピレントリグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-、1,5-ヘキサジオール、1,2,6-、1,3,5-ヘキサントリオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトール及びアセテート、そのエトキシレート及びプロポキシレート派生物がある。

【0054】

更に、本発明によるポリマー組成物は、好適には、10重量%未満の低分子量物質を含み、よって本質的に可塑剤を含まない。本発明の意味において、低分子量物質は、500g/mol未満、特に250g/mol未満の分子量を持つ物質であると理解されよう。低分子量物質は、本発明の意味において、特に、水、グリセリン、ソルビトール及び/又はその混合物である。

【0055】

本発明の好適な実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物は、全組成物に対して、7重量%未満、特に5重量%未満、好適には3重量%又は1.5重量%未満の低分子量物質を含む。

【0056】

本発明によるポリマー組成物は、20~70重量%、好適には20~65重量%、より好適には20~60重量%、特に好適には30~58重量%、更により好適には30~55重量%、最も好適には30~50重量%の脂肪族芳香族コポリエステルを各々、ポリマー組成物の総重量に対して含む。本明細書で「脂肪族芳香族コポリエステル」と記載する場合、種々の脂肪族芳香族コポリエステルの混合物もそれに含まれる。

【0057】

本発明によるポリマー組成物に関して、EN 13432に従った、生分解性の、及び/又は0未満、特に4未満、より好適には10未満、更に好適には20未満、そして最も好適には30未満のガラス転移温度(T_g)を持つ脂肪族芳香族コポリエステルは、特に利用可能である。更に、本発明によるポリマー組成物に含まれる脂肪族芳香族コポリエステルは、好適には熱可塑性である。

【0058】

本発明の特に好適な実施形態によれば、少なくともアジピン酸及び/又はセバシン酸由来の統計的コポリエステルが脂肪族芳香族コポリエステルとして使用される。より好適には、それは、1,4-ブタンジオール、アジピン酸又はセバシン酸、及びテレフタル酸又はテレフタル酸派生物(例えばテレフタル酸ジメチルDMT)由来のコポリエステル又は統計的コポリエステルである。これは25~-40、特に30~-35のガラス転移温度(T_g)及び/又は100~120、特に105~115の融解範囲を有し

得る。

【 0 0 5 9 】

本発明の更なる実施形態によれば、脂肪族芳香族コポリエステルは本質的には化石原料から製造され、ASTM 6866に従ったバイオ由来カーボンを5%未満含有する。

【 0 0 6 0 】

本発明によるポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量に対して、10～50重量%のポリヒドロキシアルカノエートを含む。好適な実施形態によれば、ポリマー組成物は、15～45重量%、より好適には15～40重量%、より好適には15～35重量%、更に好適には15～30重量%のポリヒドロキシアルカノエートを各々、ポリマー組成物の総重量に対して含む。本明細書で「ポリヒドロキシアルカノエート」と記載する場合、種々のポリヒドロキシアルカノエートの混合物もそれに含まれる。

10

【 0 0 6 1 】

本発明によるポリマー組成物の特別な態様では、ポリマー組成物はポリヒドロキシアルカノエートを10重量%以上、特に12.5重量%以上、好適には15、18、19又は20重量%以上の量で、例えばフィルムなどのポリマー組成物から生成される物品が保存中に著しく後結晶化又は脆化することなく、含み得る。

【 0 0 6 2 】

本発明の教示によれば、機械的パラメータが深刻に低下することなく、最初に大量のポリヒドロキシアルカノエートをデンプン由来のポリマー組成物に導入することができる。その結果、本発明によるポリマー組成物がASTM 6866に従ったバイオ由来カーボンを少なくとも50%含み、それでもなお満足いく機械的特性を有する限り、ポリヒドロキシアルカノエート及び破壊されたデンプン及び/又はデンプン派生物の含有量を増やせる可能性がある。

20

【 0 0 6 3 】

本発明によるポリマー組成物のバイオ由来カーボンバランスの有益な量は、存在する脂肪族芳香族コポリエステル（これは通常化石由来）の量又はそれらの総量に対する、ポリヒドロキシアルカノエート（これは原則としてバイオ由来）の量の比率である。本発明の特に好適な実施形態によれば、ポリマー組成物に含まれる成分c) [ポリヒドロキシアルカノエート]の量は、成分b) 及びc) [脂肪族芳香族コポリエステル及びポリヒドロキシアルカノエートの総量]に対して少なくとも20重量%である。

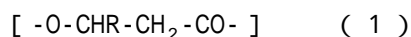
30

【 0 0 6 4 】

本明細書においてポリヒドロキシアルカノエートと記載する場合、これは少なくとも4炭素原子の鎖長を有するモノマーを含むポリヒドロキシ脂肪酸を意味する。従って、ポリ乳酸は、例えば、本発明の意味においてポリヒドロキシアルカノエートではなく、ポリ3-ヒドロキシ酪酸[PHB]又はポリ4-ヒドロキシ酪酸[P4HB]である。

