

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年11月23日(23.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/223689 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/36 (2006.01) *C08L 101/16* (2006.01)
C09J 5/06 (2006.01) *C09J 167/04* (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01) *B32B 37/12* (2006.01)

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013521

(22) 国際出願日: 2023年3月31日(31.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-079932 2022年5月16日(16.05.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 田中 秀典(TANAKA, Hidenori).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: COMPOSITION FOR HOT-MELT ADHESIVE

(54) 発明の名称: ホットメルト接着剤用組成物

(57) Abstract: Provided is a composition which is for a hot-melt adhesive, contains a poly(3-hydroxyalkanoate)-based resin, has a reduced melt viscosity, and has good mechanical properties. The composition for a hot-melt adhesive contains a poly(3-hydroxyalkanoate)-based resin (A), and a polycaprolactone (B). The poly(3-hydroxyalkanoate)-based resin (A) may be a poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) copolymer. A laminate can be produced by melting, through heating, the composition for a hot-melt adhesive, applying the molten composition to a first substrate, then bonding a coated surface to a second substrate, and cooling the composition to bond the first substrate and the second substrate.

(57) 要約: ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂を含有しながら熔融粘度が低減され、かつ良好な機械物性を有するホットメルト接着剤用組成物を提供する。ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)、及び、ポリカプロラクトン(B)、を含有する、ホットメルト接着剤用組成物。ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)は、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)共重合体であってよい。前記ホットメルト接着剤用組成物を加熱下で熔融させ、第一基材に塗布した後、塗布面を第二基材に貼り合わせ、該組成物を冷却して第一基材と第二基材を接着することにより、積層体を製造できる。



WO 2023/223689 A1

明 細 書

発明の名称：ホットメルト接着剤用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ホットメルト接着剤用組成物に関する。

背景技術

[0002] ホットメルト接着剤は、熱可塑性樹脂を主成分とする常温で固形の接着剤であり、例えば段ボール箱やカーターの封函などに使用されている。

ホットメルト接着剤を使用する際には、例えば、ホットガンなどを用いて該接着剤を加熱溶解させて接着面に塗布した後、基材同士を貼り合わせた後、該接着剤を冷却固化させることで基材同士を接着させることができる。

[0003] このようなホットメルト接着剤の主成分である樹脂材料としては、従来、エチレンービニルアセテート（EVA）コポリマー、エチレンーアクリレート・コポリマー、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、合成ゴム等が知られている。

[0004] 一方、プラスチック廃棄物が、生態系への影響、燃焼時の有害ガス発生、大量の燃焼熱量による地球温暖化等、地球環境に負荷を与える原因となっており、この問題を解決できる材料として、生分解性プラスチックの開発が盛んになっている。

[0005] 特許文献1では、生分解性プラスチックを利用したホットメルト接着剤が開示されており、具体的には、乳酸のブロックと、ジオールとジカルボン酸とから構成される脂肪族ポリエステルのブロックとを含むポリマーを主成分とするホットメルト接着剤が開示されている。

[0006] しかし、ポリ乳酸などの生分解性プラスチックは、コンポスト等では生分解するものの、温度が低い実海洋中では短期間で生分解を期待できない。

そのような中、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂は海水中でも生分解が進行し得る材料であるため、注目されている。

[0007] 特許文献2では、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂の1種で

あるポリ（3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート）共重合体と有機溶媒との溶液を生分解性接着剤として利用することが開示されている。

しかしながら、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂をホットメルト接着剤に利用することは報告されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2021-102775号公報

特許文献2：国際公開第2021/153250号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者が検討したところ、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂は、一般的に熔融粘度が高く、ホットメルト接着剤として加熱熔融させて基材に塗工することが困難であることが判明した。一方、分子量が比較的低いポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を使用すると、熔融粘度は低減されるものの機械物性が低下してしまう問題があることも判明した。

[0010] 本発明は、上記現状に鑑み、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を含有しながら熔融粘度が低減され、かつ良好な機械物性を有するホットメルト接着剤用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂に、生分解性樹脂の1種であるポリカプロラク톤を併用してホットメルト接着剤を構成することにより、熔融粘度が低減され、かつ良好な機械物性を有するホットメルト接着剤用組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）、及び、ポリカプロラク톤（B）、を含有する、ホットメルト接着剤用組成

物に関する。

また本発明は、積層体の製造方法であって、前記ホットメルト接着剤用組成物を加熱下で熔融させ、第一基材に塗布した後、塗布面を第二基材に貼り合わせ、該組成物を冷却して第一基材と第二基材を接着することによる、積層体の製造方法にも関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂を含有しながら熔融粘度が低減され、かつ良好な機械物性を有するホットメルト接着剤用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0015] 本実施形態に係るホットメルト接着剤用組成物は、少なくとも、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）、及び、ポリカプロラクトン（B）、を含有する。

