

(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2012-514141

(P2012-514141A)

(43) 公表日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>DO6M 13/188 (2006.01)</b>	DO6M 13/188	4LO33
<b>DO6M 13/192 (2006.01)</b>	DO6M 13/192	
<b>DO6M 15/263 (2006.01)</b>	DO6M 15/263	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-544073 (P2011-544073)	(71) 出願人	501085706
(86) (22) 出願日	平成21年12月28日 (2009.12.28)		サンゴバン・イソペール
(85) 翻訳文提出日	平成23年8月30日 (2011.8.30)		フランス国、エフ-92400 クールベ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/052710		ボワ、アブニュ・ダルザス 18
(87) 国際公開番号	W02010/076533	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成22年7月8日 (2010.7.8)		弁理士 蔵田 昌俊
(31) 優先権主張番号	0859129	(74) 代理人	100091351
(32) 優先日	平成20年12月30日 (2008.12.30)		弁理士 河野 哲
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ミネラルウールをベースにした絶縁製品、製造方法および好適なサイズ剤組成物

## (57) 【要約】

本発明は、ミネラルウールと有機バインダとからなる難燃性の熱および/または音響絶縁製品であって、難燃剤としてカルボン酸金属塩、特にアルミニウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群より選択される金属のカルボン酸塩を含有する製品に関する。また、本発明は、前記難燃性の絶縁製品の製造方法とその製造での使用に好適な結合組成物に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ミネラルウール、特にロックウールまたはグラスウールと、有機バインダとをベースにした難燃性の熱および/または音響絶縁製品であって、難燃剤としてカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする製品。

## 【請求項 2】

前記カルボン酸金属塩は、アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムから選択される金属のカルボン酸塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の製品。

## 【請求項 3】

前記金属はマグネシウムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製品。

10

## 【請求項 4】

前記カルボン酸金属塩は、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸もしくはテトラカルボン酸の非ポリマー有機酸、またはポリマー有機酸の金属塩であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の製品。

## 【請求項 5】

前記非ポリマーカルボン酸金属塩は、分枝または非分枝の、飽和または不飽和の環状脂肪酸、環状酸または芳香族酸の金属塩であり、前記ポリマー有機酸の金属塩は、アクリル酸（メタクリル酸）ホモポリマーまたはコポリマーの金属塩であることを特徴とする請求項 4 に記載の製品。

## 【請求項 6】

20

前記カルボン酸金属塩は、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、コハク酸マグネシウム、アジピン酸アルミニウム、アジピン酸マグネシウム、シトラコン酸マグネシウム、フタル酸アルミニウム、フタル酸マグネシウム、クエン酸アルミニウム、クエン酸亜鉛、クエン酸マグネシウム、トリメリト酸マグネシウム、マグネシウム 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレートまたは 20 ないし 30 のアクリル酸（メタクリル酸）残基を含有するポリマーであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 の何れか 1 項に記載の製品。

## 【請求項 7】

前記カルボン酸金属塩は、フタル酸マグネシウムまたはクエン酸マグネシウムであることを特徴とする請求項 6 に記載の製品。

## 【請求項 8】

30

カルボン酸金属塩の量は、絶縁製品の総重量の 0.05 ないし 5%、好ましくは多くとも 2%、有利には 0.1 ないし 2% を占めることを特徴とする請求項 1 ないし 7 の何れか 1 項に記載の製品。

## 【請求項 9】

前記有機バインダは、フェノール樹脂、尿素 - ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリル酸（ポリメタクリル酸）樹脂、ポリウレタン樹脂またはアルキド樹脂の熱架橋によって得られる生成物であるか、または少なくとも 1 種の糖類および/または少なくとも 1 種の蛋白質を含有する混合物の熱反応によって得られる生成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 8 の何れか 1 項に記載の製品。

## 【請求項 10】

40

前記樹脂は、絶縁製品の総重量に対して、1 ないし 10 固形分重量%、好ましくは多くとも 5 固形分重量% を占めることを特徴とする請求項 9 に記載の製品。

## 【請求項 11】

前記ミネラルウールはガラス繊維から構成されており、そのガラスは、以下の成分を、重量百分率で表した以下の割合で含むことを特徴とする請求項 1 ないし 10 の何れか 1 項に記載の製品：

SiO<sub>2</sub> 39 - 55%、好ましくは 40 - 52%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 - 27%、好ましくは 16 - 25%  
 CaO 3 - 35%、好ましくは 10 - 25%  
 MgO 0 - 15%、好ましくは 0 - 10%

50

$\text{Na}_2\text{O}$  0 - 15 %、好ましくは 6 - 12 %  
 $\text{K}_2\text{O}$  0 - 15 %、好ましくは 3 - 12 %  
 $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) 10 - 17 %、好ましくは 12 - 17 %  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  0 - 3 %、好ましくは 0 - 2 %  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0 - 15 %、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 - 8 %、好ましくは 0 - 4 %  
 $\text{TiO}_2$  0 - 3 % ;

( $\text{R}_2\text{O}$ 含有量が 13.0 % 以下である場合には、 $\text{MgO}$ 含有量は 0 ないし 5 % の間にある)。