【 0 0 6 5 】

本発明によれば、式(1)の繰り返しモノマー単位を有するポリヒドロキシアルカノエートは、好適には、ポリヒドロキシアルカノエートとして使用される。



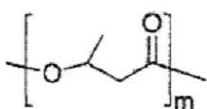
式中、Rは式 C_nH_{2n+1} のアルキル基であり、nは1～15、好適には1～6の数である。

40

【 0 0 6 6 】

最適な結果は、ポリヒドロキシアルカノエートが、ポリ3-ヒドロキシ酪酸(PHB)）、

【化1】

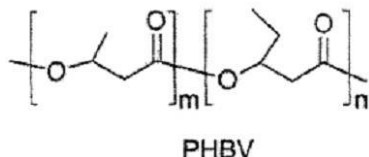


PHB

ポリ(3-ヒドロキシブチレート co 3-ヒドロキシバリレート)(PHBV)、

50

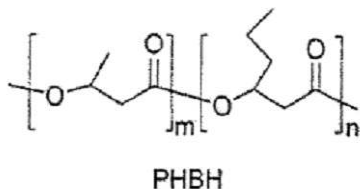
【化 2】



及び

ポリ(3-ヒドロキシブチレート co 3-ヒドロキシヘキサノエート)(PHBH)

【化 3】



並びにこれらの混合物から選択される場合に得られる。

【0067】

特に良好な結果は、上述の構造化学式において $m:n$ の比率が $95:5 \sim 85:15$ 、特に好適には $90:10 \sim 88:12$ の場合に得られる。特に好適な実施形態によれば、ポリヒドロキシアルカノエートは PHBH を含む、又は PHBH よりなる。実証実験では、PHBH の総量に対して 3-ヒドロキシヘキサノエートのモル含有量がそれぞれ $5 \sim 15 \text{ mol. \%}$ 、特に好適には $7 \sim 13 \text{ mol. \%}$ 又は $10 \sim 13 \text{ mol. \%}$ である PHBH が大変良好な結果をもたらすことが証明されている。

【0068】

実際の使用に特に適する結果は、ポリカプロラクトンと 1 つの更なるポリヒドロキシアルカノエート、特に PHBH との混合物がポリヒドロキシアルカノエートとして使用される場合に得ることができる。実験では、ポリヒドロキシアルカノエートの総重量に対して $10 \sim 20$ 重量%、好適には $12 \sim 18$ 重量% をそれぞれ含む、種々のポリヒドロキシアルカノエートの混合物が大変良好な結果をもたらすことが証明されている。

【0069】

好適な実施形態によれば、ポリヒドロキシアルカノエートはバイオ由来である、及び/又はバイオテクノロジーによって製造されたものである。

【0070】

ポリヒドロキシアルカノエートは、本発明の意味において、特に $70,000 \sim 1,000,000$ 、好適には $100,000 \sim 1,000,000$ 又は $300,000 \sim 600,000$ の分子量 M_w 、及び/又は $100 \sim 190$ の融解点を有する。

【0071】

本発明によるポリマー組成物は、ポリマー組成物の総重量に対して $3 \sim 25$ 重量% のポリ乳酸を含む。好適な実施形態によれば、ポリマー組成物は、 $5 \sim 25$ 重量%、特に $5 \sim 20$ 重量%、好適には $5 \sim 15$ 重量%、更に好適には $5 \sim 12$ 重量% のポリ乳酸を各々、ポリマー組成物の総重量に対して含む。

【0072】

本発明による、実際の用途に特に有用な結果は、ポリ乳酸の量を、ポリマー組成物に含まれる a) [デンプン及び/又はデンプン派生物] 及び d) [ポリ乳酸] の成分の総量が、ポリマー組成物の総重量に対して共に 30 重量% となるように選択することによって得られる。

【0073】

更に、本発明によるポリマー組成物は、更なる成分としてエポキシ基含有ポリマーを含み得、これは好適にはエポキシ基含有共重合体である。エポキシ基含有ポリマー又はエポ

10

20

30

40

50

キシ基含有共重合体として、特に 1,000 ~ 25,000、特に 3,000 ~ 10,000 の分子量 M_w を有するものが利用可能である。

【0074】

好適には、エポキシ基含有ポリマーは、(メタ)クリル酸グリシジル含有ポリマーである。適切な(メタ)クリル酸グリシジル含有ポリマーは、例えば、(a)スチレン及び/又はエチレン及び/又はメタクリル酸メチル及び/又はアクリル酸メチルと、(b)(メタ)クリル酸グリシジルとの共重合体である。(メタ)クリル酸グリシジル含有ポリマーとして特に適するものは、スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、エチレン、アクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル及びエチレン、メタクリル酸グリシジルからなる群より選択される共重合体である。(メタ)クリル酸グリシジルは、好適には、(メタ)クリル酸グリシジル含有ポリマーの総組成に対して、1 ~ 60重量%、特に5 ~ 55重量%、より好適には45 ~ 52重量%の量で含まれる。

