

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/003537 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 3/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/024938

(22) 国際出願日: 2018年6月29日(29.06.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村田 裕太(MURATA, Yuta); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 水之江 沙織(MIZUNOE, Saori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 中野 裕太(NAKANO, Yuta); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小畑 和仁(OBATA, Kazuhito); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 石田 恭久(ISHIDA, Yasuhisa); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 瀬戸口 進一(SETOGUCHI, Shinichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 有家 茂晴(ARIKE, Shigeharu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 武田 信司(TAKEDA, Shinji); 〒1006606 東京都千代田

区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小川 宜伸(OGAWA, Yoshinobu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小林 隆伸(KOBAYASHI, Takanobu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 松沼 宏佳(MATSUNUMA, Hiroyoshi); 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成テクノサービス株式会社内 Ibaraki (JP).

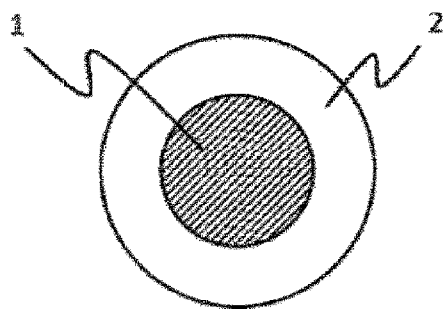
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) Title: THICKENER AND PRODUCTION METHOD FOR THICKENER

(54) 発明の名称: 増粘剤及び増粘剤の製造方法



(57) Abstract: A thickener that comprises a thickening component and a resin layer that coats the thickening component.

(57) 要約: 増粘成分と、前記増粘成分を被覆する樹脂層とを備える、増粘剤。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：増粘剤及び増粘剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、増粘剤及び増粘剤の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 油井、ガス井等の掘削時には、油井内に掘屑等の残留物が生じる。油井内の残留物を除去するため、増粘剤を添加した洗浄水を用いる。このとき、増粘剤及び水は地上で混合し、その後油井内へポンピングすることにより油井内の残留物を除去する。

[0003] また、油井掘削後から生産体勢になるまでの間、油井の安定性を向上させることを目的に、増粘剤等の添加剤を添加した掘削泥水を用いることがある（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許5 7 3 9 0 8 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 増粘剤は、水等と混ぜると直ちに溶解して粘度が上昇してしまい、洗浄水を地上から油井内へポンピングする際に大きなポンピング圧になるという問題がある。そのため、増粘剤の増粘までの時間を調節可能であることが望ましい。

[0006] 本発明の一形態は、増粘までの時間を調節可能な増粘剤、及びこの製造方法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

[0007] 前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

< 1 > 増粘成分と、前記増粘成分を被覆する樹脂層とを備える、増粘剤。

< 2 > 水酸基を有する増粘成分と、前記水酸基と反応して保護基を形成し

ており、前記保護基が脱離可能である保護物質と、を備える、増粘剤。

<3> 前記樹脂層が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、スチレン樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスルホン樹脂、シリコン樹脂、及びブチルゴムから選ばれる少なくとも一種の樹脂を含む、前記<1>に記載の増粘剤。

<4> 前記樹脂層が、単層又は複数層である、前記<1>又は<3>に記載の増粘剤。

<5> 前記樹脂層が複数層である場合、前記複数層の少なくとも1つの層に含まれる樹脂が、前記複数層の他の層に含まれる樹脂と組成が異なる、前記<1>、前記<3>及び前記<4>のいずれか1つに記載の増粘剤。

<6> 前記樹脂層が、網目状高分子を含む、前記<1>及び前記<3>～<5>のいずれか1つに記載の増粘剤。

<7> 前記樹脂層が、数平均分子量1,000～1,000,000の樹脂を含む、前記<1>及び前記<3>～<6>のいずれか1つに記載の増粘剤。

<8> 前記樹脂層が、全体に対して50質量%以下である、前記<1>及び前記<3>～<7>のいずれか1つに記載の増粘剤。

<9> 前記樹脂層の厚さが、0.1μm～1000μmである、前記<1>及び前記<3>～<8>のいずれか1つに記載の増粘剤。

<10> 前記増粘成分は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、修飾ヒドロキシエチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、グアーガム及びキタンサンガムから選ばれる少なくとも一種である、前記<1>～<9>のいずれか1つに記載の増粘剤。

<11> 増粘成分と、前記増粘成分の増粘機能を発現する部位を保護し、前記増粘成分の増粘を遅延させる保護部と、を備える増粘剤。

<12> 前記<1>及び前記<3>～<9>のいずれか1つに記載の増粘

剤の製造方法であって、前記増粘成分の表面に前記樹脂層の形成に用いる樹脂を付与した後、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する、増粘剤の製造方法。

< 1 3 > 前記増粘成分の表面に付与された前記樹脂を軟化温度以上硬化温度未満にして前記樹脂により前記増粘成分を被覆し、前記増粘成分を被覆する前記樹脂を硬化温度以上に加熱し、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する、前記< 1 2 >に記載の増粘剤の製造方法。

< 1 4 > 前記増粘成分の表面に付与された前記樹脂を溶解温度以上に加熱して前記樹脂により前記増粘成分を被覆し、前記増粘成分を被覆する前記樹脂を溶解温度未満にし、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する、前記< 1 2 >に記載の増粘剤の製造方法。

< 1 5 > 前記< 2 >に記載の増粘剤の製造方法であって、前記増粘成分の前記水酸基と、前記保護物質とを反応させて保護基を形成する、増粘剤の製造方法。

< 1 6 > 前記増粘成分は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、修飾ヒドロキシエチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、グアーガム及びキタンサンガムから選ばれる少なくとも一種である、前記< 1 2 >～< 1 5 >のいずれか 1 つに記載の増粘剤の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の一形態によれば、増粘までの時間を調節可能な増粘剤、及びこの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一形態を示す概略断面図を示す。

[図2]本発明の別の形態を示す概略断面図を示す。

[図3]本発明の別の形態を示す概略断面図を示す。

[図4]本発明の別の形態を示す概略断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発

明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。増粘剤中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

また、本開示において、「含有率」とは、特に記載がなければ、増粘剤の全量を100質量%としたときの、各成分の質量%を表す。

[0011] <増粘剤>

[第1の態様]

本開示の第1の態様に係る増粘剤は、増粘成分と、前記増粘成分を被覆する樹脂層とを備える。増粘剤は、増粘成分が樹脂層にて被覆されていることにより、増粘成分の増粘までの時間を調節できる。例えば、増粘剤は、増粘成分の機能発現を遅延させることができる。

[0012] 本開示の増粘剤は、例えば、油井用の増粘剤として用いてもよく、水と混合して洗浄水とし、油井内の残留物の除去に用いてもよい。

また、増粘剤は、増粘成分と、この増粘成分を被覆する樹脂層とを備えていれば、他に限定されるものではない。

[0013] 本開示の増粘剤は、外部からの刺激により、潜在性を失う又は潜在性を失

いやすくなる、すなわち、増粘成分の機能が発現するものであってもよく、増粘成分の機能発現までの時間を短くできるものであってもよい。外部からの刺激としては、外部圧力、振動等の機械的な刺激、電氣的な刺激、水等の溶媒、酸・アルカリ等の化学的な刺激、熱的な刺激などが挙げられる。例えば、増粘剤は、外部からの刺激により、樹脂層が壊れて増粘成分の機能が発現するものであってもよく、又は、樹脂層が脆くなり増粘成分の機能が発現するまでの時間が短くなるものであってもよい。

[0014] (増粘成分)

本開示の増粘成分は、増粘機能を発現するものであればよく、好ましくは油井用の添加剤に用いられるものであればよく、より好ましくは油井の洗浄に寄与するものであればよい。また、増粘成分は、水等の液体と接触して反応、相互作用等することにより、増粘機能を発現するものであってもよい。

[0015] 増粘成分としては、水酸基を有するものが好ましく、水酸基を有する高分子化合物がより好ましい。増粘成分としては、より具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、修飾ヒドロキシエチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、グアーガム及びキタンサンガムから選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。中でも、増粘成分としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等が好ましく、ヒドロキシエチルセルロースがより好ましい。

[0016] 増粘成分としては、例えば、常温（25℃）にて、固体又は液体のものがあり、樹脂の被覆性の観点から常温（25℃）にて固体のものが好ましい。

[0017] 増粘成分の形状は、角状、針状、丸状等が挙げられ、樹脂の被覆性の観点から、丸状又は角状が好ましい。

[0018] 増粘成分の粒径は、その機能によってさまざまであり、樹脂の被覆性の観点から、0.1 μm ～5,000 μm であることが好ましく、0.5 μm ～3,000 μm であることがより好ましく、1.0 μm ～2,000 μm であることが更に好ましく、5.0 μm ～1,000 μm であることが特に好ましい。