[0016] <ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）>

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂は、少なくとも3-ヒドロキシアルカン酸をモノマーユニットとして含む重合体の総称であり、一般的に生分解性を有する。以下ではポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂をP3HAと略する場合がある。P3HAは、脂肪族ポリエステルであって、好ましくは芳香環を含まないポリエステルである。P3HAとしては、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0017] 前記P3HAは、式： $[-CHR-CH_2-CO-O-]$ で示される3-ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位（式中、Rは C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基で、nは1以上15以下の整数である）を必須の繰り返し単位として含むポリエステルであることが好ましい。前記P3HAは、前記式で示される3-ヒドロキシアルカン酸繰り返し単位を、全モノマー繰り返し単位（100mol%）のうち50mol%以上含むものが好ましく、70mol%以上

含むものがより好ましい。

[0018] 前記P3HAは、単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。前記P3HAが共重合体である場合、前記式で示される繰り返し単位を2種類以上含む共重合体であってもよいし、前記式で示される繰り返し単位と、他の繰り返し単位を含む共重合体であってもよい。また、共重合の形式としては特に限定されず、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合等であってもよいが、入手が容易であるためランダム共重合が好ましい。

[0019] P3HAの具体例としては、例えば、ポリ(3-ヒドロキシブチレート) (略称:P3HB)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) (略称:P3HB3HH)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート) (略称:P3HB3HV)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-4-ヒドロキシブチレート) (略称:P3HB4HB)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタノエート) (略称:P3HB3HO)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシオクタデカノエート) (略称:P3HB3HOD)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシデカノエート) (略称:P3HB3HD)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート-コ-3-ヒドロキシヘキサノエート) (略称:P3HB3HV3HH)等が挙げられる。中でも、工業的に生産が容易であることから、P3HB、P3HB3HH、P3HB3HV、P3HB4HBが好ましい。

[0020] P3HA中の繰り返し単位の組成比を変えることで、PHAの融点または結晶化度を変化させ、結果として、ヤング率、耐熱性等の物性を変化させることができ、かつ、ポリプロピレンとポリエチレンとの間の物性を付与することが可能であること、および工業的に生産が容易であり、物性的に有用なプラスチックであるという観点から、3-ヒドロキシブチレートと3-ヒドロキシヘキサン酸の共重合体であるP3HB3HHが特に好ましい。

[0021] P3HAは微生物によって産生され得る。このような微生物産生P3HAは、通常、D体（R体）のヒドロキシアルカン酸繰返し単位のみから構成されるP3HAである。微生物産生P3HAの中でも、工業的に生産が容易である点から、P3HB、P3HB3HHが好ましく、P3HB3HHがより好ましい。

[0022] P3HAが3-ヒドロキシブチレート（3HB）単位を含むものである場合、P3HAにおける繰返し単位の平均含有比率は、柔軟性又は作業性と初期固定性のバランスの観点から、3-ヒドロキシブチレート単位/他のヒドロキシアルカノエート単位（P3HAがP3HB3HHである場合、3-ヒドロキシヘキサノエート単位）の平均含有比率が、 $97/3 \sim 75/25$ （ mol/mol ）であることが好ましく、 $95/5 \sim 80/20$ （ mol/mol ）がより好ましく、 $95/5 \sim 85/15$ （ mol/mol ）が特に好ましい。

[0023] P3HAにおける前記他のヒドロキシアルカノエート単位の平均含有比率が3mol%以上であると、P3HAの柔軟性が良好となり得ることに加え、融点が低下し、ホットメルト接着剤用組成物を溶融させて塗布する際の作業性が良好となり得る。また、P3HAにおける前記他のヒドロキシアルカノエート単位の平均含有比率が25mol%以下であると、適度な結晶化速度を達成でき、ホットメルト接着剤用組成物を溶融させ塗布して他基材と貼り合わせた時の初期固定性が改善され得る。

[0024] P3HAとしては、繰返し単位の平均含有比率が互いに異なる2種類以上のP3HAを併用することができる。その場合、前述した平均含有比率の数値範囲は、ホットメルト接着剤用組成物に含まれる2種以上のP3HAの混合物全体に含まれる繰返し単位の平均含有比率を指す。

P3HAの繰返し単位の平均含有比率は、モノマー単位まで加水分解またはアルコールエステル化しガスクロマトグラフィー等によって測定することができる（例えば、国際公開第2014/020838号参照）。

[0025] P3HAの分子量は特に限定されないが、接着力と溶融塗布時の作業性の

バランスの観点から、重量平均分子量が10,000~1,500,000であることが好ましく、100,000~1,000,000がより好ましく、150,000~800,000がさらに好ましい。重量平均分子量が10,000以上であると、接着層の強度が良好となり、十分な接着力を達成することができる。一方、1,500,000以下であると、熔融粘度が低減され、ホットメルト接着剤用組成物を熔融させて塗布する際の作業性が良好となり得る。