10

【0075】

エポキシ基含有ポリマーとしては、スチレン、エチレン、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル由来のエポキシ基含有共重合体もある。

【0076】

混合物は、好適には、総組成に対して、0.01 ~ 5重量%、特に0.05 ~ 3重量%、更に好適には0.1 ~ 2重量%のエポキシ基含有ポリマーを含む。

【0077】

本発明によるポリマー組成物は、更なる成分として更にポリマーを含み得、これは好適には、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、キチン、キトサン、セルロース、セルロース派生物、ポリエステル、メタクリル酸ポリジメチルアミノエチル及びその混合物からなる群より選択されるポリマーである。ここで、特に、1,000 ~ 80,000、好適には2,000 ~ 50,000、より好適には3,000 ~ 30,000の分子量を持つポリマーが可能である。混合物は、総組成に対し、好適には、0.1 ~ 5重量%、特に0.05 ~ 3重量%、更に好適には0.1 ~ 2重量%のこれらのポリマーを含む。

20

【0078】

多くの使用目的のため、ポリマー組成物がASTM 6866に従ったバイオ由来カーボンを少なくとも50%含有するのであれば有利である。

30

【0079】

本発明の教示によれば、最初に大量のポリヒドロキシアルカノエート及びデンプン及び/又はデンプン派生物を、機械的特性に悪影響を与えることなく、ポリマー組成物に使用することができる。従って、本発明によれば、ポリマー組成物に含まれる脂肪族芳香族コポリエステルは、基本的には化石原料から製造される、又はASTM 6866に従い、バイオ由来カーボンを5%未満含み、特に含まない場合であっても、ASTM 6866に従い、最低50%のバイオ由来カーボンの含有量を維持することができる。

【0080】

好適な実施形態によれば、本発明によるポリマー組成物に含まれる、ASTM 6866に従った、少なくとも90重量%、好適には少なくとも95重量%又は少なくとも98重量%のバイオ由来カーボンは、成分a)[デンプン及び/又はデンプン派生物]及び/又はc)[ポリヒドロキシアルカノエート]から派生したものである。

40

【0081】

本発明によるポリマー組成物は、主要成分であるデンプン及び/又はデンプン派生物、脂肪族芳香族コポリエステル、ポリヒドロキシアルカノエート及びポリ乳酸に加え、更なる成分、特に更なるポリマー及び/又は例えば、加工助剤、可塑剤、安定剤、難燃剤、ブロッキング防止剤及び/又は充填材などの通常の添加剤を含み得る。

【0082】

ブロッキング防止剤として、ケイ酸、タルク及び/又は炭酸カルシウムは好適なオプションである。ポリマー組成物は、好適には、1重量%未満のブロッキング防止剤を含む。

50

好適な実施形態において、ブロッキング防止剤は微粒子粉末として使用される。ブロッキング防止剤粒子は、特に好適には、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満、特に $70\text{ }\mu\text{m}$ 未満、より好適には $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満、更に好適には $30\text{ }\mu\text{m}$ 未満、最も好適には $15\text{ }\mu\text{m}$ 未満の大きさである。

【0083】

本発明の教示によれば、ジェネリックタイプのPHA含有ポリマー組成物では、先行技術に指定される成核剤を添加しなくても、保存中重要な機械的特性が損なわれるのを防ぐことができる。本発明の一実施形態によれば、ポリマー組成物は、例えば、窒化ホウ素(BN)、タルク($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$)及び石灰石(CaCO_3)粒子、シクロデキストリン、ポリビニルアルコール粒子、酸化テルピウム、サッカリン、チミン、ウラシル、オロチン酸及び/又はシアヌル酸などの成核剤をほんの少量(例えば総組成に対して10重量%未満又は3重量%未満)含む、又は全く含まない。本発明の更なる実施形態によれば、ポリマー組成物は総組成に対して10重量%の CaCO_3 及び/又は3重量%未満のタルクを含む。好適には、 CaCO_3 及び/又はタルクは、本発明によるポリマー組成物に、総組成物に対してそれぞれ3重量%未満、又は最も好適には1重量%未満の量で、又は多くてもほんの僅かの量で含まれる。

10

【0084】

本発明は、上述のポリマー組成物を得ることのできる方法を更に提供する。

【0085】

基本的に、本発明による方法は下記のステップ、すなわち

i) 混合物を製造するステップであって、この混合物の総重量に対して、少なくとも下記の成分、すなわち、

20

- a) 5～50重量%の破壊されたデンプン及び/又はデンプン派生物と、
- b) 20～70重量%の脂肪族芳香族コポリエステルと、
- c) 10～50重量%のポリヒドロキシアルカノエートと、
- d) 3～25重量%のポリ乳酸と