尚、増粘成分の粒径は、レーザー回折法、篩い分け等で測定することができる。

[0019] また、本開示の増粘剤において、樹脂層が複数の増粘成分を被覆する場合、増粘成分の粒径は、増粘剤に含まれる増粘成分の平均粒径を指す。増粘成分の平均粒径は、レーザー回折法を用いて測定される粒子径分布において、重量累積分布の小粒径側からの累積50%に対応する平均粒径（D50）である。

[0020] 本開示の増粘剤について、増粘成分の含有率は、全体に対して25質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、70質量%～99質量%であってもよく、80質量%～98質量%であってもよい。

[0021] （樹脂層）

本開示の増粘剤に含まれる樹脂層は、樹脂を用いて形成される層である。樹脂層により増粘成分を被覆することにより、増粘成分の機能発現までの時間を調節でき、例えば、増粘成分の機能発現を遅延させることができる。

尚、樹脂層は、1個の増粘成分を被覆するものであってもよく、複数個の増粘成分を被覆するものであってもよい。また、樹脂層は、1種の増粘成分を被覆するものであってもよく、複数種類の増粘成分を被覆するものであってもよい。

また、本開示において「被覆」とは、増粘成分の機能発現までの時間を調節するために、増粘成分の表面を露出させないようにすることを指す。

また、実使用状態においては、本開示の増粘剤と、本開示とは異なる、樹脂層を有さない増粘剤とを、併用することもできる。

尚、樹脂層は、洗浄水、その他添加物等の混合時の摩擦圧に耐えうるものが好ましい。

また、本開示の増粘剤において、増粘成分の表面は樹脂層により直接被覆されていてもよく、増粘成分の表面と樹脂層の間に別の層が配置され、別の層を介して増粘成分の表面が樹脂層により被覆されていてもよい。

[0022] 本開示の増粘剤としては、図面を用いて説明すると、図1に示すように、

1 個の増粘成分 1 を樹脂層 2 にて被覆したものをを用いることができる。更には、本開示の増粘剤としては、図 2 に示すように、増粘成分 3 及び増粘成分 4 といった複数種類の増粘成分を、樹脂層 5 にて被覆しているものをを用いることもできる。

[0023] また、本開示の増粘剤は、増粘成分の造粒物を樹脂層により被覆したものであってもよい。増粘成分を造粒物とすることにより、樹脂層により均一性高く被覆できる傾向にあり、増粘成分の機能発現までの時間をより遅く調節できる傾向にある。

[0024] 増粘成分の造粒物としては、増粘成分同士をバインダー樹脂等を用い、結着させて形成してもよく、結着性のある増粘成分を用い、結着させて形成してもよい。バインダー樹脂としては、樹脂層に含まれる樹脂と同じ成分であってもよく、違う成分であってもよい。

[0025] 本開示の増粘剤が、増粘成分の造粒物を樹脂層により被覆したものである場合、図 3 に示すように、複数個の増粘成分 8 を、バインダー樹脂 9 により結着させて造粒物とし、造粒物を樹脂層 10 にて被覆したものであってもよい。

[0026] 本開示の増粘剤は、図 4 に示すように、樹脂層 11 によって部分的に被覆された増粘成分 12、及び完全に被覆された増粘成分 13 の複数種類の増粘成分からなるものをを用いることもできる。

[0027] 樹脂層は、その層構造を、単層としても複数層としてもよく、目的に応じで選択することができる。

樹脂層が複数層である場合、複数層の少なくとも 1 つの層に含まれる樹脂が、複数層の他の層に含まれる樹脂と組成が異なってもよい。例えば、増粘成分の表面から見て、1 層目の樹脂層と 2 層目の樹脂層について、酸・アルカリ、水、有機溶媒等に対する溶解度が異なる、水蒸気透過度が異なるなど、性質の異なる樹脂を用いることで、樹脂層の膜厚調節以外の方法により、増粘成分の機能発現までの時間を調節することができる。

[0028] 樹脂層の厚さは、特に限定されるものではなく、増粘成分の機能を発現さ

せるまでの要求時間等を考慮して設定できる。樹脂層の厚さは、具体的には、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1,000\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、油井内に洗浄水を輸送し終わった後に直ちに増粘成分の機能を発現させるという観点から、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 800\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1.0\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $5.0\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

尚、樹脂層の厚さは、 Ga^+ イオンビームを試料のx方向及びy方向に照射してスパッタリングを行ない、2次電子を集束することによって断面を観察するFIB法によって調べることができる。

また、樹脂層の厚さとは、最小の厚さを意味する。樹脂層の厚さが最小となる領域は、例えば、電子顕微鏡による観察により確認することができる。

[0029] 樹脂層は、具体的には、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、スチレン樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスルホン樹脂、シリコーン樹脂、及びブチルゴムから選ばれる少なくとも一種の樹脂を含むことが好ましく、樹脂被覆がし易いという観点から、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂の少なくとも一方を含むことがより好ましく、エポキシ樹脂を含むことが更に好ましい。

[0030] フェノール樹脂の水酸基当量は、 $80\ \text{g}/\text{eq} \sim 200\ \text{g}/\text{eq}$ であることが好ましく、 $90\ \text{g}/\text{eq} \sim 180\ \text{g}/\text{eq}$ であることがより好ましく、 $100\ \text{g}/\text{eq} \sim 160\ \text{g}/\text{eq}$ であることが更に好ましい。

フェノール樹脂の水酸基当量は、JIS K 0070 (1992) に準じた方法で測定される値とする。

[0031] エポキシ樹脂のエポキシ当量は、 $150\ \text{g}/\text{eq} \sim 1000\ \text{g}/\text{eq}$ であることが好ましく、 $170\ \text{g}/\text{eq} \sim 800\ \text{g}/\text{eq}$ であることがより好ましく、 $180\ \text{g}/\text{eq} \sim 600\ \text{g}/\text{eq}$ であることが更に好ましい。

エポキシ樹脂のエポキシ当量は、JIS K 7236 (2009) に準

じた方法で測定される値とする。

[0032] 樹脂層は、樹脂として、OH基、COOH基及びSO₃H基から選ばれる少なくとも一種の官能基を含むアルカリ可溶性樹脂を含んでいてもよい。

[0033] また、樹脂層は、機能発現までの時間を制御する観点から、網目状高分子を含むことが好ましい。網目状高分子としては、フェノール樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。

樹脂層に含まれる樹脂の数平均分子量は、樹脂被覆がし易いという観点から、1,000～1,000,000であることが好ましい。

尚、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。

[0034] 本開示の増粘剤について、樹脂層の含有率は、全体に対して75質量%以下であってもよく、50質量%以下であってもよく、0.5質量%～40質量%であってもよく、1.0質量%～30質量%であってもよく、3.0質量%～25質量%であってもよい。

[0035] 本開示の増粘剤において、増粘成分の機能発現までの時間を確認する手法としては、示差走査熱量法（DSC法）、熱重量分析法（TGA法）、示差熱分析法（DTA法）、走査型電子顕微鏡観察（SEM観察）、エネルギー分散型X線分光法（EDX法）、集束イオンビーム法（FIB法）等が挙げられる。

[0036] 本開示の増粘剤において、例えば増粘成分として水溶性のものを選定した場合、増粘剤を水に添加し一定時間攪拌させ、残渣質量を測定することによって樹脂層の被覆量（含有率）を見積もることができる。

[0037] また、本開示の増粘剤について、SEM観察後にEDX分析を行なうことによって増粘成分の表面が樹脂により被覆されていることを確認することができる。

[0038] 樹脂層に含まれる樹脂の水蒸気透過度は、200g/m²・day以下であればよく、1g/m²・day～190g/m²・dayであることが好ましく、3g/m²・day～180g/m²・dayであることがより好ましく

、 $5\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 150\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが更に好ましく、 $10\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 100\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが特に好ましく、 $30\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 60\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることがより一層好ましい。樹脂層に含まれる樹脂の水蒸気透過度が $200\text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることにより、増粘剤と水とを混合した場合に、増粘成分の機能発現までの時間を遅くできる傾向にある。また、樹脂層に含まれる樹脂の水蒸気透過度が $1\text{ g}/\text{m}^2$ 以上であることにより、増粘成分への被覆性に優れる傾向にある。