[0026] P3HAとしては、重量平均分子量が互いに異なる2種類以上のP3HAを併用してもよい。特に、熔融粘度低減と良好な機械物性のバランスが特に優れていることから、分子量が比較的高いP3HAと、分子量が比較的低いP3HAを併用してもよい。これら2種のP3HAが示す重量平均分子量は、前述した重量平均分子量の範囲内から適宜選択することができる。

[0027] 前記重量平均分子量の測定方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）（昭和電気社製「Shodex GPC-101」）を用い、カラムにポリスチレンゲル（昭和電気社製「Shodex K-804」）を用い、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めることができる。当該GPCにおけるカラムとしては、前記分子量を測定するのに適切なカラムを使用すればよい。

[0028] P3HAを生産する微生物としては、P3HAの生産能を有する微生物であれば特に限定されない。例えば、P3HB生産菌としては、1925年に発見された*Bacillus megaterium*が最初で、他にもカプリアビダス・ネケイター（*Cupriavidus necator*）（旧分類：アルカリゲネス・ユートロファス（*Alcaligenes eutrophus*）、ラルストニア・ユートロファ（*Ralstonia eutropha*））、アルカリゲネス・ラタス（*Alcaligenes latus*）などの天然微生物が知られている。これらの微生物ではP3HBが菌体内に蓄積される。

[0029] また、3HBとその他のヒドロキシアルカノエートとの共重合体の生産菌

としては、P3HB3HVおよびP3HB3HH生産菌であるアエロモナス・キャビエ (*Aeromonas caviae*)、P3HB4HB生産菌であるアルカリゲネス・ユートロファス (*Alcaligenes eutrophus*) などが知られている。特に、P3HB3HHに関し、P3HB3HHの生産性を上げるために、P3HA合成酵素群の遺伝子を導入したアルカリゲネス・ユートロファス AC32株 (*Alcaligenes eutrophus* AC32, FERM BP-6038) (T. Fukui, Y. Doi, J. Bacteriol., 179, p4821-4830 (1997)) が好ましい。このような微生物を適切な条件で培養して菌体内にP3HAを蓄積させた微生物菌体を用いられる。また上記以外にも、生産したいP3HAに合わせて、各種P3HA合成関連遺伝子を導入した遺伝子組換え微生物を用いても良いし、基質の種類を含む培養条件の最適化をすればよい。

[0030] <ポリカプロラクトン (B)>

ポリカプロラクトンは、式： $[-(CH_2)_5-CO-O-]$ で表される単量体単位を有するポリエステルである。以下ではポリカプロラクトンをPCLと略する場合がある。PCLは、通常、カチオン又はアニオン開始剤を用いた ϵ -カプロラクトンの開環重合によって製造され得る。重合を促進するために、有機金属触媒が使用される場合がある。但し、他の製造方法により得られたPCLを用いることもできる。また、末端封止の構造は特に限定されない。PCLは、一般的に、50~65℃の融点、10~30℃の結晶化温度、-50~-60℃のガラス転移点を持つが、これらに限定されない。

[0031] PCLの分子量は特に限定されないが、接着力と溶融塗布時の作業性のバランスの観点から、重量平均分子量が1,000~500,000であることが好ましく、5,000~400,000がより好ましく、10,000~300,000がさらに好ましく、20,000~250,000が特に好ましい。重量平均分子量が1,000以上であると、接着層の強度が良好となり、十分な接着力を達成することができる。一方、500,000以下

であると、熔融粘度が低減され、ホットメルト接着剤用組成物を熔融させて塗布する際の作業性が良好となり得る。

[0032] 特に、強度や伸びなどの機械物性がより良好になり得る観点から、PCLの重量平均分子量は、100,000以上であることが好ましく、120,000以上がより好ましい。

一方、熔融粘度をより低減する観点からは、PCLの重量平均分子量は、100,000未満であることが好ましく、90,000以下がより好ましく、70,000以下がさらに好ましい。

[0033] PCLとしては、重量平均分子量が互いに異なる2種類以上のPCLを併用してもよい。特に、熔融粘度低減と良好な機械物性のバランスが特に優れていることから、分子量が比較的高い第一PCLと、分子量が比較的低い第二PCLを併用する態様が好ましい。

[0034] この態様において、第一PCLの重量平均分子量は、100,000以上であることが好ましく、120,000以上がより好ましい。また、第二PCLの重量平均分子量は、70,000以下であることが好ましく、50,000以下がより好ましく、40,000以下がさらに好ましい。

[0035] 分子量が比較的高い第一PCLと分子量が比較的低い第二PCLの使用比率は特に限定されないが、第一PCL/第二PCLの重量比は、95/5~40/60であることが好ましく、90/10~50/50がより好ましく、85/15~60/40がさらに好ましい。この範囲内で両PCLを併用すると、第一PCLによる機械物性の改善と、第二PCLによる熔融粘度の低減をより高レベルで両立することができる。