を含むステップと、

ii) 熱及び/又は機械エネルギーを与えて混合物を均質化するステップと、

iii) 最終生成物が混合物の総組成に対して5重量%未満の水分含有量を有するように、混合物の水分含有量を調節するステップとを含み、

個々のステップは同時に、又は連続して行なうことができ、また、任意の順番又は頻度で行なうことができる。

30

【0086】

好適な実施形態において、本発明による方法は下記のステップ、すなわち

i) 混合物を製造するステップであって、この混合物の総重量に対して、少なくとも下記の成分、すなわち、

- a) 5～50重量%の破壊されたデンプン及び/又はデンプン派生物と、
- b) 20～70重量%の脂肪族芳香族コポリエステルと、
- c) 10～50重量%のポリヒドロキシアルカノエートと、
- d) 5～25重量%のポリ乳酸と

を含むステップと、

40

ii) 熱及び/又は機械エネルギーを与えて混合物を均質化するステップと、

iii) 最終生成物が混合物の総組成に対して5重量%の水分含有量を有するように、混合物の水分含有量を調節するステップとを含み、

個々のステップは同時に、又は連続して行なうことができ、また、任意の順番又は頻度で行なうことができる。

【0087】

これらの工程のステップは、好適には、上述の順番で行なう。

【0088】

本発明による組成物の成分の混合物の製造は、1つのステップ又はいくつかのステップによって達成することができる。特に良好な結果は、実際には、ステップ(i)における

50

混合物の製造が2つのステップ、すなわち、最初の

a) [破壊されたデンプン及び/又はデンプン派生物]及びb) [脂肪族芳香族コポリエステル]の成分を含むポリマーブレンドAを得るステップであって、その水分含有量はポリマーブレンドAの総重量に対して約5重量%未満、好適には約1重量%未満であるステップと、続く

ポリマーブレンドAと、成分c) [ポリヒドロキシアルカノエート]及びd) [ポリ乳酸]との混合物を使用して、上述のポリマー組成物を製造するステップとで行なわれる場合に得られる。

【0089】

好適には、ポリマーブレンドAは押出し機で製造し、次のステップで顆粒として使用する。例えば、エメリッヒ(ドイツ)のBIOTEC GmbH & Co., KGより、「BIOPLAST(登録商標) GF 106/02」という商品名で入手可能な、完成品である市販のポリマーブレンドを、ポリマーブレンドAとして使用してもよい。

【0090】

本発明によれば、ポリマー組成物の水分含有量をできるだけ低く保つことは好適である。好適には、総組成に対して、混合物の水分含有量を3重量%未満、より好適には1.5重量%未満、最も好適には1重量%未満に調節する。

【0091】

本明細書で述べる水分含有量は、押出し機から出てくる材料に関するものである。水分含有量を測定するために、融解押出成形物の試料を、ノズル出口で押出し機から出てきたところをシール可能な容器に採集し、これを密閉する。ここで注意することは、容器を押出成形物でできる限り完全に充填し、容器に含まれる空気をできるだけ少なくすることである。シールされた容器を冷却した後、それを開き、試料を取り出し、カールフィッシャー滴定によって水分含有量を測定する。

【0092】

好適には、水分含有量の調節は、均質化中の乾燥によって達成する。乾燥工程は、例えば、好都合な方法で、均質化及び/又は押出し中に水蒸気を抜き出し、混合物又は溶解物を脱ガスすることによって達成することができる。

【0093】

本発明による方法では、混合物を均質化する。均質化はプラスチック技術分野に従事する当業者に周知の任意の方法で行なうことができる。混合物の均質化は、好適には、分散、攪拌、混練及び/又は押出しによって達成する。本発明の好適な実施形態によれば、均質化中、混合物にせん断力を作用させる。本発明によるポリマー材料の製造の有用な類似方法である、デンプン含有熱可塑性ポリマーの適切な製造工程は、例えば、特許文献1及び特許文献2に記載されている。

【0094】

本発明の好適な実施形態によれば、混合物は(例えば押出し機内での)均質化中、好適には90~250、特に130~220に加熱される。

【0095】

本発明によるポリマー組成物は非常に多種にわたる目的に適している。特にこれらの組成物は、成形品、フィルム又は繊維の製造に適している。後結晶化がない、又はほんの僅かであるため、本発明によるポリマー組成物は特にフィルム製造に適している。更に本発明は本発明によるポリマー組成物から製造される成形品、フィルム及び繊維にも関する。

【0096】

本発明によるフィルムはブロー、フラット又はキャストフィルムであり得る。本発明によるブローフィルムの好適なフィルム厚さは12~100µm、本発明によるフラットフィルムは150~500µm、本発明によるキャストフィルムは10~500µmである。

【0097】

本発明の原理を、1つの図(図1)を参照して、以下に詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 8 】