[0039] 本開示において、樹脂層に含まれる樹脂の水蒸気透過度は、JIS Z 0208 (1976) のカップ法に準拠して測定した値である。

[0040] 樹脂層に含まれる樹脂の透過度係数は、 $200\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 190\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることがより好ましく、 $3\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 180\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが更に好ましく、 $5\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 150\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが特に好ましく、 $10\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 100\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることがより一層好ましく、 $30\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \sim 60\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ であることが更に一層好ましい。樹脂層に含まれる樹脂の透過度係数が $200\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることにより、増粘剤と水とを混合した場合に、増粘成分の機能発現までの時間を遅くできる傾向にある。また、樹脂層に含まれる樹脂の透過度係数が $1\text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2$ 以上であることにより、増粘成分への被覆性に優れる傾向にある。

なお、透過度係数は、水蒸気透過度と樹脂層の厚さとの積である。

[0041] 樹脂層に含まれる樹脂の水蒸気透過度及び透過度係数は、例えば、樹脂層に含まれる樹脂が有する官能基、硬化温度、硬化時間等の樹脂の形成条件などを変更することで適宜調節可能である。

例えば、樹脂層に含まれる樹脂として疎水性の樹脂を用いる場合、水蒸気透過度及び透過度係数が小さくなる傾向にある。一方、樹脂層に含まれる樹脂として親水性の樹脂を用いる場合、具体的には、樹脂層に含まれる樹脂が

ヒドロキシル基等の親水性の官能基を有する場合、水蒸気透過度及び透過度係数が大きくなる傾向にある。

[0042] <増粘剤の製造方法>

本開示における増粘剤の製造方法は、前述の第1の態様に係る増粘剤の製造方法であって、前記増粘成分の表面に前記樹脂を付与した後、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する方法である。

[0043] [具体例1]

以下、本開示における増粘剤の製造方法の具体例1を示す。前述の増粘剤の製造方法の具体例1は、増粘成分の表面に付与された樹脂を軟化温度以上硬化温度未満にして樹脂により増粘成分を被覆した後、増粘成分を被覆する樹脂を硬化温度以上に加熱し、増粘成分を被覆する樹脂層を形成する方法であってもよい。

この具体例1では、樹脂として熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。

[0044] 具体例1では、増粘成分の表面に樹脂層の形成に用いる樹脂を付与した後、樹脂を軟化温度以上硬化温度未満にして樹脂により増粘成分を被覆し、更に増粘成分を被覆する樹脂を硬化温度以上に加熱し、増粘成分を被覆する樹脂層を形成する方法であってもよい。なお、増粘成分を樹脂の軟化温度以上硬化温度未満とした後、増粘成分に樹脂を添加してもよく、樹脂の軟化温度以上硬化温度未満とした増粘成分の温度を樹脂の硬化温度以上に加熱してもよい。なお、樹脂の加熱温度は、樹脂の硬化温度以上であり、かつ増粘成分の変性温度（例えば、増粘成分が非水溶性又は難水溶性になる温度）未満であることが好ましい。

[0045] 例えば、具体例1における増粘剤の製造方法は、「（a）増粘成分の表面に樹脂を付与する工程。（b）樹脂を軟化温度以上硬化温度未満にして樹脂により増粘成分を被覆する工程。（c）樹脂を硬化温度以上に加熱し、増粘成分を被覆する樹脂層を形成する工程。」の3つの工程を含んで行われる。

また、樹脂層の厚さは、（a）工程～（c）工程を繰り返すことにより、調節することができる。

[0046] (a) 工程にて用いる樹脂は、溶媒に溶解させた溶液の状態であることが好ましい。(a) 工程にて用いる樹脂溶液の粘度は、増粘成分に対して均一性高く樹脂を被覆する観点から、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが更に好ましく、 $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが特に好ましい。

尚、(a) 工程にて用いる樹脂溶液の粘度は、E型粘度計を用いて測定される 25°C での粘度である。

[0047] (b) 工程及び(c) 工程にて増粘成分を加熱する方法としては、ガスバーナー、電気炉、乾燥機等による加熱が挙げられ、例えば、樹脂を軟化温度以上又は硬化温度以上の温度で保持することが容易である乾燥機又は電気炉を使用することが望ましい。

[0048] 本開示における増粘剤の製造方法において、樹脂と増粘成分との混合物を用いて増粘成分を被覆する樹脂層を形成する場合、湿式方式にて樹脂層を形成してもよい。例えば、樹脂及び必要に応じて硬化剤を溶剤に溶解させて樹脂溶液を調製し、調製した樹脂溶液と増粘成分と混合し、混合物を用いて増粘成分を被覆する樹脂層を形成してもよい。増粘成分の表面に樹脂を被覆した後、必要に応じて、被覆物を乾燥させて溶剤を揮発させたり、被覆物を加熱して樹脂を硬化させたりして、樹脂層を形成してもよい。

[0049] このとき、溶剤としては、樹脂と相溶性が高く、且つ増粘成分と反応しないものを用いればよく、更に揮発性に優れるものが好ましい。溶剤としては、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アセトン等のケトン、ジクロロメタン、酢酸エチル、エーテル類などが挙げられる。

[0050] 具体例1では、増粘剤をスプレーコーティングにより製造してもよい。例えば、増粘成分を攪拌容器内に添加して攪拌しつつ、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、フェノール系硬化剤、イミダゾール系硬化剤等の硬化剤、メチルエチルケトン等の溶剤などを含む樹脂溶液を増粘成分に噴霧し、次いで、加

熱により溶剤の除去及び熱硬化性樹脂の硬化を行って増粘剤を製造してもよい。

[0051] 本開示における増粘剤の製造方法において、増粘成分を造粒物とし、造粒物表面に樹脂層の形成に用いる樹脂を付与した後、造粒物を被覆する樹脂層を形成してもよい。

[0052] 増粘成分の造粒物としては、増粘成分同士をバインダー樹脂等を用い、結着させて形成してもよく、結着性のある増粘成分を用い、結着させて形成してもよい。

[0053] バインダー樹脂を用いて造粒物を製造する場合、増粘成分、及びバインダー樹脂を混合した後、バインダー樹脂により増粘成分同士が結着されてなる造粒物を形成してもよい。

[0054] また、バインダー樹脂と増粘成分との混合物を用いて造粒物を形成する場合、湿式方式にて造粒物を形成してもよい。例えば、バインダー樹脂及び必要に応じて硬化剤を溶剤に溶解させて樹脂溶液を調製し、調製した樹脂溶液と増粘成分と混合し、混合物を用いて増粘成分同士を結着させてなる造粒物を形成してもよい。このとき、必要に応じて、混合物を乾燥させて溶剤を揮発させたり、混合物を加熱してバインダー樹脂を硬化させたりして、造粒物を形成してもよい。

[0055] 本開示の増粘剤において、バインダー樹脂の含有率は、30質量%以下であってもよく、0.5質量%～20質量%であってもよく、1.0質量%～10質量%であってもよい。

[0056] また、本開示の増粘剤について、樹脂層及びバインダー樹脂の合計の含有率は、50質量%以下であってもよく、0.5質量%～30質量%であってもよく、1.0質量%～25質量%であってもよい。

[0057] 〔具体例2〕

以下、本開示における増粘剤の製造方法の具体例2を示す。前述の増粘剤の製造方法の具体例2は、増粘成分の表面に付与された樹脂を溶解温度以上に加熱して樹脂により増粘成分を被覆し、次いで、増粘成分を被覆する樹脂

を溶解温度未満にし、増粘成分を被覆する樹脂層を形成する方法であってもよい。

この具体例2では、樹脂として熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

尚、前述の具体例1と共通する事項については、その説明を省略する。

[0058] 具体例2では、増粘成分の表面に樹脂層の形成に用いる樹脂を付与した後、樹脂を溶解温度以上に加熱し、付与された樹脂により増粘成分を被覆し、更に溶解温度以上とした樹脂を溶解温度未満とし、増粘成分を被覆する樹脂層を形成する方法であってもよい。なお、増粘成分を樹脂の溶解温度以上に加熱した後、樹脂の溶解温度以上とした増粘成分に樹脂を添加してもよく、樹脂の溶解温度以上とした増粘成分の温度を樹脂の溶解温度未満に調節してもよい。なお、樹脂の加熱温度は、樹脂の溶解温度以上であり、かつ増粘成分の変性温度（例えば、増粘成分が非水溶性又は難水溶性になる温度）未満であることが好ましい。

[0059] 例えば、具体例2における増粘剤の製造方法は、「(a) 増粘成分を、(b) 工程にて用いる樹脂の溶解温度以上に加熱する工程。(b) 加熱した増粘成分に対し、樹脂を添加し、添加した樹脂により増粘成分を被覆する工程。(c) 増粘成分の温度を樹脂の溶解温度未満とし、増粘成分を被覆する樹脂層を形成する工程。」の3つの工程を含んで行われてもよい。