[0036] PCLの重量平均分子量は、前述したP3HAの重量平均分子量の場合と同様の測定方法によって測定することができる。

[0037] 前記ホットメルト接着剤用組成物において、ポリ(3-ヒドロキシアリカノエート)系樹脂(A)とポリカプロラクトン(B)の含有比率は、適宜設定することができるが、(A)成分/(B)成分の重量比が95/5~5/95であることが好ましい。この範囲内では、海水分解性を有するポリ(3

ーヒドロキシアルカノエート)系樹脂を利用しながら、溶融粘度が低減され、かつ良好な機械物性を有するホットメルト接着剤用組成物を提供することができる。前記重量比は、90/10~10/90であることがより好ましく、80/20~20/80がさらに好ましく、70/30~30/70が特に好ましい。また、95/5~50/50であってもよいし、50/50~5/95であってもよい。溶融粘度をより低減する観点から、50/50~5/95であることが好ましい。

[0038] <グリセリン脂肪酸エステル(C)>

本実施形態に係るホットメルト接着剤用組成物は、グリセリン脂肪酸エステル(C)をさらに含有してもよい。グリセリン脂肪酸エステル(C)を配合することにより、機械物性をある程度保持しつつ溶融粘度を大きく低減することができる。

[0039] グリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンのモノエステル、ジエステル、又はトリエステルのいずれも使用することができるが、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)及びポリカプロラクトン(B)との相溶性の観点から、グリセリンのトリエステルが好ましい。グリセリンのトリエステルのなかでも、グリセリンジアセトモノエステルが特に好ましい。グリセリンジアセトモノエステルの具体例としては、グリセリンジアセトモノラウレート、グリセリンジアセトモノオレエート、グリセリンジアセトモノステアレート、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノデカノエート等が挙げられる。中でも、グリセリンジアセトモノラウレートが好ましい。前記変性グリセリン系化合物の市販品としては、理研ビタミン株式会社の「BIOCEZER」、「リケマール」(登録商標)PLシリーズ等が例示される。

[0040] 前記ホットメルト接着剤用組成物において、グリセリン脂肪酸エステル(C)の含有量は、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)とポリカプロラクトン(B)の合計100重量部に対して、0~50重量部であることが好ましい。下限値は0.1重量部以上であることが好ましく、1重

量部以上がより好ましく、5重量部以上がさらに好ましい。上限値は30重量部以下であることが好ましく、20重量部以下がより好ましく、15重量部以下がさらに好ましい。

[0041] <他の成分>

前記ホットメルト接着剤用組成物は、樹脂成分として、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)及びポリカプロラクトン(B)のみを含有するものであってもよいが、他の樹脂をさらに含有してもよい。そのような他の樹脂は、生分解性樹脂であることが好ましく、例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステル系樹脂や、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンセバケートテレフタレート、ポリブチレンアゼレートテレフタレート等の脂肪族芳香族ポリエステル系樹脂等が挙げられる。

[0042] これら他の樹脂の含有量は、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)とポリカプロラクトン(B)の合計100重量部に対して、0~30重量部程度であってよく、0~10重量部が好ましく、0~5重量部がより好ましく、0~1重量部が特に好ましい。

[0043] 前記ホットメルト接着剤用組成物は、グリセリン脂肪酸エステル(C)以外の可塑剤をさらに含有してもよい。そのような可塑剤としては特に限定されないが、例えば、二塩基酸エステル系化合物、アジピン酸エステル系化合物、ポリエーテルエステル系化合物、安息香酸エステル系化合物、クエン酸エステル系化合物、イソソルバイドエステル系化合物等が挙げられる。

[0044] 前記二塩基酸エステル系化合物としては、例えば、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エチル]アジペート、ビス[2-(2-ブトキシエトキシ)エチル]アジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジブチルセバケート、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジエチルサクシネート、混基二塩基酸エステル化合物等が挙げられる。

[0045] 前記アジピン酸エステル系化合物としては、例えば、ジエチルヘキシルアジペート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート等が挙げられる。

[0046] 前記ポリエーテルエステル系化合物としては、ポリエチレングリコールジベンゾエート、ポリエチレングリコールジカプリレート、ポリエチレングリコールジイソステアレート等が挙げられる。

[0047] グリセリン脂肪酸エステル（C）以外の可塑剤の含有量は、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）とポリカプロラクトン（B）の合計100重量部に対して、0～30重量部程度であってよく、0～10重量部が好ましく、0～5重量部がより好ましく、0～1重量部が特に好ましい。

[0048] 前記ホットメルト接着剤用組成物は、接着剤の分野で通常用いられ得る添加剤を含んでもよい。そのような添加剤としては、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、シリカ、酸化チタン、アルミナ等の無機充填剤、もみがら、木粉、新聞紙等の古紙、各種デンプン、セルロース等の有機充填剤、顔料、染料等の着色剤、活性炭、ゼオライト等の臭気吸収剤、バニリン、デキストリン等の香料、酸化防止剤、抗酸化剤、耐候性改良剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、滑剤、離型剤、撥水剤、抗菌剤、摺動性改良剤、粘着付与剤、フィラー、薬剤等が挙げられる。添加剤は、1種のみを含んでもよいし、2種以上を含んでもよい。また、添加剤の固形分濃度は、その使用目的に応じて適宜設定可能である。