【請求項 12】

10

前記ガラスは、以下の成分を以下の割合 (wt %) で含むことを特徴とする請求項 10 に記載の製品：

$\text{SiO}_2$  39 - 44 %、好ましくは 40 - 43 %  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  16 - 27 %、好ましくは 16 - 26 %  
 $\text{CaO}$  6 - 20 %、好ましくは 8 - 18 %  
 $\text{MgO}$  1 - 5 %、好ましくは 1 - 4.9 %  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0 - 15 %、好ましくは 2 - 12 %  
 $\text{K}_2\text{O}$  0 - 15 %、好ましくは 2 - 12 %  
 $\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) 10 - 14.7 %、好ましくは 10 - 13.5 %  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  0 - 3 %、特に 0 - 2 %  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.5 - 15 %、特に 3.2 - 8 %  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 - 2 %、好ましくは 0 - 1 %  
 $\text{TiO}_2$  0 - 2 %、好ましくは 0.4 - 1 %。

20

【請求項 13】

請求項 1 ないし 12 の何れか 1 項に記載の絶縁製品の製造方法であって、前記ウール自体を製造する工程と、前記ミネラルウールに糊付けをする工程と、前記ミネラルウールを結合させる目的の熱処理工程とを含み、カルボン酸金属塩を前記ミネラルウールに塗布する工程をさらに含むことを特徴とする方法。

【請求項 14】

30

前記カルボン酸金属塩を前記サイズ剤組成物に組み込むことを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記カルボン酸金属塩は前記サイズ剤組成物とは別に、前記鉱物繊維を形成した直後に、好ましくは前記サイズ剤組成物を塗布する前に該鉱物繊維に塗布するか、または前記ミネラルウールが前記樹脂を硬化させるためのデバイスに入る前に該ミネラルウールに塗布するか、または熱処理した絶縁製品に、好ましくはそれを集める前に塗布することを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

40

前記カルボン酸金属塩を、樹脂と任意に尿素またはグリセロールとの 100 (固形分) 重量部あたり、5 ないし 50 重量部、好ましくは多くとも 30 重量部、有利には少なくとも 10 重量部およびさらに良いのは 8 ないし 20 重量部の (固形分) 量で使用することを特徴とする請求項 1 ないし 15 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 ないし 12 の何れか 1 項に記載の絶縁製品の製造を目的としたサイズ剤組成物であって、

- 少なくとも 1 種のカルボン酸金属塩、好ましくは、アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群より選択される金属のカルボン酸塩；
- 少なくとも 1 種の熱硬化性樹脂、好ましくはフェノール樹脂、特にレゾール族に属するそれ、またはポリアクリル酸 (ポリメタクリル酸) 樹脂；および
- 任意に、尿素またはグリセロール

50

を含むことを特徴とするサイズ剤。

【請求項 18】

熱硬化性樹脂と場合によっては尿素またはグリセロールとの 100 (固形分) 重量部あたり、8 ないし 20 重量部のカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする請求項 17 に記載のサイズ剤組成物。

【請求項 19】

以下の添加剤を、熱硬化性樹脂と尿素またはグリセロールとの 100 重量部に基いて計算した以下の割合でさらに含むことを特徴とする請求項 17 または 18 に記載のサイズ剤組成物：

- 0 ないし 2 部のシラン、特にアミノシラン；
- 0 ないし 20 部、好ましくは 4 ないし 15 部のオイル；
- 0 ないし 10 部、好ましくは 7 部未満の重縮合触媒、たとえば硫酸アンモニウム；
- 0 ないし 20 部、好ましくは 12 部未満のアンモニア水溶液 (20 wt % 溶液)；
- 0 ないし 50 部の有機リン酸塩；および
- 0 ないし 20 部のシリコーン。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

本発明は、ミネラルウール、特にグラスウールまたはロックウールと、有機バインダとをベースにした難燃性の熱および/または音響絶縁製品の分野に関する。より正確には、本発明は、難燃剤としてカルボン酸金属塩を含有する絶縁製品に関する。

20

【0002】

また、本発明は、前記絶縁製品の製造方法およびその製造に好適なサイズ剤組成物にも関する。

【0003】

ガラス繊維をベースにした製品は、特に、これら繊維がミネラルウールの形態にある熱および/または音響絶縁製品の製造のために広く使用されている。

【0004】

絶縁製品において、繊維は、熱硬化性樹脂、殆どの場合レゾール族に属するフェノール樹脂によって結合されており、これは熱的に容易に架橋でき、水溶性であり、鉱物繊維に対する強い親和性を有しかつ比較的安価である。この樹脂は、絶縁製品に必要な性質、たとえば寸法安定性、引張強度、圧縮永久歪み (圧縮後の厚さの回復) および均一な色を与える。

30

【0005】

絶縁製品が高温に曝される (家庭用設備、加熱パイプなど) かまたは厳しい規制 (船、公共の建築物など) を満たさなければならない幾つかの用途では、優れた耐火性をさらに有することが必須である。言い換えると、繊維を結合させる架橋樹脂が高温に曝されて燃焼するかまたは直接炎に曝された場合に、延焼を防ぐかまたはそれを少なくとも遅らせることが必要であることが分かっている。

【0006】

鉱物繊維を含有する製品の耐火性を向上させるための解決策が提案されており、この策は、難燃剤、たとえばリン化合物 (US 4159139 を参照のこと)、ハロゲン化合物、特に塩素化もしくは臭素化合物、窒素化合物 (US 5840413 を参照のこと) または金属水酸化物 (US 6368991 および US 2007/0105467 を参照のこと) を添加することにある。