[0060] (a) 工程にて増粘成分を加熱する方法、及び樹脂を加熱する方法としては、ガスバーナー、電気炉、乾燥機等による加熱が挙げられ、増粘成分が熱分解をせず且つ極力短時間で熱する観点から、電気炉であることが好ましい。

樹脂の加熱温度及び増粘成分の加熱温度は、樹脂の溶解温度以上且つ増粘成分の熱分解温度以下であることが好ましい。

[0061] 具体例2では、タクトタイムの短縮の観点から、増粘剤を押し出し成形により製造してもよい。例えば、増粘成分とポリエチレン等の熱可塑性樹脂とを混合し、得られた混合物を押出機に投入する。そして、押出機内にて混合物を加熱し、ダイから押し出した混合物を冷却することにより、シート状、

繊維状の増粘剤を得ることができる。得られた増粘剤は必要に応じて切断し、ペレット状等にしてもよい。

[0062] 増粘剤を押し出し成形により製造する場合、押出機内での混合物の加熱温度は、熱可塑性樹脂の溶解温度以上であることが好ましく、熱可塑性樹脂の溶解温度以上であり、かつ増粘成分の変性温度未満であることがより好ましい。例えば、熱可塑性樹脂としてポリエチレンを用い、かつ増粘成分としてヒドロキシエチルセルロースを用いる場合、押出機内での混合物の加熱温度は、120℃以上140℃未満であることが好ましく、120℃～130℃であることがより好ましい。

[0063] <増粘剤>

[第2の態様]

本開示の第2の態様に係る増粘剤は、水酸基を有する増粘成分と、前記水酸基と反応して保護基を形成しており、前記保護基が脱離可能である保護物質と、を備える。この増粘剤は、増粘成分の水酸基が保護物質と反応して保護基が形成されていることにより、保護基の脱離により増粘成分の機能が発現するまでの時間を調節できる。例えば、増粘剤は、増粘成分の機能発現を遅延させることができる。

[0064] 本態様にて用いる増粘成分としては、水酸基を有するものであれば特に制限されない。増粘成分としては、水酸基を有する高分子化合物であることが好ましく、具体的には、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、修飾ヒドロキシエチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、グアーガム及びキタンサンガムから選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。

[0065] (保護物質)

本開示の増粘剤にて用いる保護物質は、増粘成分の水酸基と反応して保護基を形成し、且つ保護基が脱離可能な化合物、すなわち脱保護が可能な化合物であれば特に制限されない。保護物質としては、アルデヒド化合物、カルボニル化合物、ハロゲン化トリアルキルシリル、カルボン酸、無水カルボン

酸、ハロゲン化トリチル等が挙げられる。

[0066] アルデヒド化合物としては、増粘成分の水酸基と反応してアセタール化が可能な化合物であればよく、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グルタルアルデヒド及びグリオキザールが挙げられる。

カルボニル化合物としては、増粘成分の水酸基と反応してアセタール化が可能な化合物であればよく、アセトン等が挙げられる。

ハロゲン化トリアルキルシリルとしては、増粘成分の水酸基と反応してトリアルキルシリル化が可能な化合物であればよく、例えば、ハロゲン化トリメチルシリル、ハロゲン化トリエチルシリル及びハロゲン化ｔ－ブチルジメチルシリルが挙げられる。

カルボン酸としては、増粘成分の水酸基と反応してエステル化が可能な化合物であればよく、例えば、ギ酸、酢酸及びシュウ酸が挙げられる。

無水カルボン酸としては、増粘成分の水酸基と反応してアセチル化が可能な化合物であればよく、無水酢酸等が挙げられる。

ハロゲン化トリチルとしては、増粘成分の水酸基と反応してトリチル化が可能な化合物であればよく、トリチルクロリド等が挙げられる。

[0067] 本開示の増粘剤では、保護物質の含有率は、増粘成分１００質量％に対して、０．０００１質量％～５質量％であることが好ましく、０．００１質量％～３質量％であることがより好ましく、０．０１質量％～１質量％であることが更に好ましい。

[0068] 本開示の増粘剤では、増粘成分の水酸基の５０％以上が保護基により保護されていることが好ましく、実質的に１００％が保護基により保護されていることがより好ましい。

[0069] ＜増粘剤の製造方法＞

本開示における増粘剤の製造方法は、前述の第２の態様に係る増粘剤の製造方法であって、前記増粘成分の前記水酸基と、前記保護物質とを反応させて保護基を形成する。増粘成分の水酸基と、保護物質とを反応させて保護基を形成するときの好ましい条件は、有機合成等にて保護物質を用いて水酸基

を保護するときと同様である。

[0070] <増粘剤>

[第3の態様]

本開示の第3の態様に係る増粘剤は、増粘成分と、前記増粘成分の増粘機能を発現する部位を保護し、前記増粘成分の増粘を遅延させる保護部と、を備える。増粘剤は、増粘成分の増粘機能を発現する部位が保護されていることにより、当該部位の保護が解除されるまでの間、増粘成分の機能発現を遅延させることができる。

[0071] 増粘成分の増粘を遅延させる保護部の具体的構成としては、増粘成分の増粘機能を発現する部位を保護し、保護が解除されることにより、増粘成分の増粘を発現可能とする構成であれば特に限定されない。保護部としては、例えば、前述の第1の態様に係る増粘剤のように、増粘成分を被覆する樹脂層であってもよく、前述の第2の態様に係る増粘剤のように、増粘成分の水酸基と反応して保護基を形成する保護物質であってもよい。

実施例

[0072] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0073] <増粘剤の準備1>

増粘成分であるメトロース（水溶性セルロースエーテル、登録商標、信越化学工業株式会社）を用い、被覆樹脂として以下の表1に示す樹脂を用いた。そして、表1の項目（1）～（7）に示す配合内容にて樹脂種（樹脂及び硬化剤）をポリビンに添加し、攪拌機中で混合させた。これにより、樹脂溶液（1）～（7）をそれぞれ調製した。

[0074]

[表1]

項目	品名	樹脂種	当量	配合量(g)
(1)	ER811	三菱ケミカル株式会社製エポキシフェノールA型液状エポキシ樹脂 (希釈タイプ)	205~215	150.00
	トリエチレンテトラミン	富士フイルム和光純薬株式会社製アミン系硬化剤	24	15.00
(2)	N-670	DIC株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	205~215	100
	HP-850N	日立化成株式会社製フェノールノボラック樹脂	103	50
	2E4M Z	四国化成工業株式会社製ミタゾール系硬化剤		7.5
	M EK	株式会社ゴードン製メチルエチルケトン		493
(3)	N-670	DIC株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	205~215	100
	HP-850N	日立化成株式会社製フェノールノボラック樹脂	103	55
	2E4M Z	四国化成工業株式会社製ミタゾール系硬化剤		7.8
	M EK	株式会社ゴードン製メチルエチルケトン		510
(4)	N-670	DIC株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	205~215	100
	HP-850N	日立化成株式会社製フェノールノボラック樹脂	103	70
	2E4M Z	四国化成工業株式会社製ミタゾール系硬化剤		8.5
	M EK	株式会社ゴードン製メチルエチルケトン		559
(5)	YX-4000H	三菱ケミカル株式会社製エポキシフェニル型エポキシ樹脂	187~197	100
	M EHC-7800SS	明和化成株式会社製フェノールアルキル樹脂	174	50
	2E4M Z	四国化成工業株式会社製ミタゾール系硬化剤		7.5
	M EK	株式会社ゴードン製メチルエチルケトン		470
(6)	YX-4000H	三菱ケミカル株式会社製エポキシフェニル型エポキシ樹脂	187~197	100
	M EHC-7800SS	明和化成株式会社製フェノールアルキル樹脂	174	65
	2E4M Z	四国化成工業株式会社製ミタゾール系硬化剤		8.3
	M EK	株式会社ゴードン製メチルエチルケトン		543
(7)	YX-4000H	三菱ケミカル株式会社製エポキシフェニル型エポキシ樹脂	187~197	100
	M EHC-7800SS	明和化成株式会社製フェノールアルキル樹脂	174	80
	2E4M Z	四国化成工業株式会社製ミタゾール系硬化剤		9.0
	M EK	株式会社ゴードン製メチルエチルケトン		592

[0075] 次に、樹脂溶液(1)～(7)と増粘成分であるメトロースとを、メトロースに対して樹脂と硬化剤との合計である樹脂量が20質量%となるようにポリカップ内に添加し、混合物を攪拌した。