【図 1】融解エンタルピーの増加の比較を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 9 9 】

図 1 は、異なる時間が経過した後の、調合法 E 及び F のフィルムにおける D S C ダイアグラムの溶解ピークから測定された、融解エンタルピーの増加を比較したものである。比較例及び実施例には以下の材料、すなわち、ポリ乳酸、P L A (INGE O 2003D、NATUREWORKS) ; ポリ (ブチレンアジペート c o テレフタート)、P B A T (ECOFLEX F Blend C 1201, BASF) ; ポリ (ヒドロキシブチレート c o ヘキサノエート)、P H B H (AONILEX X 151 A, KANEKA) ; ポリ (ヒドロキシブチレート c o バリレート)、P H B V (ENMAT Y 1000 P, TIANAN) ; 天然のじゃがいもデンプン (EMSLANDSTARKE) ; エポキシ基含有共重合体、P M G M A (JONCRYL ADR 4370 S, BASF) を使用した。

【 0 1 0 0 】

実施例 1 (比較例) :

以下の調合法 A 及び B を、Werner & Pfleiderer (COPERION) Z S K 4 0 タイプ、スクリュー直径 4 0 m m、L / D = 4 2 のツインスクリュー押出し機 (共回転) を用いて調合した (質量 % で量を測定) 。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

調合法

| | A | B |
|------|------|------|
| PBAT | 41.5 | 41.5 |
| PHBH | 29.0 | 14.5 |
| デンプン | 29.5 | 29.5 |
| PHBV | - | 14.5 |

【 0 1 0 2 】

この間、下記の調合パラメータを維持した :

【 0 1 0 3 】

【表 2】

温度プロファイル Z S K 4 0

| ゾーン 1 | ゾーン 2 | ゾーン 3 | ゾーン 4 | ゾーン 5 | ゾーン 6 | ゾーン 7 | ゾーン 8 | ノズル |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 25°C | 150°C | 150°C | 140°C | 130°C | 130°C | 130°C | 130°C | 130°C |

【 0 1 0 4 】

ノズル出口の融解温度 : 127°C (A) , 131°C (B)
 回転数 : 120 rpm (A) , 160 rpm (B)
 スループット : 40 kg/hr
 脱ガス : 活性 (真空、ゾーン 7)

【 0 1 0 5 】

顆粒 A 及び B は、COLLIN 30 (DR. COLLIN) タイプ、スクリュー直径 3 0 m m、L / D = 3 3 のシングルスクリュー押出し機で融解し、更にブローフィルムに加工した。

【 0 1 0 6 】

このために、下記の工程パラメータを設定した：

【 0 1 0 7 】

【表 3】

温度プロファイル COLLIN 30

| ゾーン 1 | ゾーン 2 | ゾーン 3 | ゾーン 4 | ノズル |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 165°C | 170°C | 170°C | 170°C | 170°C |

【 0 1 0 8 】

回転数： 52 rpm (A) , 51 rpm (B)
 環状ノズル： $\varnothing = 80 \text{ mm}$
 環状間隙： 1.05 mm
 ノズル出口の融解温度： 157°C (A) , 152°C (B)
 ブローアップ率： 2.5
 フィルムチューブ折径： 310 mm
 フィルム厚さ： 22 μm

10

【 0 1 0 9 】

室温及び周囲雰囲気中で 2 4 時間保存した後、フィルムの機械的特性を下記の様に測定した。

20

【 0 1 1 0 】

【表 4】

2 4 時間後のフィルムの機械的特性

| フィルム | 規定落槍 [g/ μm] ASTM D 1709 | 引張強さ [MPa] EN ISO 527 | | 破断点伸び [%] EN ISO 527 | | 引き裂き抵抗 [N/mm] EN ISO 6383 | | 貫入抵抗 EN 14477 | |
|------|---|-----------------------------|------|----------------------------|-----|---------------------------------|-----|----------------------|----------------|
| | | MD | TD | MD | TD | MD | TD | ϵ_B [mm] | W_B [J/m] |
| | | | | | | | | | |
| A | 5.8 | 24.9 | 24.2 | 460 | 504 | 68 | 144 | 2.6 | 78.7 |
| B | 6.7 | 27.1 | 24.6 | 426 | 481 | 57 | 136 | 2.5 | 80.1 |

30

【 0 1 1 1 】

製造直後と 2 4 時間保存した後のフィルムの機械的特性の比較によって表されるように、フィルム A 及び B において、硬化及び脆化の形態でかなりの後結晶化効果が生じた。

【 0 1 1 2 】

実施例 1 (表 4 参照) の結果で特に目立つのは、調合法 A 及び B の両方に関して、耐衝撃性 (規定落槍) 及び引き裂き抵抗が、機械方向 (MD) の方が横断方向 (TD) よりも低いことである。この結果は、線状 PHBH ポリマーストランドの大きな配向性が、フィルムブロー中の後結晶化をもたらすことを示している。好適に化学的に均質なポリマー構造で選択的に発生すると言われている、(望ましくない) 後結晶化は完全に防げなくとも、ポリマー混合物 (PHBV / PHBH、50 / 50、調合法 B) においては大幅に遅らせることができると考えられてきた。しかしながらそうではなかった。更なるポリマー成分として PHBV を混合することは、後結晶化並びにこれによって引き起こされるフィルムの脆化及び脆弱化を効果的に遅らせることはできなかった。