40

【0007】

しかしながら、これらの解決策は完全に満足いくものではない：

- リン含有化合物は高価である；
- ハロゲン化合物は、それらが引き起こしうる作業者に対するリスク (毒性のハロゲン化ガスの放出を伴う部分的な分解) および製造ラインに対するリスク (腐食) のせいで望ましくない。加えて、ハロゲン化合物は、それらが直接炎に曝された場合、毒性ガス

50

を含有する大量の煙を発生させる；および

- 金属水酸化物は処理するのが難しい。それらの水への難溶性のせいで、金属水酸化物は、水性分散液の形態で、およびさらには難燃性効果を得るために大量に用いられる。ミネラルウールに一般にスプレーされる水性分散液の塗布に関連する欠点は、スプレーノズルが詰まるおそれと、最終製品における金属水酸化物粒子の不均一な分布とである。

【0008】

本発明の目的は、難燃性の熱および/または音響絶縁製品であって、前記製品中に均一に分布した水溶性難燃剤を含有する製品を提供することにある。

【0009】

この目的を達成するために、本発明は、難燃剤として、カルボン酸金属塩、特にアルミニウム、亜鉛およびマグネシウムから選択される金属の、好ましくはマグネシウムのカルボン酸塩を使用する。

【0010】

本発明の第1の実施形態によると、カルボン酸金属塩は、非ポリマー有機酸の金属塩、たとえばモノカルボン酸の金属塩、たとえば酢酸塩、ジカルボン酸の金属塩、たとえばコハク酸塩、アジピン酸塩、シトラコン酸塩もしくはフタル酸塩、またはトリカルボン酸の金属塩、たとえばクエン酸塩もしくはトリメリト酸塩、またはテトラカルボン酸、たとえば1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラートである。

【0011】

ポリカルボン酸の金属塩が好ましい。

【0012】

有利には、カルボン酸金属塩は、分枝または非分枝の、飽和または不飽和の環状脂肪酸、環状酸または芳香族酸の金属塩である。

【0013】

有利には、カルボン酸金属塩は、酢酸アルミニウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、コハク酸マグネシウム、アジピン酸アルミニウム、アジピン酸マグネシウム、シトラコン酸マグネシウム、フタル酸アルミニウム、フタル酸マグネシウム、クエン酸アルミニウム、クエン酸亜鉛、クエン酸マグネシウム、トリメリト酸マグネシウム、またはマグネシウム1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラートである。フタル酸マグネシウムおよびクエン酸マグネシウムが最も特に好ましい。

【0014】

本発明の第2の実施形態によると、カルボン酸金属塩は、ポリマー有機酸、たとえばアクリル酸(メタクリル酸)ホモポリマーのまたはコポリマーの金属塩である。好ましくは、金属塩は、20ないし30のアクリル酸(メタクリル酸)残基を含有するポリマーの塩である。

【0015】

本発明によるカルボン酸金属塩は、カルボン酸と対応する金属水酸化物、すなわち水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムまたは水酸化亜鉛との間の塩化反応によって得ることができる。

【0016】

上に示したように、カルボン酸は、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸もしくはテトラカルボン酸の非ポリマー有機酸か、またはアクリル酸(メタクリル酸)ポリマーである。有利には、非ポリマーのカルボン酸は、分枝または非分枝の、飽和または不飽和の環状脂肪酸、環状酸または芳香族酸であり、ポリマーカルボン酸はポリアクリル酸である。

【0017】

特に有利には、カルボン酸はフタル酸、クエン酸またはアクリル酸/ヒドロキシエチルアクリレートコポリマーであり、金属水酸化物は水酸化マグネシウムである。

【0018】

塩化反応は、水に溶解させたカルボン酸に金属水酸化物を室温、約25ないし30か

10

20

30

40

50

またはそれより高い温度（しかしながら、100 を超えない）で単純に混合することによって行われる。

【0019】

有機酸および金属水酸化物は、化学量論条件下か、またはカルボン酸が僅かに過剰な状態で反応させる。用語「僅かに過剰な」は、適度な酸pH、たとえば約6（7まででありうる）をもたらすカルボン酸の量を意味すると理解される。このようなpHは、絶縁製品の製造ラインにおける腐食と、後段で説明するように難燃剤がサイズ剤組成物に導入されたときの樹脂の沈殿とのおそれを防止する。

【0020】

また、非ポリマーカルボン酸金属塩は、カルボン酸のアンモニウム塩を対応する金属硫酸塩と反応させることによって、好ましくはフタル酸アンモニウムまたはクエン酸アンモニウムを硫酸マグネシウムと反応させることによって得ることができる。

10

【0021】

この反応は、上述の化合物を約25ないし30 の水中で、好ましくは化学量論条件下で単純に混合することによって行われる。適切な場合には、反応生成物を精製する追加工程を行って、生じる硫酸アンモニウムを除去する。