攪拌後、混合物を乾燥させて被覆物A～Gを得た。

その後、被覆物A～Gを120℃の乾燥機に1時間投入し、樹脂を硬化させ、増粘剤A～Gをそれぞれ作製した。

[0076] また、樹脂溶液(1)～(7)と増粘成分であるメトロースとを、メトロースに対して樹脂と硬化剤との合計である樹脂量が40質量%となるようにポリカップ内に添加し、混合物を攪拌した。

攪拌後、混合物を乾燥させて被覆物H～Nを得た。

その後、被覆物H～Nを120℃の乾燥機に1時間投入し、樹脂を硬化させ、増粘剤H～Nをそれぞれ作製した。

[0077] <増粘剤の準備 2>

表 1 に示す樹脂溶液 (1) ~ (7) と増粘成分であるメトローズとを、メトローズに対して樹脂と硬化剤との合計である樹脂量が 20 質量%となるように混合し、FS2 型ハイスピードミキサー (株式会社アーステクニカ) を用いて湿式方式にてメトローズに樹脂を被覆して増粘剤を作製した。

そして、各々作製した増粘剤を 180℃の乾燥機に入れ、80℃で 15 分、120℃で 1 時間加熱し、樹脂を硬化させて強度を高めた。以上により、樹脂溶液 (1) ~ (7) から増粘剤 A' ~ G' をそれぞれ作製した。

[0078] また、表 1 に示す樹脂溶液 (1) ~ (7) と増粘成分であるメトローズとを、メトローズに対して樹脂と硬化剤との合計である樹脂量が 40 質量%となるように混合し、FS2 型ハイスピードミキサー (株式会社アーステクニカ) を用いて湿式方式にてメトローズに樹脂を被覆して増粘剤を作製した。

そして、各々作製した増粘剤を乾燥機に入れ 80℃で 15 分、120℃で 1 時間加熱し、樹脂を硬化させて強度を高めた。以上により、樹脂溶液 (1) ~ (7) から増粘剤 H' ~ N' をそれぞれ作製した。

[0079] <樹脂種のガラス転移温度の測定>

樹脂溶液 (1) ~ (7) を、アルミニウム製パンに 10 mg 秤量し、室温で 3 時間放置することで溶媒を揮発させた。パンを蓋で密閉し、示差走査熱量計 (TA Instrument 社 DSC25) を用いて 10℃/分 で 30℃から 250℃まで昇温させ、ガラス転移温度を測定した。結果を表 2 に示す。

[0080] [表2]

樹脂溶液	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
ガラス転移温度 (℃)	105	145	136	149	127	118	113

[0081] <樹脂板の引張強度測定>

以下、(a) ~ (d) のようにして、樹脂板の引張強度を測定した。

(a) 樹脂溶液 (1) ~ (7) を、アルミ板 (縦 11 cm、横 19 cm、深さ 1 cm) の上に 15.0 g 滴下した。樹脂溶液が滴下されたアルミ板をホ

ットプレート上に置き、 110°C で1時間、 120°C で1時間の順番で樹脂溶液を加熱し、樹脂板を形成した。

(b) 加熱後、ホットプレート上で樹脂板の温度が 25°C になるまで冷却した。

(c) 樹脂板の冷却後、アルミ板より樹脂板を剥がし、幅 1 cm 、長さ 10 cm となるように切断した。この切断した樹脂板を引張強度測定用の試料とした。

(d) 引張強度測定用の試料の両端 2.5 cm ずつを引張試験機（株式会社島津製作所、AGS-X $10\text{ N}-10\text{ kN}$ ）のロードセル（ 10 kN ）で挟み、 $10\text{ mm}/\text{分}$ の速度で引っ張り、破断時の試験力を測定し、その値を樹脂板の引張強度とした。

結果を表3に示す。

[0082] [表3]

樹脂溶液	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
樹脂板の厚さ (μm)	250	500	500	500	500	500	500
引張強度 (N)	27	124	87	84	102	70	71

[0083] <水蒸気透過度及び透過度係数の測定>

樹脂層に含まれる樹脂の水蒸気透過度を、JIS Z 0208 (1976) のカップ法に準拠して測定した。水蒸気透過度を測定するための試料は、以下の(a)～(d)のようにして作製した。

(a) まず、樹脂溶液(1)～(7)を持ち手付きアルミカップ(65 mL)に 6.4 g ずつ添加した。

(b) 上記(a)にて樹脂溶液が添加されたアルミカップをホットプレート上に置き、 110°C で1時間、 120°C で30分、 150°C で30分及び 180°C で1時間、この順で樹脂溶液を加熱した。

(c) 上記(b)の後、平らな樹脂板を作製するため、加熱を止める前にアルミカップ上にガラス板をのせ、ホットプレート上で樹脂板の温度が 25°C になるまで冷却した。

(d) 上記(c)の後、アルミカップより樹脂板を剥がし、端部を研磨して平らな樹脂板を作製する。この樹脂板を水蒸気透過度を測定するための試料とした。

結果を表4に示す。なお、透過度係数は以下の式に基づき算出した。

透過度係数＝水蒸気透過度×樹脂板の厚さ

[0084] [表4]

樹脂溶液	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
水蒸気透過度 (g/m ² ・day)	210	40	45	48	2	2	3
透過度係数 (g・mm/m ² ・day)	205	38	46	45	2	2	3

[0085] <潜在性評価方法>

潜在性については、超純水に一定時間増粘剤A～N、A'～N'を水没させ、増粘成分の機能が発現するまでの時間を測定することにより評価した。

[0086] まず、以下のサンプル1～15及びサンプル1'～15'を500mLのポリビンにそれぞれ取り分け、室温にてスリーワンモーター（HEIDON社 FBL-600）を用い780rpm（回転/分）にて攪拌した。

サンプル1～7・・・増粘剤A～G：4.8g及び超純水：160mL

サンプル8～14・・・増粘剤H～N：5.6g及び超純水：160mL

サンプル15・・・メトロース：4.0g及び超純水：160mL

サンプル1'～7'・・・増粘剤A'～G'：4.8g及び超純水：160mL

サンプル8'～14'・・・増粘剤H'～N'：5.6g及び超純水：160mL

サンプル15'・・・メトロース：4.0g及び超純水：160mL

[0087] 次に、サンプル1～15及びサンプル1'～15'から、攪拌開始3時間後までは30分毎、それ以降は60分毎にスポイトでサンプル液をそれぞれ取り出し、E型粘度計（東機産業株式会社 TV-22形）にてサンプル液の粘度を測定した。

サンプル液の粘度の上昇が停止するまでの時間を飽和粘度到達時間とし、

遅延効果を確認した。

結果を表5～表8に示す。

[0088] [表5]

サンプル	15	1	2	3	4	5	6	7
被覆樹脂種	—	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
被覆樹脂量 (質量%)	—	20						
飽和粘度到達時間 (時間)	3.0	4.0	8.0	8.0	7.0	5.0	4.0	5.0

[0089] [表6]

サンプル	15	8	9	10	11	12	13	14
被覆樹脂種	—	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
被覆樹脂量 (質量%)	—	40						
飽和粘度到達時間 (時間)	3.0	5.0	17.0	16.0	15.0	7.0	7.0	7.0

[0090] [表7]

サンプル	15'	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'
被覆樹脂種	—	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
被覆樹脂量 (質量%)	—	20						
飽和粘度到達時間 (時間)	3.0	4.0	5.0	5.0	4.0	5.0	4.0	4.0

[0091] [表8]

サンプル	15'	8'	9'	10'	11'	12'	13'	14'
被覆樹脂種	—	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
被覆樹脂量 (質量%)	—	40						
飽和粘度到達時間 (時間)	3.0	5.0	12.0	12.0	11.0	6.0	7.0	6.0

[0092] 表5～表8に示すように、メトロースを樹脂で被覆することにより、サンプル液の粘度上昇が停止するまでの時間を、樹脂で被覆していないメトロース（表5～表8中のサンプル15及び15'）よりも遅延させることができた。

また、表5～表8に示すように、樹脂の被覆量を多くすることにより、サンプル液の粘度上昇が停止するまでの時間を遅延させることができた。

[0093] <増粘剤の準備3>

増粘成分であるメトロース（水溶性セルロースエーテル、登録商標、信越

化学工業株式会社)と被覆樹脂(ポリエチレン)とを、下記の表9の項目O～Wに示すようにそれぞれ混合させた。

[0094] [表9]