[0049] <ホットメルト接着剤用組成物>

本実施形態に係るホットメルト接着剤用組成物は、常温（通常15～30℃程度）で固形状又は半固形状を呈するものである。常温では塗布に適した流動性を示さず、適度な温度に加熱して溶融させることにより、塗布に適した流動性を示すものである。

[0050] また、前記ホットメルト接着剤用組成物は、揮発性の有機溶剤又は水を実質的に含有しないものである。具体的には、ホットメルト接着剤用組成物中の有機溶剤及び水の総量は、10重量%以下であることが好ましく、1重量

%以下がより好ましく、0.1重量%以下がさらに好ましい。

- [0051] 前記ホットメルト接着剤用組成物は、そのままホットメルト接着剤として使用されるものであってもよいし、適当な添加剤の追加配合や、形状の調整等の処理を行ってからホットメルト接着剤として使用されるものであってもよい。
- [0052] 前記ホットメルト接着剤用組成物の形状は特に限定されないが、一般的なホットメルト接着剤の形状を採用することができ、具体的には、スティック（棒）状、ペレット（粒）状、シート又はフィルム状等が挙げられる。
- [0053] 前記ホットメルト接着剤用組成物は、加熱溶融させたときの粘度、即ち溶融粘度が比較的低いものであり、そのため、ホットメルト接着剤用組成物を溶融させて基材に塗布する時の作業性が良好なものとなり得る。
- [0054] このように比較的低い溶融粘度を示す指標として、前記ホットメルト接着剤用組成物は、キャピログラフを用いて、剪断速度 $1.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 、及び温度 150°C で測定した溶融粘度が $2,900 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $2,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましく、 $1,500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下がさらに好ましく、 $1,000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下が特に好ましい。
- [0055] 前記ホットメルト接着剤用組成物は、加熱溶融させた後、2つの基材を接着するために使用することができる。具体的には、前記ホットメルト接着剤用組成物を加熱して溶融させ、第一基材に塗布した後、その塗布面を第二基材に貼り合わせ、該組成物を冷却し固化させることで第一基材と第二基材を接着することができる。前記ホットメルト接着剤用組成物を加熱して第一基材に塗布する際には、グルーガン又はホットガンを使用することができる。
- [0056] また、前記ホットメルト接着剤用組成物を第一基材と第二基材に載置した後、加熱して該組成物を溶融させ、その後、冷却することによっても第一基材と第二基材を接着することができる。
- [0057] 前記ホットメルト接着剤用組成物を溶融させる際の加熱温度は、前記ホットメルト接着剤用組成物の融点を考慮して適宜設定することができるが、例えば、 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 程度の範囲内であってよい。

- [0058] 前記ホットメルト接着剤用組成物を使用することができる前記基材の種類としては特に限定されないが、前記ホットメルト接着剤用組成物が生分解性を示すことから、前記基材も生分解性を示すことが好ましい。尚、前記基材の形状は特に限定されない。
- [0059] 生分解性を示す基材としては特に限定されないが、紙（主成分がセルロース）、セロハン、セルロースエステル、ポリビニルアルコール、ポリアミノ酸、ポリグリコール酸、プルラン、生分解性ポリエステル等が挙げられる。また、これら基材に、アルミ、シリカ等の無機物を蒸着したのも、前記基材として使用できる。中でも、耐熱性に優れ、生分解性に優れる点から、紙または生分解性ポリエステルが好ましい。
- [0060] 紙の種類は、特に限定されず、カップ原紙、片艶紙、クラフト紙、上質紙、コート紙、薄葉紙、グラシン紙、板紙等が挙げられる。
- [0061] 前記基材を構成し得る生分解性ポリエステルとしては特に限定されず、ポリブチレンサクシネート（PBS）系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、ポリヒドロキシアルカノエート系樹脂等の脂肪族ポリエステル樹脂や、ポリブチレンアジペートテレフタレート（PBAT）系樹脂、ポリブチレンセバテートテレフタレート系樹脂、ポリブチレンサクシネートテレフタレート系樹脂等の脂肪族芳香族ポリエステル樹脂が挙げられる。
- [0062] 前記基材は、必要に応じて、耐水剤、撥水剤、無機物等が添加されたものであってもよいし、酸素バリア層コーティング、水蒸気バリアコーティング等の表面処理が施されたものであってもよい。
- [0063] 前記ホットメルト接着剤用組成物を使用する用途としては特に限定されず、各種接着に使用することができるが、具体例としては、段ボールの封函、カートン（紙製の箱）の封函、衛生材料（例えば紙おむつ等）の組立等を挙げることができる。
- [0064] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