【0022】

このようにして得られる難燃溶液は、50重量%まで、好ましくは30重量%まで、有利には10ないし20重量%までの固形分を含有していてもよい。

【0023】

難燃剤の量は、絶縁製品の総重量の0.05ないし5%、好ましくは多くとも2%、有利には0.1ないし2%を占める。

20

【0024】

最終絶縁製品中でミネラルウールを結合させる有機バインダは、フェノール樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリル酸（ポリメタクリル酸）樹脂、たとえばアクリル酸（メタクリル酸）ホモポリマーもしくはアクリル酸（メタクリル酸）/ヒドロキシエチルアクリレートコポリマーを含有するもの、ポリウレタン樹脂またはアルキド樹脂の熱架橋によって得られる生成物であるか、または少なくとも1種の糖類と少なくとも1種の蛋白質とを含有する混合物の熱反応によって得られる生成物である。好ましくは、樹脂はフェノール樹脂またはポリアクリル酸（ポリメタクリル酸）樹脂である。

30

【0025】

好ましくは、樹脂はフェノール樹脂であり、有利には、フェノール化合物、好ましくはフェノールとアルデヒド、好ましくはホルムアルデヒドとの塩基性触媒の存在下での、1より大きいホルムアルデヒド/フェノールのモル比での縮合によって得られるレゾールである。レゾールは尿素との反応によって予め改質されていてもよい。

【0026】

樹脂の量は、絶縁製品の総重量に対して、1ないし10固形分重量%、好ましくは多くとも5固形分重量%を占める。

【0027】

遊離ホルムアルデヒド含有量が低い（0.05%未満）のレゾールとフタル酸マグネシウムとを共に有する絶縁製品は、難燃性の観点で特に有利であることが分かる。

40

【0028】

ミネラルウールは、ガラス繊維から構成されていてもよいし、またはロックウールから構成されていてもよい。

【0029】

ガラス繊維は、如何なる種類のガラスから構成されていてもよく、特に、WO 00/17117 に記載されたそのような高いアルミナ含有量を有するガラスから構成されていてもよく、これは、以下の成分を、重量百分率で表した以下の割合で含む：

SiO<sub>2</sub> 39 - 55%、好ましくは40 - 52%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 - 27%、好ましくは16 - 25%

50

$\text{CaO}$  3 - 35%、好ましくは10 - 25%  
 $\text{MgO}$  0 - 15%、好ましくは0 - 10%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0 - 15%、好ましくは6 - 12%  
 $\text{K}_2\text{O}$  0 - 15%、好ましくは3 - 12%  
 $\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  10 - 17%、好ましくは12 - 17%  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  0 - 3%、好ましくは0 - 2%  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0 - 15%、  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 - 8%、好ましくは0 - 4%  
 $\text{TiO}_2$  0 - 3%、

$\text{R}_2\text{O}$ 含有量が13.0%以下である場合には、 $\text{MgO}$ 含有量は0ないし5%の間にある。 10

【0030】

有利には、ガラスは、WO 2005/033022に記載された組成を有し、これは以下の成分を以下の割合(wt%)で含む：

$\text{SiO}_2$  39 - 44%、好ましくは40 - 43%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  16 - 27%、好ましくは16 - 26%  
 $\text{CaO}$  6 - 20%、好ましくは8 - 18%  
 $\text{MgO}$  1 - 5%、好ましくは1 - 4.9%  
 $\text{Na}_2\text{O}$  0 - 15%、好ましくは2 - 12%  
 $\text{K}_2\text{O}$  0 - 15%、好ましくは2 - 12%  
 $\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  10 - 14.7%、好ましくは10 - 13.5%  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  0 - 3%、特に0 - 2%  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.5 - 15%、特に3.2 - 8%  
 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 - 2%、好ましくは0 - 1%  
 $\text{TiO}_2$  0 - 2%、好ましくは0.4 - 1%。

20

【0031】

また、本発明の主題は、上に説明した難燃性絶縁製品の製造方法でもある。

【0032】

ミネラルウールをベースにした絶縁製品の製造は周知である：それはウール自体を製造する工程と、ミネラルウールに糊付けをする工程と、ミネラルウールを結合させる目的の処理工程とを含む。 30

【0033】

ミネラルウールを製造する第1の工程は、種々のプロセス、たとえば内部または外部遠心分離を用いる既知の繊維化技術を使用して行うことができる。

【0034】

内部遠心分離は溶融した鉱物(ガラスまたは岩石)材料を複数の小さな穴を有するスピナーに導入することであり、この材料は、遠心力の作用を受けてこのスピナーの周壁に向けて押し付けられて、そこから単繊維の形態で出て行く。スピナーを出て行くと、短繊維は引き伸ばされ、高温高速のガス流によって受け取り部材へと伴出され、前記部材において繊維のウェブ(すなわちミネラルウール)を形成する。 40

【0035】

外部遠心分離は、溶融材料をローターと呼ばれる回転部材の外周表面上に流すことにより、ここから溶融材料が遠心力の作用を受けて射出される。また、ガス流によって引き伸ばす手段および受け取り部材上で収集する手段も提供される。

【0036】

第2の工程では、サイズ剤組成物を、スピナーの出口から受け取り部材までに至るパスに沿って繊維上にスプレーし、前記サイズ剤組成物は、繊維を1つにしてミネラルウールに粘着力を提供することを目的として熱硬化性樹脂を含有している。