項目	品名	種類	配合量 (g)
O	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	100
	ペトロセン226	東ソー株式会社製 低密度ポリエチレン	100
P	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	150
	ペトロセン226	東ソー株式会社製 低密度ポリエチレン	50
Q	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	66
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	134
R	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	100
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	100
S	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	150
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	50
T	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	160
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	40
U	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	170
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	30
V	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	180
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	20
W	メトローズ	信越化学工業株式会社製 水溶性セルロースエーテル	190
	スミカセンC215	住友化学株式会社製 低密度ポリエチレン	10

[0095] 混合物をそれぞれ押出機(株式会社東洋精機製作所 ラボプラスミル4 C150-01)に投入した。押出機の回転軸の回転数を60rpm(回転/分)、熱電対の温度を120℃に設定し、混合物を押出して直径3mmの繊維状の生成物を得た。生成物を長さ3mmに切断し、ペレット状の増粘剤O～Wを得た。

[0096] <潜在性評価方法>

潜在性については、超純水に一定時間増粘剤O～Wを水没させ、増粘剤の機能が発現するまでの時間を測定することにより評価した。

[0097] まず、以下のサンプル16～24を500mLのポリビンにそれぞれ取り分け、室温にてスリーワンモーター(HEIDON社 FBL-600)を用い780rpm(回転/分)にて攪拌した。

サンプル16・・・増粘剤O：8.0g及び超純水：160mL

サンプル 17・・・増粘剤 P：6.0 g 及び超純水：160 mL

サンプル 18・・・増粘剤 Q：12.12 g 及び超純水：160 mL

サンプル 19・・・増粘剤 R：8.0 g 及び超純水：160 mL

サンプル 20・・・増粘剤 S：6.0 g 及び超純水：160 mL

サンプル 21・・・増粘剤 T：5.0 g 及び超純水：160 mL

サンプル 22・・・増粘剤 U：4.7 g 及び超純水：160 mL

サンプル 23・・・増粘剤 V：4.44 g 及び超純水：160 mL

サンプル 24・・・増粘剤 W：4.2 g 及び超純水：160 mL

[0098] 次に、サンプル 16～24 から、攪拌開始 3 時間後までは 30 分毎、それ以降は 60 分毎にスポイトでサンプル液をそれぞれ取り出し、E 型粘度計（東機産業株式会社 TV-22 形）にてサンプル液の粘度を測定した。

攪拌開始後、サンプル液の粘度の上昇が停止するまでの時間を飽和粘度到達時間とし、遅延効果を確認した。

結果を表 10 に示す。なお、表 10 中、樹脂被覆量は、メトロースに対する樹脂量を意味する。

[0099] [表10]

サンプル	16	17	18	19	20	21	22	23	24
被覆樹脂量（質量％）	100	33	200	100	33	25	18	11	5
飽和粘度到達時間（時間）	11.0	11.0	14.0	14.0	11.0	10.0	8.0	8.0	8.0

[0100] 表 10 に示すように、メトロースを樹脂で被覆することにより、粘度上昇が停止するまでの時間を、樹脂で被覆していないメトロース（表 5～表 8 中のサンプル 15 及び 15'）よりも遅延させることができた。

また、表 10 に示すように、樹脂の被覆量を多くすることにより、サンプル液の粘度上昇が停止するまでの時間を遅延させることができた。

[0101] <増粘剤の準備 4>

増粘成分であるヒドロキシエチルセルロースをグリオキザール処理した増粘剤（グリオキザール処理 HEC、増粘剤 1～4）を準備し、ヒドロキシエチルセルロースをグリオキザール処理していない増粘剤（増粘剤 5）を準備した。表 11 に示す増粘剤 1～5 の粘度は、増粘剤 1～5 を用いて 1 質量%

又は2質量%の水溶液を調製し、25℃で60回転／分撹拌させたときの粘度（飽和粘度）である。

また、表11に示す増粘剤1～5の吸水率は、増粘剤1～5をそれぞれ25℃85%にて72時間放置した後、次式（1）に基づき吸水率を求めた。

$$\text{吸水率 (\%)} = [(M2 - M1) / M1] \times 100 \quad \dots \text{式 (1)}$$

M1：放置前の増粘剤の質量（g）

M2：25℃85%にて72時間放置した後の増粘剤の質量（g）

[0102] [表11]

増粘剤		増粘剤粘度 (mPa・s)	吸水率 (%)
1	グリオキザール処理HEC	1000-2000 (2質量%)	1.1
2	グリオキザール処理HEC	4800-6000 (2質量%)	1.5
3	グリオキザール処理HEC	2400-3000 (1質量%)	2.1
4	グリオキザール処理HEC	4000-5500 (1質量%)	2.9
5	未処理HEC	1300-2100 (1質量%)	4.4

[0103] <潜在性評価方法>

潜在性については、超純水に一定時間増粘剤1～5を水没させ、増粘剤の機能が発現するまでの時間を測定することにより評価した。

[0104] まず、以下のサンプル25～29を500mLのポリビンにそれぞれ取り分け、室温にてスリーワンモーター（HEIDON社 FBL-600）を用い780rpm（回転／分）にて撹拌した。

サンプル25・・・増粘剤1：2.3g及び超純水：160mL

サンプル26・・・増粘剤2：2.3g及び超純水：160mL

サンプル27・・・増粘剤3：1.5g及び超純水：160mL

サンプル28・・・増粘剤4：1.5g及び超純水：160mL

サンプル29・・・増粘剤5：3.2g及び超純水：160mL

[0105] 次に、サンプル 25～28 の各々のサンプルから、攪拌開始 3 時間後までは 30 分毎、それ以降は 60 分毎にスポイトでサンプル液をそれぞれ取り出し、E 型粘度計（東機産業株式会社 TV-22 形）にてサンプル液の粘度を測定した。サンプル 29 においては、攪拌開始後 1 分毎にスポイトでサンプル液を取り出し、同様にサンプル液の粘度を測定した。

攪拌開始からサンプル液の粘度の上昇が開始するまでの時間を増粘抑制時間、攪拌開始から粘度の上昇が停止するまでの時間を飽和粘度到達時間とし、増粘成分の機能発現の遅延効果を確認した。

結果を表 12 に示す。

[0106] [表12]

サンプル	25	26	27	28	29
増粘抑制時間(h)	2.5	2.0	2.5	3.0	—
飽和粘度到達時間(h)	4.0	3.0	4.0	6.0	0.02

[0107] 表 12 に示すように、グリオキザール処理 HEC は、未処理 HEC と比較して増粘抑制時間及び飽和粘度到達時間が遅延し、グリオキザール処理により HEC の溶解が遅延することが明らかとなった。

[0108] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的且つ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

符号の説明

[0109] 1. 増粘成分、2. 樹脂層、3. 増粘成分、4. 増粘成分、5. 樹脂層、8. 増粘成分、9. バインダー樹脂、10. 樹脂層、11. 樹脂層、12. 増粘成分、13. 増粘成分

請求の範囲

- [請求項1] 増粘成分と、前記増粘成分を被覆する樹脂層とを備える、増粘剤。
- [請求項2] 水酸基を有する増粘成分と、前記水酸基と反応して保護基を形成しており、前記保護基が脱離可能である保護物質と、を備える、増粘剤。
- [請求項3] 前記樹脂層が、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フッ素樹脂、ナイロン樹脂、スチレン樹脂、アクリロニトリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリスルホン樹脂、シリコン樹脂、及びブチルゴムから選ばれる少なくとも一種の樹脂を含む、請求項1に記載の増粘剤。
- [請求項4] 前記樹脂層が、単層又は複数層である、請求項1又は請求項3に記載の増粘剤。
- [請求項5] 前記樹脂層が複数層である場合、前記複数層の少なくとも1つの層に含まれる樹脂が、前記複数層の他の層に含まれる樹脂と組成が異なる、請求項1、請求項3及び請求項4のいずれか1項に記載の増粘剤。
- [請求項6] 前記樹脂層が、網目状高分子を含む、請求項1及び請求項3～請求項5のいずれか1項に記載の増粘剤。
- [請求項7] 前記樹脂層が、数平均分子量1,000～1,000,000の樹脂を含む、請求項1及び請求項3～請求項6のいずれか1項に記載の増粘剤。
- [請求項8] 前記樹脂層が、全体に対して50質量%以下である、請求項1及び請求項3～請求項7のいずれか1項に記載の増粘剤。
- [請求項9] 前記樹脂層の厚さが、0.1 μm ～1000 μm である、請求項1及び請求項3～請求項8のいずれか1項に記載の増粘剤。
- [請求項10] 前記増粘成分は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチル

セルロース、修飾ヒドロキシエチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、グアーガム及びキタンサンガムから選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の増粘剤。