40

【 0 1 1 3 】

実施例 2：

下記の調合法 C を Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 40 タイプ、スクリー直径 40 mm、 $L / D = 42$ のツインスクリー押出し機 (共回転) を用いて調合した (質量 % で量を測定)。

50

【 0 1 1 4 】

【表 5】

調合法

| | C |
|---------|------|
| P B A T | 41.5 |
| P H B H | 21.5 |
| デンプン | 29.5 |
| P L A | 7.5 |

10

【 0 1 1 5 】

この間、下記の調合パラメータを維持した：

【 0 1 1 6 】

【表 6】

温度プロファイル ZSK 40

| ゾーン 1 | ゾーン 2 | ゾーン 3 | ゾーン 4 | ゾーン 5 | ゾーン 6 | ゾーン 7 | ゾーン 8 | ノズル |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|
| 25°C | 150°C | 150°C | 140°C | 130°C | 130°C | 130°C | 130°C | 130°C |

20

【 0 1 1 7 】

ノズル出口の融解温度： 133°C
 回転数： 140 rpm
 スループット： 40 kg/hr
 脱ガス： 活性（真空、ゾーン7）
 水分含有量： > 1 重量%
 （押出し機から出てきた後に測定）

【 0 1 1 8 】

先の実施例 1 の顆粒 A 及び B と同様に、顆粒 C を COLLIN 30 (DR. COLLIN) 型、スクリー
 ー直径 30 mm、L / D = 33 のシングルスクリー押出し機で融解し、更にブローフィ
 ルムに加工した。

30

【 0 1 1 9 】

このために、下記の工程パラメータを設定した：

【 0 1 2 0 】

【表 7】

温度プロファイル COLLIN 30

| ゾーン 1 | ゾーン 2 | ゾーン 3 | ゾーン 4 | ノズル |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 165°C | 170°C | 170°C | 170°C | 170°C |

40

【 0 1 2 1 】

回転数： 53 rpm
 環状ノズル： $\varnothing = 80 \text{ mm}$
 環状間隙： 1.05 mm
 ノズル出口の融解温度： 157°C
 ブローアップ率： 2.5
 フィルムチューブ折径： 310 mm
 フィルム厚さ： 22 μm

10

【 0 1 2 2 】

室温及び周囲雰囲気で 2 4 時間保存した後、フィルムの機械的特性を下記の様に測定した。

【 0 1 2 3 】

【表 8】

2 4 時間後のフィルムの機械的特性

| フィルム | 規定落槍 [g/ μm] ASTM D 1709 | 引張強さ [MPa] EN ISO 527 | | 破断点伸び [%] EN ISO 527 | | 引き裂き抵抗 [N/mm] EN ISO 6383 | | 貫入抵抗 EN 14477 | |
|------|---|-----------------------------|------|----------------------------|-----|---------------------------------|-----|----------------------|----------------|
| | | MD | TD | MD | TD | MD | TD | ϵ_B [mm] | W_B [J/m] |
| C | 8.4 | 20.6 | 19.9 | 545 | 599 | 130 | 147 | 2.2 | 77.0 |

20

【 0 1 2 4 】

表 8 にまとめた結果は、比較例 1 の調合法 A 及び B と比較して、押出し方向 (MD) において、耐衝撃性 (規定落槍) 及び引き裂き伝播抵抗の値が著しく増加したことを示している。少量の PLA をデンプン由来ポリマー組成物に添加すると、PHBH 含有ブレンドの機械安定性がすぐに大幅に増加することは明らかである。これは驚くべきことである、というのも純粋な PLA は、高い引張強さ、比較的低い貫入抵抗及び引き裂き伝播抵抗を有する、比較的脆弱な材料として知られているからである。例え少ない割合の PLA であっても、加工後に PHA の結晶化を大幅に遅らせる、又は抑制することができるのは明らかである。

30

【 0 1 2 5 】

実施例 3 (2 ステップ方法) :

下記のポリマーブレンド A を、Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 70 タイプ、スクリー直径 70 mm、L / D = 36 のツインスクリー押出し機 (共回転) を用いて調合した (質量 % で量を測定)。

【 0 1 2 6 】

【表 9】

調合法

| | |
|------|------------|
| | ポリマーブレンド A |
| PBAT | 57.4 |
| デンプン | 42.6 |

40

【 0 1 2 7 】

この間、下記の調合パラメータを維持した：

【 0 1 2 8 】

【表 10】

温度プロファイル ZSK 70

| ゾーン 1 | ゾーン 2 | ゾーン 3 | ゾーン 4 | ゾーン 5 | ゾーン 6 | ゾーン 7 | ゾーン 8 | ゾーン 9 | ゾーン 10 | ゾーン 11 | ノズル |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-------|
| 25°C | 190°C | 190°C | 190°C | 170°C | 170°C | 170°C | 170°C | 155°C | 100°C | 150°C | 140°C |