【0037】

第3の工程では、集められてウェブにされサイズ剤でコーティングされた繊維に、通常 50

100 を超える温度での熱処理を施し、樹脂を重縮合させてそれにより不溶性でありかつ水に難溶なバインダによって繊維を結合させる。

【0038】

熱処理デバイスを出て行くと、絶縁製品は、ロールまたはパネルの形態で集められ、所望の形状に切り出され、包装される。

【0039】

本発明による方法は、カルボン酸金属塩をミネラルウールに塗布することにある工程をさらに含む。

【0040】

好ましい実施方法によると、カルボン酸金属塩をサイズ剤組成物に組み込み、それによりそれを1回の工程で塗布できるようにする。カルボン酸金属塩は、サイズ剤組成物の即時の塗布のために即席で添加してもよいし、またはサイズ剤組成物で使用する前に可変量の期間にわたって約10ないし20の温度で保存される樹脂（またはプレミックス）中に添加してもよい。

【0041】

もう1つの実施方法によると、カルボン酸金属塩を、サイズ剤組成物とは別に塗布する。

【0042】

このような塗布は、水中に溶解させたカルボン酸金属塩を使用する種々の方法で行うことができる。

【0043】

第1の好ましい変形によると、カルボン酸金属塩水溶液を、鉱物繊維を形成した直後に、好ましくはサイズ剤組成物を塗布する前に鉱物繊維に塗布する。

【0044】

第2のおよび同様に好ましい変形によると、カルボン酸金属塩水溶液を、ミネラルウールが樹脂を硬化させるためのデバイスに入る前にそれに塗布し、それにより、前記塩の溶液中およびサイズ剤組成物中の両方に含有されている水を除去することを可能にする。

【0045】

第3の変形によると、カルボン酸金属塩水溶液を、絶縁製品に、好ましくはそれを集める前に塗布する。この場合、追加の乾燥デバイスを、カルボン酸金属塩を塗布するためのデバイスの下流でありかつ収集部材の上流であるところに設置することが好ましい。

【0046】

カルボン酸金属塩組成物は一般にスプレーによって塗布される。前記塩が水溶性であるという事実は、それを首尾よく塗布することを助ける：スプレーのオリフィスを詰まらせることがある固形分の堆積はこのようにして防がれ、前記薬剤はミネラルウール上に均一に分配される。さらに、溶液中のカルボン酸金属塩の量は大きくてもよく、それにより水の量が制限され、結果として排水を処理するコストが削減される。

【0047】

実施方法が何であれ、カルボン酸金属塩は、樹脂と任意に尿素またはグリセロールとの100（固形分）重量部あたり、5ないし50重量部、好ましくは多くとも30重量部、有利には少なくとも10重量部およびさらに良いのは8ないし20重量部の（固形分の）量で使用する。

【0048】

本発明のさらなる主題は、上に説明した難燃性絶縁製品の製造に好適なサイズ剤組成物である。

【0049】

ミネラルウール、特にグラスウールまたはロックウールをベースにした絶縁製品のためのサイズ剤組成物は：

- 少なくとも1種のカルボン酸金属塩、好ましくは、アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムからなる群より選択される金属のカルボン酸塩；

10

20

30

40

50



- 少なくとも 1 種の熱硬化性樹脂、好ましくはフェノール樹脂、特にレゾール族に属するそれ、またはポリアクリル酸（ポリメタクリル酸）樹脂；および
  - 任意に、尿素またはグリセロール
- を含む。

## 【 0 0 5 0 】

好ましくは、サイズ剤組成物は、熱硬化性樹脂と、場合によっては、樹脂がレゾールである場合には尿素、または樹脂がポリアクリル酸（ポリメタクリル酸）樹脂である場合にはグリセロールとの 1 0 0（固形分）重量部あたり、8 ないし 2 0 重量部のカルボン酸金属塩を含有する。

## 【 0 0 5 1 】

本発明によるサイズ剤組成物は、以下の通常の添加剤を、熱硬化性樹脂と尿素またはグリセロールとの 1 0 0 重量部に基づいて計算した以下の割合でさらに含む：

- 0 ないし 2 部のシラン、特にアミノシラン；
- 0 ないし 2 0 部、好ましくは 4 ないし 1 5 部のオイル；
- 0 ないし 1 0 部、好ましくは 7 部未満の重縮合触媒、たとえば硫酸アンモニウム；
- 0 ないし 2 0 部、好ましくは 1 2 部未満のアンモニア水溶液（2 0 w t % 溶液）；
- 0 ないし 5 0 部の有機リン酸塩；および
- 0 ないし 2 0 部のシリコーン。

## 【 0 0 5 2 】

添加剤の役割は知られているが、ここで手短かに述べる：シランは、繊維とバインダとの間を結合させるカップリング剤であり、アンチエージング剤として働く；オイルは疎水性の防塵剤である；硫酸アンモニウムは、（高温のホットオープンにおいて）サイズ剤組成物を繊維上にスプレーしたあとの重縮合触媒として役立つ；アンモニア水溶液は低温で重縮合抑制剤として働く；有機リン酸塩は、鉱物繊維が高温で焼結するのを防ぐ；およびシリコーンは疎水性剤として働く。