[請求項11] 増粘成分と、前記増粘成分の増粘機能を発現する部位を保護し、前記増粘成分の増粘を遅延させる保護部と、を備える増粘剤。

[請求項12] 請求項 1 及び請求項 3 ～請求項 9 のいずれか 1 項に記載の増粘剤の製造方法であって、

前記増粘成分の表面に前記樹脂層の形成に用いる樹脂を付与した後、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する、増粘剤の製造方法。

[請求項13] 前記増粘成分の表面に付与された前記樹脂を軟化温度以上硬化温度未満にして前記樹脂により前記増粘成分を被覆し、

前記増粘成分を被覆する前記樹脂を硬化温度以上に加熱し、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する、請求項 1 2 に記載の増粘剤の製造方法。

[請求項14] 前記増粘成分の表面に付与された前記樹脂を溶解温度以上に加熱して前記樹脂により前記増粘成分を被覆し、

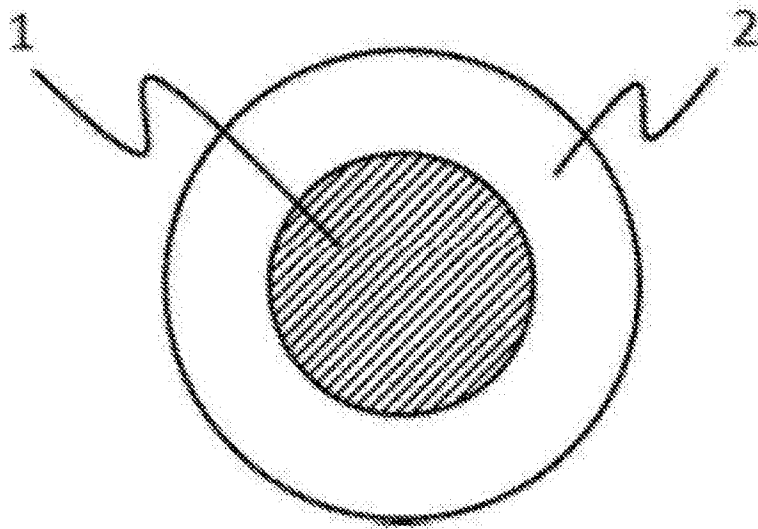
前記増粘成分を被覆する前記樹脂を溶解温度未満にし、前記増粘成分を被覆する前記樹脂層を形成する、請求項 1 2 に記載の増粘剤の製造方法。

[請求項15] 請求項 2 に記載の増粘剤の製造方法であって、

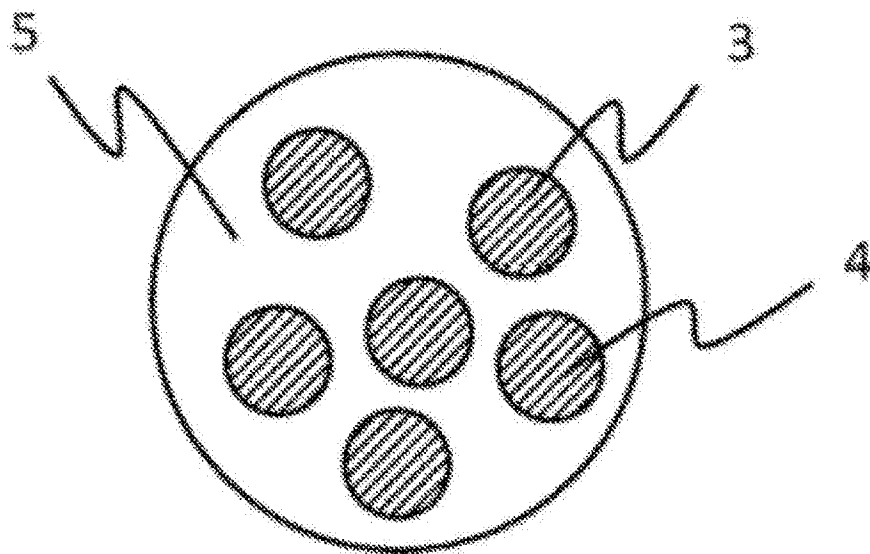
前記増粘成分の前記水酸基と、前記保護物質とを反応させて保護基を形成する、増粘剤の製造方法。

[請求項16] 前記増粘成分は、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、修飾ヒドロキシエチルセルロース、ポリアニオン性セルロース、グアーガム及びキタンサンガムから選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 2 ～請求項 1 5 のいずれか 1 項に記載の増粘剤の製造方法。

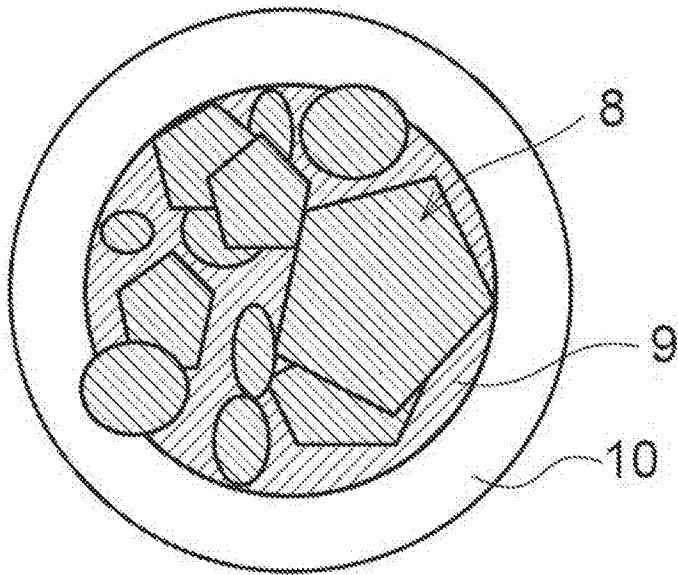
[図1]



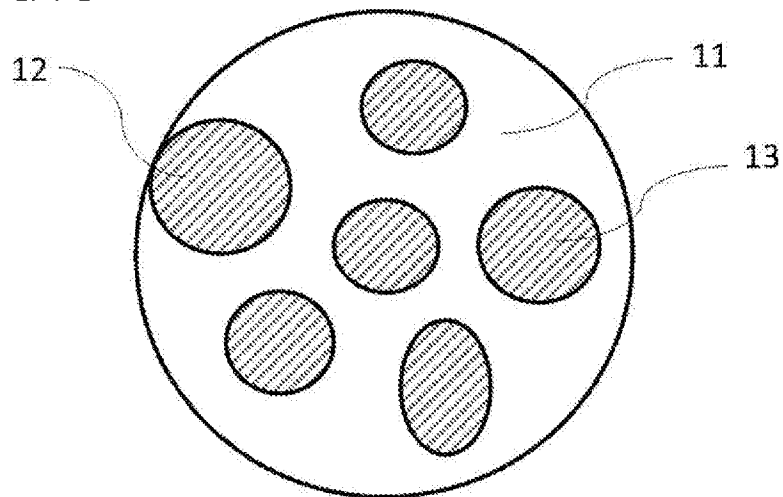
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09K3/00 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C09K3/00

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-77129 A (NAMICS CORP.) 19 April 2012, claims, paragraph [0015], examples 1-12 (Family: none)	1, 3, 4, 9, 11
X	WO 2016/060120 A1 (OJI HOLDINGS CORP.) 21 April 2016, claims, paragraphs [0001]-[0003], [0013], [0060], [0061], examples 1-26 & US 2017/0226407 A1, claims, paragraphs [0001]-[0003], [0020], [0084], [0085], examples 1-26 & EP 3208323 A1 & CA 2964727 A & CN 107001910 A	1
X	JP 7-138131 A (YUHO CHEMICALS INC.) 30 May 1995, claims, paragraphs [0016], [0028], examples 1-4, 9, 10 (Family: none)	1, 3, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier 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
07.09.2018

Date of mailing of the international search report
02.10.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/024938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-504821 A (CONSTRUCTION RESEARCH AND TECHNOLOGY GMBH) 05 February 2009, claims, paragraphs [0042]-[0054], examples 1-5, 9, 10 & US 2010/0234490 A1, claims, paragraphs [0062]-[0076], examples 1-5, 9, 10 & WO 2007/017286 A1 & EP 1912919 A1 & CN 101268028 A	1-12, 15, 16
X	JP 2017-105670 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 15 June 2017, claims, paragraphs [0008], [0011], [0013]-[0018], [0027] (Family: none)	1, 3-14, 16
X	JP 2-161015 A (KONOIKE CONSTR LTD.) 20 June 1990, page 4, upper right column, lines 12-18, all drawings (Family: none)	2, 10, 11, 15, 16
X	JP 57-121083 A (SANYO KOKUSAKU PULP CO.) 28 July 1982, claims, page 2, lower left column, lines 6-11, examples 1, 2 (Family: none)	2, 10, 11, 15, 16
X	JP 47-1601 B2 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 17 January 1972, claims, examples 1, 3, 4 (Family: none)	2, 10, 11, 15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/024938