[項目1]

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）、及び、ポリカプロラクトン（B）、を含有する、ホットメルト接着剤用組成物。

[項目2]

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）が、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）共重合体である、項目1に記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目3]

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）共重合体中の3-ヒドロキシヘキサノエート単位の平均含有比率が3~25mol%である、項目2に記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目4]

ホットメルト接着剤用組成物は、剪断速度 $1.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 、及び温度 150°C で測定した溶融粘度が $2,900 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である、項目1~3のいずれかに記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目5]

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）は重量平均分子量が $100,000 \sim 1,000,000$ である、項目1~4のいずれかに記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目6]

ポリカプロラクトン（B）は重量平均分子量が $20,000 \sim 250,000$ である、項目1~5のいずれかに記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目7]

ポリカプロラクトン（B）は、重量平均分子量が互いに異なる2種類以上のポリカプロラクトンを含む、項目1~6のいずれかに記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目8]

ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）／ポリカプロラクトン（B）の重量比が $95/5 \sim 5/95$ である、項目1~7のいずれかに記

載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目 9]

グリセリン脂肪酸エステル (C) を更に含有する、項目 1～8 のいずれかに記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目 10]

グリセリン脂肪酸エステル (C) がグリセリンジアセトモノラウレートである、項目 9 に記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目 11]

グリセリン脂肪酸エステル (C) の含有量が、ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) 系樹脂 (A) とポリカプロラクトン (B) の合計 100 重量部に対して、50 重量部以下である、項目 9 又は 10 に記載のホットメルト接着剤用組成物。

[項目 12]

積層体の製造方法であって、

項目 1～11 のいずれかに記載のホットメルト接着剤用組成物を加熱下で溶融させ、第一基材に塗布した後、塗布面を第二基材に貼り合わせ、該組成物を冷却して第一基材と第二基材を接着することによる、積層体の製造方法。

実施例

[0065] 以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0066] 実施例及び比較例においては、以下の原料を使用した。

[使用したポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) 系樹脂 (A)]

ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) 系樹脂 (A-1) : 平均含有比率 $3HB/3HH=89/11$ (mol%/mol%)、重量平均分子量は 60 万 g/mol

ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) 系樹脂 (A-2) : 平均含有比率 $3HB/3HH=89/11$ (mol%/mol%)、重量平均分子量は 20

万 g / m o l

[0067] [ポリカプロラクトン (B)]

(B-1) : ポリ-ε-カプロラクトン : 富士フィルム和光純薬製、重量平均分子量 28,500

(B-2) : Capa 6250 : インジェビティ製、重量平均分子量 66,200

(B-3) : Capa 6400 : インジェビティ製、重量平均分子量 80,900

(B-4) : Capa 6500 : インジェビティ製、重量平均分子量 138,800

(B-5) : Capa 6800 : インジェビティ製、重量平均分子量 232,500

[0068] グリセリン脂肪酸エステル (C) : 理研ビタミン製 BIOCIZER

[0069] [重量平均分子量の測定法]

各樹脂の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) (昭和電工社製「Shodex GPC-101」) によって、カラムにポリスチレンゲル (昭和電工社製「Shodex K-804」) を用い、クロロホルムを移動相とし、ポリスチレン換算した場合の分子量として求めた。

[0070] (実施例 1~42)

混練・押出性試験装置 (東洋精機製作所製ラボプラストミル) に、ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) 系樹脂 (A) とポリカプロラクトン (B) を、各表に記載の重量比で、合計量が 40 g になるように投入し、150℃ で 5~10 分間の混練を行った。

実施例 33~42 では、(A) + (B) の合計量 40 g を 100 重量部とし、表に記載の重量部数のグリセリン脂肪酸エステル (C) を前記混練・押出性試験装置に追加投入して、同様に混練を行った。

[0071] (比較例 1 及び 2)

表の記載に従って、ポリ (3-ヒドロキシアルカノエート) 系樹脂 (A)

のみを使用した。

[0072] [溶融粘度]

各実施例で得た混練物の溶融粘度、又は、比較例 1 及び 2 ではポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）の溶融粘度をキャピログラフによって測定した。測定温度は 150℃とした。各表には押出速度 10 mm/min（剪断速度 $1.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ ）における溶融粘度（Pa·s）を記載した。

[0073] [引張試験]

各実施例で得た混練物、又は、比較例 1 及び 2 ではポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）を 160℃でプレス成型し、100 μm 厚のシートを得た。得られたシートから、3号ダンベル形状の試験片を切り抜き、引張試験用のサンプルとして使用した。

引張試験は、島津製作所製 AG-2000A を使用して実施し、測定温度：23℃、引張速度 50 mm/min とした。各表には、破断時強度（MPa）と破断時伸び（%）を記載した。

[0074] [表1]