## 【 0 0 5 3 】

以下の例は本発明を例示する助けになるものであるが、それを限定するものではない。

## 【 0 0 5 4 】

例 1 ないし 7

a) カルボン酸金属塩水溶液の調製

以下のカルボン酸および金属水酸化物を、化学量論量で、2 5 で 1 時間にわたって攪拌しながら混合した。

## 【 表 1 】

	カルボン酸	金属水酸化物	得られる塩
A	フタル酸	Mg(OH) <sub>2</sub>	フタル酸マグネシウム
B	アジピン酸	Mg(OH) <sub>2</sub>	アジピン酸マグネシウム
C	クエン酸	Mg(OH) <sub>2</sub>	クエン酸マグネシウム
D	酢酸	Mg(OH) <sub>2</sub>	酢酸マグネシウム

## 【 0 0 5 5 】

得られたカルボン酸金属塩水溶液は、4 5 % の固形分を有していた。

## 【 0 0 5 6 】

b) サイズ剤組成物の調製

表 1 に挙げたサイズ剤組成物は、a) で得られた 2 0 乾燥重量部のカルボン酸金属塩水溶液と、1 0 0 乾燥重量部の以下のうちの 1 種の熱硬化性樹脂とを含有する：

10

20

30

40

50

G：ホルムアルデヒドおよびフェノール（ホルムアルデヒド/フェノールのモル比が3.2）を触媒（NaOH；フェノールに対して6重量%）の存在下で、上に説明した温度条件下で、97%を超えるフェノール変換度が得られるまで反応させることによって調製したフェノール樹脂。次に、この樹脂をスルファミン酸によって中和してpH7.3にした。次に、40重量部の尿素を60重量部のフェノール樹脂に添加した；

H：WO 2008/043960の例1によって調製された樹脂；

I：ポリアクリル酸樹脂：Rohm and Haasによって整理番号QRXP 1736の元で販売されているアクリル酸/ヒドロキシエチレンアクリラートコポリマー。

【0057】

サイズ剤組成物を皿の中に入れ、オープン内で60分間にわたり110で加熱して水分を除去し、その後20分間にわたり180で加熱して樹脂を硬化させた。

10

【0058】

硬化後皿の中に残った残留物を以下の条件でTGA（熱重量分析）によって分析した：10mgの残留物を取り出してアルミナのつぼ内に入れ、次に、25から700までの範囲の10/分での温度サイクル中の重量減少を連続的に測定するための装置に入れた。記録した曲線上の最初の有機物質の50%の重量減少に対応する温度を判定した。

【0059】

本発明によるサイズ剤組成物の温度を、カルボン酸金属塩も含有していないし対応する金属水酸化物も含有していない参照のサイズ剤組成物と比較して、表1に挙げている。

【0060】

例1ないし7にしたがってカルボン酸マグネシウムをサイズ剤組成物に添加することは、耐熱性を向上させるのを助ける：最初の有機物質の50%の重量減少に対応する温度は、熱硬化性樹脂のみを含有する参照のサイズ剤組成物1、3および5のそれよりも高い。

20

【0061】

例1ないし3のサイズ剤組成物は、水酸化マグネシウムを含有する参照2のそれよりも高い耐熱性を有する。

【0062】

例4のサイズ剤組成物は、水酸化マグネシウムを含有する参照4のそれと非常に近い耐熱性を有する。

【0063】

30

例8

溶融組成物を保持するためのチャンバを形成するバスケットと複数の穴が開けられている周辺帯とを具備するスピナーと呼ばれる道具によって溶融ガラス組成物を繊維に変換する内部遠心分離技術により、グラスウールを製造した：スピナーは垂直なその対称軸を軸に回転した；組成物は、遠心力の作用のおかげで、オリフィスを通して放出された；および穴から出て行く材料は、引き伸ばしガス流（un courant de gaz d'etirage）の助けによって引き伸ばされて繊維となった。

【0064】

通常どおり、サイズ剤組成物のスプレーリングを、形成したばかりのグラスウール上に均一にサイズ剤組成物を分配させるように、繊維化スピナーの下に設置した。

40

【0065】

このようにして糊付けされたミネラルウールをベルトコンベア上で収集し、このコンベアは、このミネラルウールをコンベアの表面上でフェルトまたはウェブの形態で保持する内部吸引ボックスを備えていた。その後、コンベアは250に維持されたオープン内に入り、そこでサイズ剤組成物の成分が重合し、バインダを形成した。

【0066】

2つの絶縁製品を製造した：第1は例3（例8）によるサイズ剤組成物を使用したものであり、第2は参照1によるサイズ剤組成物を使用したものである。

【0067】

これらの絶縁製品は、66kg/m<sup>3</sup>の密度と60mmの厚さとを有していた。

50

## 【0068】

例8による絶縁製品は、0.2重量%のクエン酸マグネシウム（絶縁製品の総重量に対する乾燥重量として計算した）を含有しており、2%の強熱減量（製品の有機分の重量割合に対応する強熱減量（これは有機分を分解させるための熱処理の前後での製品の秤量値の差によって決定される））を有していた。

## 【0069】

I M O（国際海事機構）が草案したF T P規約（耐火試験手順の適用のための国際規約）の案A 7 5 4（18）に記載された基準の条件下で、絶縁製品に耐火試験を施した。

## 【0070】

絶縁製品が達した最高温度（発熱ピークの最大値に対応）は、例8による製品の場合は190であり、参照の製品の場合は202であった。試験を開始した後20分でこれらの温度に達した。