【0129】

ノズル出口の融解温度： 163°C
 回転数： 205 rpm
 スループット： 400 kg/hr
 脱ガス： 活性（真空、ゾーン9）
 水分含有量： < 1 重量%
 （押出し機から出てきた後に測定）

10

【0130】

次に下記の調合法 D（質量%で量を測定）を、Werner & Pfleiderer (COPERION) ZSK 70 タイプ、スクリュー直径 70 mm、L / D = 3.6 のツインスクリュー押出し機（共回転）を使用して、ポリマーブレンド A の顆粒と調合した。

【0131】

20

【表 11】

調合

| | D |
|------------|------|
| ポリマーブレンド A | 70.7 |
| PHBH | 21.8 |
| PLA | 6.6 |
| PMGMA | 0.9 |

【0132】

30

この間、下記の調合パラメータを維持した：

【0133】

【表 12】

温度プロファイル ZSK 70

| ゾーン 1 | ゾーン 2 | ゾーン 3 | ゾーン 4 | ゾーン 5 | ゾーン 6 | ゾーン 7 | ゾーン 8 | ゾーン 9 | ゾーン 10 | ノズル |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-------|
| 25°C | 160°C | 160°C | 130°C | 130°C | 120°C | 140°C | 170°C | 140°C | 140°C | 150°C |

【0134】

40

ノズル出口の融解温度： 138°C
 回転数： 180 rpm
 スループット： 300 kg/hr
 脱ガス： 活性（真空、ゾーン8）
 水分含有量： < 1 重量%
 （押出し機から出てきた後に測定）

【0135】

先の実施例 1 の顆粒 A、B 及び C と同様に、顆粒 D を COLLIN 30 (DR. COLLIN) 型、スクリュー直径 30 mm、L / D = 3.3 のシングルスクリュー押出し機で融解し、更にブロー

50

フィルムに加工した。

【 0 1 3 6 】

このために、下記の調合パラメータを維持した：

【 0 1 3 7 】

【表 1 3】

温度プロファイル COLLIN 30

| ゾーン1 | ゾーン2 | ゾーン3 | ゾーン4 | ノズル |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 165°C | 170°C | 170°C | 170°C | 170°C |

10

【 0 1 3 8 】

回転数： 53 rpm
 環状ノズル： $\varnothing = 80 \text{ mm}$
 環状間隙： 1.05 mm
 ノズル出口の融解温度： 157°C
 ブローアップ率： 2.5
 フィルムチューブ折径： 310 mm
 フィルム厚さ： 22 μm

20

【 0 1 3 9 】

室温及び周囲雰囲気において 2 4 時間保存した後、フィルムの機械的特性を下記の様に測定した。

【 0 1 4 0 】

【表 1 4】

： 2 4 時間後のフィルムの機械的特性

| フィルム | 規格落槍 [g/ μm] ASTM D 1709 | 引張強さ [MPa] EN ISO 527 | | 破断点伸び [%] EN ISO 527 | | 引き裂き抵抗 [N/mm] EN ISO 6383 | | 貫入抵抗 EN 14477 | |
|------|---|--------------------------------|------|----------------------------|-----|---------------------------------|-------|----------------------|----------------|
| | | MD | TD | MD | TD | MD | TD | ϵ_B [mm] | W_B [J/m] |
| D | 9.6 | 28.2 | 24.6 | 202 | 458 | 21.83 | 43.16 | NA | NA |

30

【 0 1 4 1 】

表 1 4 にまとめた結果は、比較例 1 と比較すると、押し出し方向 (MD) において、耐衝撃性 (規定落槍) 及び引き裂き抵抗の値が著しく増加したことを示している。実施例 2 と比較すると、とりわけ押し出し方向 (MD) における耐衝撃性 (規定落槍) の増加と引張強さの大幅な増加が目立つ。同時に、破断点伸び及び引き裂き抵抗の値は減少している。明らかに、特定の機械的特性は、エポキシ基含有共重合体を少量添加することによって意図的に変えることができる。

40

【 0 1 4 2 】

実施例 4：

ポリ乳酸の、本発明によるポリマー組成物のフィルムにおける結晶化の進行に対する経時的効果を、ポリ乳酸を使わないフィルムと比較して、SHIMADZU DSC-50 Q 計測器の DSC 測定によって調べた。この間、試料をそれぞれ 10 / 分の加熱率で、20 ~ 220 に加熱した。