組成(重量部)		比較例		
		1	2	
ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)	A-1	100		
	A-2		100	
ポリカプロラクトン(B)	B-1			
	B-2			
	B-3			
	B-4			
	B-5			
溶融粘度	(Pa.s)	2989	543	
引張試験	破断時強度	(MPa)	17	23
	破断時伸び	(%)	281	5

[0075]

[表2]

組成(重量部)		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)	A-1	80	80	80	60	40	20	80	60	40	20	
	A-2											
ポリカプロラクトン(B)	B-1											
	B-2	20										
	B-3		20									
	B-4			20	40	60	80					
	B-5							20	40	60	80	
熔融粘度		(Pa.s)	1312	937	1997	1548	1123	855	2653	2421	2280	2024
引張試験	破断時強度	(MPa)	15	14	26	27	27	34	28	39	42	41
	破断時伸び	(%)	172	149	371	374	358	468	367	475	508	512

[0076] [表3]

組成(重量部)		実施例				
		11	12	13	14	
ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)	A-1					
	A-2	20	40	20	20	
ポリカプロラクトン(B)	B-1				20	
	B-2					
	B-3					
	B-4	80				
	B-5		60	80	60	
熔融粘度		(Pa.s)	375	971	1337	903
引張試験	破断時強度	(MPa)	29	28	36	23
	破断時伸び	(%)	393	361	485	319

[0077] [表4]

組成(重量部)		実施例									
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	
ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)	A-1	60	40	20	60	60	40	40	20	20	
	A-2										
ポリカプロラクトン(B)	B-1	10	15	20	10	20	15	30	20	40	
	B-2										
	B-3										
	B-4	30	45	60							
	B-5				30	20	45	30	60	40	
熔融粘度		(Pa.s)	1160	714	437	1961	1368	1528	863	1132	736
引張試験	破断時強度	(MPa)	24	27	22	29	19	28	22	31	28
	破断時伸び	(%)	344	391	288	398	269	394	308	444	403

[0078]

[表5]

組成(重量部)		実施例									
		24	25	26	27	28	29	30	31	32	
ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)	A-1	50	40	30	50	40	30	30	20	10	
	A-2	10	20	10	10	20	30	10	20	10	
ポリカプロラクトン(B)	B-1	10	10	15	10	10	10	15	15	20	
	B-2										
	B-3										
	B-4	30	30	45							
	B-5				30	30	30	45	45	60	
溶融粘度		(Pa.s)	1003	857	582	1648	1484	1311	1243	1168	1070
引張試験	破断時強度	(MPa)	24	21	21	27	22	21	17	20	30
	破断時伸び	(%)	342	300	303	359	287	259	192	253	426

[0079] [表6]

組成(重量部)		実施例										
		33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	
ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)	A-1	40	40	30	30	20	20					
	A-2			10	10			20	20	20	20	
ポリカプロラクトン(B)	B-1	15	15	15	15	20	20					
	B-2											
	B-3											
	B-4	45	45	45	45	60	60	80	80	80	80	
	B-5											
グリセリン脂肪酸エステル(C)		5	10	5	10	5	10	5	10	20	30	
溶融粘度		(Pa.s)	499	243	445	366	390	294	444	354	134	129
引張試験	破断時強度	(MPa)	17	18	15	13	20	22	18	18	13	13
	破断時伸び	(%)	243	291	198	153	271	352	287	340	261	198

[0080] 表1では、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)単独で溶融粘度及び引張試験の評価を行った比較例1及び2の結果を示した。比較例1では、機械物性は比較的良好であるものの、溶融粘度が高くホットメルト接着剤としての使用に適していない。一方、分子量が比較的低いポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)を使用した比較例2では、溶融粘度は比較例1より低い値を示したものの、破断時伸びが大きく低下した。

[0081] 表2~6における各実施例では、ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)にポリカプロラクトン(B)を併用して調製した混練物について溶融粘度及び引張試験の各評価を行った。いずれの実施例も、比較例1より溶融粘度が低くホットメルト接着剤としての使用が可能であった。また、比較例2より破断時伸びが大きく、機械物性が良好であった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)、及び、ポリカプロラクトン(B)、を含有する、ホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項2] ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)が、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)共重合体である、請求項1に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項3] 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)共重合体中の3-ヒドロキシヘキサノエート単位の平均含有比率が3~25mol%である、請求項2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項4] ホットメルト接着剤用組成物は、切断速度 $1.2 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 、及び温度 150°C で測定した熔融粘度が $2,900 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項5] ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)は重量平均分子量が $100,000 \sim 1,000,000$ である、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項6] ポリカプロラクトン(B)は重量平均分子量が $20,000 \sim 250,000$ である、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項7] ポリカプロラクトン(B)は、重量平均分子量が互いに異なる2種類以上のポリカプロラクトンを含む、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項8] ポリ(3-ヒドロキシアルカノエート)系樹脂(A)／ポリカプロラクトン(B)の重量比が $95/5 \sim 5/95$ である、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項9] グリセリン脂肪酸エステル(C)を更に含有する、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤用組成物。
- [請求項10] グリセリン脂肪酸エステル(C)がグリセリンジアセトモノラウレ