10

## 【0071】

クエン酸マグネシウムを含有する例8による絶縁製品は、達した最大温度がクエン酸マグネシウムを含有しない参照製品のそれより22低かったので、優れた耐火性を有していた。

## 【0072】

この向上した性能は、製品の全体的な性質、特に機械的性質を劣化させることなく達成されたことに気付かれない。たとえば、例8による絶縁製品は、5.3 k P aの圧縮強さを有しており、これは、参照1によるサイズ剤組成物を使用した製品のそれと類似していた。圧縮強度は、E N 8 2 6基準（建築用途のための絶縁製品；圧縮拳動の判定）での条件下で測定した。

20

## 【表2】

表1

例	金属塩	樹脂	金属水酸化物	温度 (°C)
1	A	G	-	540
2	B	G	-	517
3	C	G	-	521
7	D	G	-	420
参照1	-	G	-	471
参照2	-	G	マグネシウム	484
4	B	H	-	580
5	C	H	-	534
参照3	-	H	-	484
参照4	-	H	マグネシウム	589
6	C	I	-	442
参照5	-	I	-	377
参照6	-	I	マグネシウム	470

30

40

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/FR2009/052710
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C13/06 C08K7/14 D04H1/64		
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) C03C C08K D04H		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 105 653 A (CAPE INSULATION LTD) 13 March 1968 (1968-03-13) page 1, line 32 - page 2, line 72; examples 1-7	1-6, 8, 9, 12-19
Y	claims 1-13	1-21
Y	US 2007/105467 A1 (BENNETT GLENDA B [US]) 10 May 2007 (2007-05-10) page 1, paragraph 1 - page 2, paragraph 26; claims 1-21; examples 1,2	1-21
Y	FR 2 783 516 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 24 March 2000 (2000-03-24) page 2, line 30 - page 4, line 34; claims 1-10; examples 1,3-5	1-21
	-/-	
<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 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  3 mars 2010		Date of mailing of the international search report  11/03/2010
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  Maurer, Renate

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2009/052710

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 04 238 A1 (GRUENZWEIG & HARTMANN [DE]) 7 August 1997 (1997-08-07) column 1, line 30 - column 2, line 64; claims 1-3; example 1 -----	1-21
Y	EP 1 522 640 A (SAINT GOBAIN ISOVER G & H AG [DE]) 13 April 2005 (2005-04-13) page 3, line 34 - page 4, line 31; claims 1-13; tables 1,2 -----	1-21
Y	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R [US] ET AL) 23 August 1994 (1994-08-23) column 2, line 15 - column 3, line 67; claims 1-11 -----	1-21
Y	WO 2005/033032 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR]; BOCQUET ERIC [FR]) 14 April 2005 (2005-04-14) page 3, line 13 - page 6, line 25 claims 1-11; table 1 -----	1-21

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/052710

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1105653	A	13-03-1968	NONE
US 2007105467	A1	10-05-2007	NONE
FR 2783516	A	24-03-2000	AT 275103 T 15-09-2004 AU 771722 B2 01-04-2004 AU 5629399 A 10-04-2000 BR 9906953 A 03-10-2000 CA 2310119 A1 30-03-2000 CN 1288449 A 21-03-2001 CZ 20001826 A3 15-08-2001 DE 69919835 D1 07-10-2004 DE 69919835 T2 22-09-2005 EP 1032542 A1 06-09-2000 ES 2224692 T3 01-03-2005 WO 0017117 A1 30-03-2000 HR 20000305 A2 30-04-2001 HU 0100226 A2 28-05-2001 IS 5495 A 12-05-2000 JP 2002526364 T 20-08-2002 NO 20002515 A 16-05-2000 NZ 504682 A 25-10-2002 PL 340588 A1 12-02-2001 PT 1032542 E 30-11-2004 SK 7352000 A3 18-01-2001 TR 200001408 T1 21-11-2000 UA 72450 C2 15-11-2000 US 6284684 B1 04-09-2001
DE 19604238	A1	07-08-1997	AT 179404 T 15-05-1999 AU 721117 B2 22-06-2000 AU 1601997 A 28-08-1997 CA 2217562 A1 14-08-1997 CZ 9703053 A3 17-06-1998 DK 819102 T3 25-10-1999 WO 9729057 A1 14-08-1997 EP 0819102 A1 21-01-1998 ES 2133011 T3 16-08-1999 HR 970068 A2 30-04-1998 HU 9901622 A2 28-09-1999 NO 974604 A 06-10-1997 PL 322856 A1 02-03-1998 SK 134697 A3 06-05-1998 TR 9701118 T1 22-06-1998
EP 1522640	A	13-04-2005	NONE
US 5340868	A	23-08-1994	CA 2141865 A1 05-01-1995 DE 69408108 D1 26-02-1998 DE 69408108 T2 03-09-1998 EP 0655988 A1 07-06-1995 JP 2608396 B2 07-05-1997 JP 7507607 T 24-08-1995 WO 9500452 A1 05-01-1995
WO 2005033032	A	14-04-2005	AT 368012 T 15-08-2007 AU 2004277445 A1 14-04-2005 BR PI0414967 A 07-11-2006

