

(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
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/182029 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064179
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 12 日(12.05.2016)
- (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 2015-098720 2015 年 5 月 14 日(14.05.2015) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人理化学研究所(RIKEN) [JP/JP]; 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 沼田 圭司(NUMATA, Keiji); 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP). 矢澤 健二郎(YAZA-WA, Kenjiro); 〒3510198 埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 国立研究開発法人理化学研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目 4 番 10 号 アクロポリス 21ビル 8 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: MOLDED ARTICLE, FILM, AND METHOD FOR PREVENTING THERMAL DEFORMATION

(54) 発明の名称: 成形品、フィルム、及び熱変形の抑制方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a method for preventing the occurrence of thermal deformation of a molded article and a film each produced by molding a structural protein; and a molded article and a film, each of which does not undergo thermal deformation. A molded article produced by molding a structural protein and having a birefringence of 1.0×10^{-5} to 10.0×10^{-5} can be prevented from thermal deformation by adjusting the water content in the molded article to 0 to 8.5% by mass.

(57) 要約: 構造タンパク質を成形して得られた成形品及びフィルムの熱変形の抑制方法、並びに熱変形が抑制された成形品及びフィルムを提供することを目的とする。構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ である成形品の含水率を 0～8.5 質量%にすることにより、熱変形を抑制することができる。



WO 2016/182029 A1

明 細 書

発明の名称： 成形品、フィルム、及び熱変形の抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、成形品、フィルム、及び熱変形の抑制方法に関し、より詳しくは構造タンパク質を成形して得られる成形品及びフィルムの熱変形の抑制方法、並びに熱変形が抑制された成形品及びフィルムに関する。

背景技術

[0002] シルクやクモの巣に含まれる構造タンパク質「フィブロイン」は、堅牢性に加え、生体適合性や生分解性を有するため、衣類用途以外に医療用途や化粧品用途にもその活用の幅が広がっている。

例えば特許文献1には、フィブロイン溶液から骨の修復、補強、又は置換のための移植可能な材料を調製する方法が報告されており、得られた材料が移植部位の骨に匹敵する耐荷重性を有するほか、骨組織に置き換えられるように徐々に分解される吸収性を有することが記載されている。

また、特許文献2には、脂肪族カルボン酸を添加して得られたシルクフィブロイン溶液を凍結、融解するシルクフィブロイン多孔質体の製造方法が報告されており、得られた多孔質体が吸水性や安全性に優れ、保湿などを目的とした化粧品・エステ分野等に広く適用できることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2011-525400号公報

特許文献2：特開2012-82244号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] フィブロイン等の構造タンパク質を合成樹脂の代替品として工業製品の構造材料等に利用するためには、十分な熱的安定性を確保することが必要になるが、本発明者らは例えば蚕繭から得られたシルクフィブロインをフィルム

状に成形したものが50℃付近と180℃付近にガラス転移点が現れる、即ち、これらの温度付近以上では熱変形が生じてしまうことを明らかにしている。

本発明は、構造タンパク質を成形して得られた成形品の熱変形の抑制方法、並びに熱変形が抑制された成形品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

[0005] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、構造タンパク質を成形して得られる成形品のガラス転移点は、含水率が特定の値より高い場合に現れ、含水率がその値以下では熱変形が生じ難くなることを見出し、本発明を完成させた。

[0006] 即ち、本発明は以下の通りである。

<1> 構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ である成形品であって、含水率が0～8.5質量%であることを特徴とする成形品。

<2> 前記構造タンパク質が、フィブロインである、<1>に記載の成形品。

<3> 前記フィブロインが、カイコ、ハチ、ハエ、クモ、又はトビケラ由来である、<2>に記載の成形品。

<4> 構造タンパク質を成形して得られたフィルムであって、含水率が0～8.5質量%であることを特徴とするフィルム。

<5> 前記構造タンパク質が、フィブロインである、<4>に記載のフィルム。

<6> 前記フィブロインが、カイコ、ハチ、ハエ、クモ、又はトビケラ由来である、<5>に記載のフィルム。

<7> 構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ である成形品の熱変形の抑制方法であって、前記成形品が50℃以上に加熱されるときに、含水率を0～8.5質量%に保持することを特徴とする、熱変形の抑制方法。

＜８＞前記構造タンパク質が、フィブロインである、＜７＞に記載の熱変形の抑制方法。

＜９＞構造タンパク質を成形して得られたフィルムの熱変形の抑制方法であって、前記フィルムが５０℃以上に加熱されるときに、含水率を０～８．５質量％に保持することを特徴とする、熱変形の抑制方法。