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

[see extra sheet]

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024938

Document 1: JP 2012-77129 (NAMICS CORP) 19 April 2012, claims, paragraph [0015], embodiments 1-12 (Family: none)

Document 2: WO 2016/060120 (OJI HOLDINGS CORP) 21 April 2016, claims, paragraphs [0001]-[0003], [0013], [0060]-[0061], embodiments 1-26 & US 2017/0226407 A1 (CLAIMS, [0001]-[0003], [0020], [0084]-[0085], EXAMPLE 1-26) & EP 3208323 A1 & CA 2964727 A & CN 107001910 A

Document 3: JP 7-138131 A (YUHO CHEMICAL CO LTD) 30 May 1995, claims, paragraphs [0016], [0028], embodiments 1-4, 9, 10 (Family: none)

(Invention 1) Claim 1, claims 3-9, claim 10 (where claims 1 and 3-9 are cited), claims 12-14, claim 16 (where claims 12-14 are cited)

Claim 1, claims 3-9, claim 10 (where claims 1 and 3-9 are cited), claims 12-14, and claim 16 (where claims 12-14 are cited) have the special technical feature of being a thickener provided with a thickening component and a resin layer for covering the thickening component, and are therefore classified as Invention 1.

(Invention 2) Claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, claim 16 (where claim 15 is cited)

Claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, and claim 16 (where claim 15 is cited) share with claim 1 classified as Invention 1 the technical feature of being a thickener provided with a thickening component. However, this technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the content disclosed in documents 1-3, and thus this technical feature cannot be said to be a special technical feature. Moreover, no other identical or corresponding special technical feature exists between these inventions.

Moreover, claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, and claim 16 (wherein claim 15 is cited) are not dependent claims of claim 1. Furthermore, claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, and claim 16 (where claim 15 is cited) are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as Invention 1.

As such, claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, and claim 16 (where claim 15 is cited) cannot be classified as Invention 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/024938

As such, claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, and claim 16 (where claim 15 is cited) cannot be classified as Invention 1.

Claim 2, claim 10 (where claim 2 is cited), claim 15, and claim 16 (where claim 15 is cited) have the special technical feature of being a thickener provided with a thickening component having a hydroxy group, and a protective substance that reacts with the hydroxy group to form a protective group, it being possible to eliminate the protective group, and are therefore classified as Invention 2.

(Invention 3) Claim 11

Claim 11 shares with claim 1 classified as Invention 1 and claim 3 classified as Invention 2 the technical feature of being a thickener provided with a thickening component. However, this technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the content disclosed in documents 1-3, and thus this technical feature cannot be said to be a special technical feature. Moreover, no other identical or corresponding special technical feature exists between these inventions.

Moreover, claim 11 is not a dependent claim of claims 1 and 2. Furthermore, claim 11 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as Invention 1 or 2.

As such, claim 11 cannot be identified as either Invention 1 or Invention 2.

Claim 11 has the special technical feature of being a thickener provided with a thickening component and a protective section that protects a site where the thickening function of the thickening component is developed and delays thickening of the thickening component, and is therefore classified as Invention 3.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

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 2012-77129 A（ナミックス株式会社）2012.04.19, 特許請求の範囲、【0015】、実施例1～12（ファミリーなし）	1, 3, 4, 9, 11
X	WO 2016/060120 A1（王子ホールディングス株式会社）2016.04.21, 特許請求の範囲、【0001】～【0003】、【0013】、【0060】～【0061】、実施例1～26 & US 2017/0226407 A1 (CLAIMS, [0001]-[0003], [0020], [0084]-[0085], EXAMPLE 1-26) & EP 3208323 A1 & CA 2964727 A & CN 107001910 A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2018

国際調査報告の発送日

02.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

上條 のぶよ

4Z

9454

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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 7-138131 A (ユーホーケミカル株式会社) 1995.05.30, 特許請求の範囲、【0016】、【0028】、実施例1～4, 9, 10 (ファミリーなし)	1, 3, 4
X	JP 2009-504821 A (コンストラクション リサーチ アンド テクノロジー ゲーエムベーパー) 2009.02.05, 特許請求の範囲、【0042】～【0054】、実施例1～5, 9, 10 & US 2010/0234490 A1 (CLAIMS, [0062]-[0076], EXAMPLE 1-5, 9, 10) & WO 2007/017286 A1 & EP 1912919 A1 & CN 101268028 A	1-12, 15, 16
X	JP 2017-105670 A (日立化成株式会社) 2017.06.15, 特許請求の範囲、【0008】、【0011】、【0013】～【0018】、【0027】 (ファミリーなし)	1, 3-14, 16
X	JP 2-161015 A (株式会社鴻池組) 1990.06.20, 4頁右上欄12～18行、図 (ファミリーなし)	2, 10, 11, 15, 16
X	JP 57-121083 A (山陽国策パルプ株式会社) 1982.07.28, 特許請求の範囲、2頁左下欄6～11行、実施例1, 2 (ファミリーなし)	2, 10, 11, 15, 16
X	JP 47-1601 B2 (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 1972.01.17, 特許請求の範囲、実施例1, 3, 4 (ファミリーなし)	2, 10, 11, 15, 16

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 : JP 2012-77129 A (ナミックス株式会社) 2012.04.19, 特許請求の範囲、【0015】、実施例 1 ~ 12 (ファミリーなし)

文献 2 : WO 2016/060120 A1 (王子ホールディングス株式会社) 2016.04.21, 特許請求の範囲、【0001】~【0003】、【0013】、【0060】~【0061】、実施例 1 ~ 26 & US 2017/0226407 A1 (CLAIMS, [0001]-[0003], [0020], [0084]-[0085], EXAMPLE 1-26) & EP 3208323 A1 & CA 2964727 A & CN 107001910 A

文献 3 : JP 7-138131 A (ユーホーケミカル株式会社) 1995.05.30, 特許請求の範囲、【0016】、【0028】、実施例 1 ~ 4, 9, 10 (ファミリーなし)

(発明 1) 請求項 1、請求項 3 ~ 9、請求項 10 (請求項 1、3 ~ 9 を引用する部分)、請求項 12 ~ 14、請求項 16 (請求項 12 ~ 14 を引用する部分)

請求項 1、請求項 3 ~ 9、請求項 10 (請求項 1、3 ~ 9 を引用する部分)、請求項 12 ~ 14、請求項 16 (請求項 12 ~ 14 を引用する部分) は、増粘成分と、前記増粘成分を被覆する樹脂層とを備える、増粘剤という特別な技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 2、請求項 10 (請求項 2 を引用する部分)、請求項 15、請求項 16 (請求項 15 を引用する部分)

請求項 2、請求項 10 (請求項 2 を引用する部分)、請求項 15、請求項 16 (請求項 15 を引用する部分) は、発明 1 に区分された請求項 1 と、増粘成分を備える増粘剤という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 ~ 3 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 2、請求項 10 (請求項 2 を引用する部分)、請求項 15、請求項 16 (請求項 15 を引用する部分) は、請求項 1 の従属請求項ではない。また、請求項 2、請求項 10 (請求項 2 を引用する部分)、請求項 15、請求項 16 (請求項 15 を引用する部分) は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 2、請求項 10 (請求項 2 を引用する部分)、請求項 15、請求項 16 (請求項 15 を引用する部分) は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 2、請求項 10 (請求項 2 を引用する部分)、請求項 15、請求項 16 (請求項 15 を引用する部分) は、水酸基を有する増粘成分と、前記水酸基と反応して保護基を形成しており、前記保護基が脱離可能である保護物質とを備える、増粘剤という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 11

請求項 11 は、発明 1 に区分された請求項 1 及び発明 2 に区分された請求項 3 と、増粘成分を備える増粘剤という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 ~ 3 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 11 は、請求項 1 及び 2 の従属請求項ではない。また、請求項 11 は、発明 1 又は 2 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 11 は発明 1 又は 2 のいずれにも区分できない。

そして、請求項 11 は、増粘成分と、前記増粘成分の増粘機能を発現する部位を保護し、前記増粘成分の増粘を遅延させる保護部とを備える増粘剤という特別な技術的特徴を有しているので、発明 3 に区分する。