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/052710

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005033032 A		CA 2553132 A1	14-04-2005
		DE 602004007810 T2	20-03-2008
		DK 1667939 T3	12-11-2007
		ES 2291971 T3	01-03-2008
		HR 20070470 T3	30-11-2007
		JP 2007507413 T	29-03-2007
		KR 20060117309 A	16-11-2006
		PT 1667939 E	29-10-2007
		US 2007135291 A1	14-06-2007

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052710

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>		
INV. C03C13/06	C08K7/14	D04H1/64
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
C03C C08K D04H		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 1 105 653 A (CAPE INSULATION LTD) 13 mars 1968 (1968-03-13) page 1, ligne 32 - page 2, ligne 72; exemples 1-7	1-6,8,9, 12-19
Y	revendications 1-13	1-21
Y	US 2007/105467 A1 (BENNETT GLENDA B [US]) 10 mai 2007 (2007-05-10) page 1, alinéa 1 - page 2, alinéa 26; revendications 1-21; exemples 1,2	1-21
Y	FR 2 783 516 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]) 24 mars 2000 (2000-03-24) page 2, ligne 30 - page 4, ligne 34; revendications 1-10; exemples 1,3-5	1-21
	-/-	
<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	"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	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"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	
"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)	"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	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
3 mars 2010	11/03/2010	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2250 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Maurer, Renate	



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052710

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	DE 196 04 238 A1 (GRUENZWEIG & HARTMANN [DE]) 7 août 1997 (1997-08-07) colonne 1, ligne 30 - colonne 2, ligne 64; revendications 1-3; exemple 1 -----	1-21
Y	EP 1 522 640 A (SAINT GOBAIN ISOVER G & H AG [DE]) 13 avril 2005 (2005-04-13) page 3, ligne 34 - page 4, ligne 31; revendications 1-13; tableaux 1,2 -----	1-21
Y	US 5 340 868 A (STRAUSS CARL R [US] ET AL) 23 août 1994 (1994-08-23) colonne 2, ligne 15 - colonne 3, ligne 67; revendications 1-11 -----	1-21
Y	WO 2005/033032 A (SAINT GOBAIN ISOVER [FR]; BERNARD JEAN-LUC [FR]; BOCQUET ERIC [FR]) 14 avril 2005 (2005-04-14) page 3, ligne 13 - page 6, ligne 25 revendications 1-11; tableau 1 -----	1-21

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052710

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1105653	A	13-03-1968	AUCUN	
US 2007105467	A1	10-05-2007	AUCUN	
FR 2783516	A	24-03-2000	AT 275103 T AU 771722 B2 AU 5629399 A BR 9906953 A CA 2310119 A1 CN 1288449 A CZ 20001826 A3 DE 69919835 D1 DE 69919835 T2 EP 1032542 A1 ES 2224692 T3 WO 0017117 A1 HR 20000305 A2 HU 0100226 A2 IS 5495 A JP 2002526364 T NO 20002515 A NZ 504682 A PL 340588 A1 PT 1032542 E SK 7352000 A3 TR 200001408 T1 UA 72450 C2 US 6284684 B1	15-09-2004 01-04-2004 10-04-2000 03-10-2000 30-03-2000 21-03-2001 15-08-2001 07-10-2004 22-09-2005 06-09-2000 01-03-2005 30-03-2000 30-04-2001 28-05-2001 12-05-2000 20-08-2002 16-05-2000 25-10-2002 12-02-2001 30-11-2004 18-01-2001 21-11-2000 15-11-2000 04-09-2001
DE 19604238	A1	07-08-1997	AT 179404 T AU 721117 B2 AU 1601997 A CA 2217562 A1 CZ 9703053 A3 DK 819102 T3 WO 9729057 A1 EP 0819102 A1 ES 2133011 T3 HR 970068 A2 HU 9901622 A2 NO 974604 A PL 322856 A1 SK 134697 A3 TR 9701118 T1	15-05-1999 22-06-2000 28-08-1997 14-08-1997 17-06-1998 25-10-1999 14-08-1997 21-01-1998 16-08-1999 30-04-1998 28-09-1999 06-10-1997 02-03-1998 06-05-1998 22-06-1998
EP 1522640	A	13-04-2005	AUCUN	
US 5340868	A	23-08-1994	CA 2141865 A1 DE 69408108 D1 DE 69408108 T2 EP 0655988 A1 JP 2608396 B2 JP 7507607 T WO 9500452 A1	05-01-1995 26-02-1998 03-09-1998 07-06-1995 07-05-1997 24-08-1995 05-01-1995
WO 2005033032	A	14-04-2005	AT 368012 T AU 2004277445 A1 BR PI0414967 A	15-08-2007 14-04-2005 07-11-2006

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052710

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005033032 A		CA 2553132 A1	14-04-2005
		DE 602004007810 T2	20-03-2008
		DK 1667939 T3	12-11-2007
		ES 2291971 T3	01-03-2008
		HR 20070470 T3	30-11-2007
		JP 2007507413 T	29-03-2007
		KR 20060117309 A	16-11-2006
		PT 1667939 E	29-10-2007
		US 2007135291 A1	14-06-2007

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(72)発明者 ディディエ、ベノワ

フランス国、エフ - 9 4 1 3 0 ノジャン・シュル・マルヌ、アブニュ・シャルル・サンキエーム  
5 0

Fターム(参考) 4L033 AA09 AB01 AC05 AC12 BA12 BA17 BA18 CA02 CA08 CA18  
CA34 CA50 DA02