＜１０＞前記構造タンパク質が、フィブロインである、＜９＞に記載の熱変形の抑制方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、構造タンパク質を成形して得られる成形品の熱変形を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図１] B o m b y x m o r i 由来のシルクフィブロインフィルムの各相対湿度条件下での熱重量分析の結果である。

[図２] B o m b y x m o r i 由来のシルクフィブロインフィルムの含水率毎の示差走査熱量測定の結果である。

[図３] B o m b y x m o r i の蚕繭、シルクフィブロイン、シルクフィブロインフィルムの示差走査熱量測定の結果である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の詳細を説明するに当たり、具体例を挙げて説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り以下の内容に限定されるものではなく、適宜変更して実施することができる。

[0010] ＜成形品＞

本発明の一態様である成形品（以下、「本発明の成形品」と略す場合がある。）は、構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が 1.0×10^{-5} ～ 10.0×10^{-5} である成形品であり、含水率が０～８．５質量％であることを特徴とする。

前述のように、本発明者らはシルクフィブロインをフィルム状に成形したものにガラス転移点が現れることを明らかとしているが、蚕繭自体や紡績し

た絹糸にはこのようなガラス転移点が現れないことも確認している。これは、蚕繭や絹糸ではタンパク質分子の配向性が高いために相転移が生じない一方、フィルム状に成形したものではタンパク質分子の配向性が低い非晶質の状態にあり、温度条件によって準安定な状態に相転移してしまうためであると考えられる。「複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ 」という数値は、成形品がこのように非晶質の状態にあることを表しているのである。

そして、本発明者らは、フィルム状に成形したもののこのようなガラス転移点は、含水率が特定の値より高い場合に現れ、含水率が特定の値以下では現れないことを明らかとしており、含水率がその値以下では熱変形が生じ難くなることを見出したのである。ここで、含水率が $1.4\% \sim 10.5\%$ のシルクフィブロインフィルムの示差走査熱量測定の結果を図2に示す。 50°C 付近のガラス転移点は、含水率が 9% 以上になると現れるとともに、その熱量が含水率に依存することが明らかである。これは、水分子がタンパク質内において可塑剤としての役割を果たし、含水率が十分に低いフィルムでは相転移が生じ難くなっているものと考えられる。一方、高温側のガラス転移点は、含水率に依存していないことから、タンパク質分子の疎水性相互作用や水素結合の切断・組み換えによる構造変化に基づいたものであると考えられる。

即ち、本発明の成形品は、「複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ 」の成形品でありながら、熱変形が生じ難い優れた特長を有しているのである。

なお、「構造タンパク質」とは、生体内において構造や形態を形成・保持する役割を果たす公知のタンパク質を意味するものとする。

また、「構造タンパク質を成形」とするとは、構造タンパク質を固体材料として目的の形に加工することを意味し、例えば物品の表面に構造タンパク質層を形成させること等も「構造タンパク質を成形」することに含まれるものとする。

[0011] 本発明の成形品は、構造タンパク質を成形して得られたものであるが、構

造タンパク質の具体的種類や成形品に含まれるその他の成分等は、特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。以下、具体例を挙げて説明する。

構造タンパク質としては、フィブロイン、コラーゲン、ケラチン、アクチン、ミオシン、エラスチンが挙げられる。この中でもフィブロインが特に好ましい。

なお、フィブロインは、何れの生物由来のものであってもよいが、カイコ、ハチ、ハエ、クモ、トビケラ由来のものが好ましい。また、本発明の成形品に含まれる構造タンパク質は、1種類に限らず、2種類以上を含むものであってもよい。

本発明の成形品は、その他の成分を含むものであってもよく、例えばシルクに含まれるセリシン、蚕繭層に含まれるシュウ酸カルシウムを含むことが挙げられる。

[0012] 本発明の成形品の構造タンパク質の含有量（2種類以上含む場合は総含有量）は、通常80質量%以上、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上である。

[0013] 本発明の成形品は、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ の成形品であるが、好ましくは 2.0×10^{-5} 以上、より好ましくは 4.0×10^{-5} 以上、さらに好ましくは 5.0×10^{-5} 以上であり、好ましくは 9.0×10^{-5} 以下、より好ましくは 8.0×10^{-5} 以下、さらに好ましくは 7.5×10^{-5} 以下である。

なお、「複屈折率」は、例えばスライドガラスに成形品を貼り付け、位相差顕微鏡でベースラインを測定後、リターダンスを測定し、この平均値と標準偏差を算出して、直径（nm）の平均と標準偏差の値で除することで算出することができる。

[0014] 本発明の成形品は、含水率が0～8.5質量%であることを特徴とするが、好ましくは1.0質量%以上であり、好ましくは8.0質量%以下、さらに好ましくは7.0質量%以下である。上記範囲内であると、熱変形を抑制し