ートである、請求項 9 に記載のホットメルト接着剤用組成物。

[請求項11] グリセリン脂肪酸エステル（C）の含有量が、ポリ（3-ヒドロキシアルカノエート）系樹脂（A）とポリカプロラクトン（B）の合計 100 重量部に対して、50 重量部以下である、請求項 9 に記載のホットメルト接着剤用組成物。

[請求項12] 積層体の製造方法であって、
請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤用組成物を加熱下で溶解させ、第一基材に塗布した後、塗布面を第二基材に貼り合わせ、該組成物を冷却して第一基材と第二基材を接着することによる、積層体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/36</i> (2006.01)i; <i>C09J 5/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/16</i> (2006.01)i; <i>C09J 167/04</i> (2006.01)i; <i>B32B 37/12</i> (2006.01)i FI: C09J167/04; B32B27/36; B32B37/12; C08L101/16; C09J5/06; C09J11/06		
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) B32B27/36; C09J5/06; C09J11/06; C08L101/16; C09J167/04; B32B37/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-193371 A (TOYO PURASUTO KK, SANJO JITSUGYO KK) 21 July 1999 (1999-07-21) claims 1, 2, paragraphs [0005]-[0009], example 1	1, 4-8, 12 2-3, 9-11
X A	JP 5-271638 A (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORP.) 19 October 1993 (1993-10-19) claims 1, 3-4, paragraphs [0004]-[0006], [0009], [0012], [0019], [0025]	1, 4-9, 11-12 2-3, 10
A	JP 2010-506979 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 04 March 2010 (2010-03-04) claim 15	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 May 2023		Date of mailing of the international search report 13 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/013521

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 11-193371 A	21 July 1999	(Family: none)	
JP 5-271638 A	19 October 1993	US 5169889 A claims 1, 4-5, column 2, line 51 to column 3, line 3, column 4, lines 18-28	
		EP 553394 A1	
JP 2010-506979 A	04 March 2010	US 2008/0087196 A1 claim 15	
		US 2008/0213584 A1	
		WO 2008/046000 A1	
		EP 2076577 A1	
		KR 10-2009-0066293 A	
		CN 101517026 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/36(2006.01)i; C09J 5/06(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C08L 101/16(2006.01)i; C09J 167/04(2006.01)i; B32B 37/12(2006.01)i FI: C09J167/04; B32B27/36; B32B37/12; C08L101/16; C09J5/06; C09J11/06</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B27/36; C09J5/06; C09J11/06; C08L101/16; C09J167/04; B32B37/12</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-193371 A（株式会社東洋プラスト、三條実業株式会社）21.07.1999（1999 - 07 - 21） 請求項 1、2、段落 5 - 9、実施例 1</td> <td>1, 4-8, 12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-3, 9-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 5-271638 A（ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレーション）19.10.1993（1993 - 10 - 19） 請求項 1、3 - 4、段落 4 - 6、9、12、19、25</td> <td>1, 4-9, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-3, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2010-506979 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）04.03.2010（2010 - 03 - 04） 請求項 1 5</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 11-193371 A（株式会社東洋プラスト、三條実業株式会社）21.07.1999（1999 - 07 - 21） 請求項 1、2、段落 5 - 9、実施例 1	1, 4-8, 12	A		2-3, 9-11	X	JP 5-271638 A（ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレーション）19.10.1993（1993 - 10 - 19） 請求項 1、3 - 4、段落 4 - 6、9、12、19、25	1, 4-9, 11-12	A		2-3, 10	A	JP 2010-506979 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）04.03.2010（2010 - 03 - 04） 請求項 1 5	1-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	JP 11-193371 A（株式会社東洋プラスト、三條実業株式会社）21.07.1999（1999 - 07 - 21） 請求項 1、2、段落 5 - 9、実施例 1	1, 4-8, 12																		
A		2-3, 9-11																		
X	JP 5-271638 A（ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレーション）19.10.1993（1993 - 10 - 19） 請求項 1、3 - 4、段落 4 - 6、9、12、19、25	1, 4-9, 11-12																		
A		2-3, 10																		
A	JP 2010-506979 A（スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー）04.03.2010（2010 - 03 - 04） 請求項 1 5	1-12																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.05.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.06.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>桜田 政美 4Z 3771</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013521

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-193371 A	21.07.1999	(ファミリーなし)	
JP 5-271638 A	19.10.1993	US 5169889 A claims 1, 4-5, column 2. line 51 - column 3. line 3, column 4. line 18-line 28 EP 553394 A1	
JP 2010-506979 A	04.03.2010	US 2008/0087196 A1 claim 15 US 2008/0213584 A1 WO 2008/046000 A1 EP 2076577 A1 KR 10-2009-0066293 A CN 101517026 A	