【 0 1 4 3 】

このために、下記の調合法を、実施例 3 のこれらに対する条件と同じ条件で、実施例 3 のポリマーブレンド A を使って調合した：

50

【 0 1 4 4 】

【表 1 5】

| | E | F |
|-----------|------|------|
| ポリマーブレンドA | 70.7 | 70.7 |
| PHBH | 21.8 | 28.4 |
| PLA | 6.6 | - |
| PMGMA | 0.9 | 0.9 |

10

【 0 1 4 5 】

その後、顆粒E及びFを、実施例3と同じ条件で、それぞれ厚さ22 μ mのブローフィルムに加工した。

【 0 1 4 6 】

調合法E（PLAあり）及びF（PLAなし）から製造したフィルムに関して、DSCダイアグラムを上述の条件で、フィルム製造直後、フィルム製造後24時間、及びフィルム製造後168時間において測定した。次に、各ダイアグラムの融解ピークの面積を積分によって決定した。この面積は融解エンタルピーに対応する。調合法Eに関して、製造24時間後と製造直後、及び製造168時間後と製造直後の融解エンタルピーの差を、製造直後の融解エンタルピーの値を製造24時間後及び168時間後の融解エンタルピーの値からそれぞれ減算することによって決定した。そして同じ差を、調合法Fの融解エンタルピーである融解ピークの積分された面積によって決定した。これらの差は、最初の24時間及び168時間内の、それぞれの調合法の融解エンタルピーの変化に対応する。これらの差を比較したものを図1に示す。図1の前列は、調合法Eに関して、最初の24時間と最初の168時間経過後における融解エンタルピーの差を示している。後列は、調合法Fに関して、最初の24時間及び最初の168時間経過後の融解エンタルピーの差を示している。決定した値はそれぞれバーで示す。まず、融解エンタルピーが増加していることが明らかにわかる。また、目立つのは、調合法Eに関しては最初の24時間と最初の168時間との間で融解エンタルピーの増加にほぼ変化はないが、調合法Fに関しては、最初の24時間と最初の168時間との間で融解エンタルピーがほぼ倍増している。特定の理論に束縛されるものではないが、これは本発明によるポリマー組成物の後結晶化が、PLAを含まないポリマー組成物と比較して、PLAを添加することによって減少されたことによるものである。

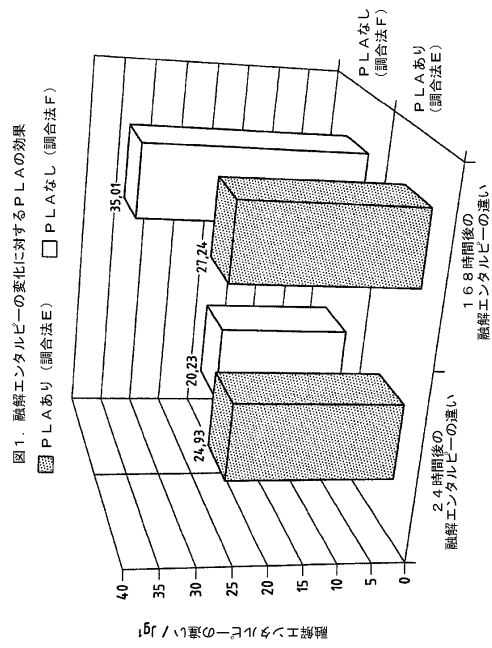
20

30

【 0 1 4 7 】

実施例に基づいて本発明を以上の通り例示した。しかしながら言うまでもなく、本発明は記載されたこれらの実施例に制限されるものではない。むしろ当業者にとっては本発明において種々の変形及び変更の生じる可能性があり、本発明の保護の範囲は、特に下記の特許請求項によって確立される。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 K 5/053 (2006.01) C 0 8 K 5/053
 C 0 8 J 3/21 (2006.01) C 0 8 J 3/21 C F D

(72)発明者 ハラルド シュミット
 ドイツ国 4 6 4 4 6 エメリッヒ シュビリングシャー ヴェーグ 5 1
 (72)発明者 クリストフ ヘーシュ
 ドイツ国 4 6 4 5 9 レース マルクト 5
 (72)発明者 クリストフ ブレーゾ
 フランス国 7 6 2 0 0 ディエップ リュ ドゥ ジェネラル シャンジー 1 3 0
 (72)発明者 ラルフ ハックフォルト
 ドイツ国 4 6 4 4 6 エメリッヒ ス - ヘーレンベルグ シュトラーセ 9 9
 (72)発明者 フランク ローズマンズ
 ドイツ国 4 7 6 6 1 イスム - ゼーヴェレン ウンターシュトラーセ 1 7
 (72)発明者 ウルフギャング フリーデク
 ドイツ国 4 7 5 5 1 ベートブルク - ハウ ミューレンシュトラーセ 1 9

審査官 横山 法緒

(56)参考文献 特表 2 0 0 4 - 5 0 6 7 7 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 2 - 5 2 4 6 3 3 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 2 7 1 2 0 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 1 7 4 3 1 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 8 J 3 / 2 1
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)