易くなる。

[0015] <フィルム>

本発明の別の一態様であるフィルム（以下、「本発明のフィルム」と略す場合がある。）は、構造タンパク質を成形して得られたフィルムであり、含水率が0～8.5質量%であることを特徴とする。

前述のように、本発明者らはシルクフィブロインをフィルム状に成形したものにガラス転移点が現れることを明らかとするとともに、含水率が所定量以下では熱変形が生じ難くなることを見出している。

即ち、本発明のフィルムは、構造タンパク質を成形して得られたフィルムでありながら、熱変形が生じ難い優れた特長を有しているのである。

[0016] 本発明のフィルムは、構造タンパク質を成形して得られたものであるが、構造タンパク質の具体的種類、フィルムに含まれるその他の成分、構造タンパク質の含有量、含水率等は、前述の<成形品>において説明したものと同様である。

なお、本発明のフィルムの厚さは、通常1.0 μm 以上、好ましくは5.0 μm 以上、より好ましくは15 μm 以上である。

[0017] <熱変形の抑制方法>

本発明の別の一態様である熱変形の抑制方法（以下、「本発明の抑制方法1」と略す場合がある。）は、構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ である成形品の熱変形の抑制方法であり、成形品が50℃以上に加熱されるときに、含水率を0～8.5質量%に保持することを特徴とする。

同様に、本発明の別の一態様である熱変形の抑制方法（以下、「本発明の抑制方法2」と略す場合がある。）は、構造タンパク質を成形して得られたフィルムの熱変形の抑制方法であり、フィルムが50℃以上に加熱されるときに、含水率を0～8.5質量%に保持することを特徴とする。

前述のように、本発明者らはシルクフィブロインフィルムのような「複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ 」の成形品にガラス転移点が現れ

ることを明らかとするとともに、含水率が特定の値以下では熱変形が生じ難くなることを見出している。

即ち、構造タンパク質を成形して得られた成形品が50℃以上に加熱されるときに、含水率を0～8.5質量%に保持することによって、熱変形を抑制することができるのである。

[0018] 本発明の抑制方法1及び2は、構造タンパク質を成形して得られた成形品の熱変形の抑制方法であるが、構造タンパク質の具体的種類、成形品に含まれるその他の成分、構造タンパク質の含有量、含水率等は、前述の＜成形品＞において説明したものと同様である。

[0019] 本発明の抑制方法1及び2は、成形品が50℃以上に加熱されるときに、含水率を0～8.5質量%に保持することを特徴とするが、「含水率を0～8.5質量%に保持する」手段は、特に限定されず、公知の手段を適宜採用することができる。

「含水率を0～8.5質量%に保持する」具体的手段としては、以下の（1）～（3）のものが挙げられる。

（1）外部環境の湿度を58%以下に抑えること

例えば、成形品が50℃以上に加熱されてしまうような物品である場合、その物品の使用環境（外部環境）の湿度を58%以下に抑え、成形品の含水率が増加すること抑えることが挙げられる。

（2）外部環境から成形品への水の浸入を抑えること

例えば、成形品が50℃以上に加熱されてしまうような物品である場合、成形品の表面に水の透過量が少ない保護層等を設けて、外部環境から成形品への水の浸入を抑えることが挙げられる。

（3）成形品の内部及び／又は表面に吸湿剤を配置すること

例えば、成形品が50℃以上に加熱されてしまうような物品である場合、成形品の内部や表面に吸湿剤を配置して、成形品（構造タンパク質）自体の含水率が増加することを抑えることが挙げられる。

実施例

[0020] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0021] <シルクフィブロインの成形（フィルム）>

（１）*Bombyx mori* 由来の蚕繭を断片化し、煮沸した 0.02 M の炭酸ナトリウム水溶液で 30 分間攪拌することで、蚕繭に含まれる糊成分のセリシンを除去しシルクフィブロインを得た。

（２）超純水中で 30 分間攪拌することを 3 回行った後、シルクフィブロインから水分を絞り出し、室温で乾燥させた。

（３）9.3 M の臭化リチウム水溶液中で 60℃、1 時間インキュベートすることでシルクフィブロインを完全に溶解させ、分画分子量 6000 から 8000 の透析膜を用いて超純水中で透析した。

（４）プラスチック皿にフィブロイン溶液を流し込み、乾燥させることで厚さ 30 μ m のシルクフィブロインフィルムを得た。

[0022] <シルクフィブロインフィルムの複屈折率の測定>

得られたシルクフィブロインフィルムについて、複屈折率を測定した。測定方法は、以下の通りである。

スライドガラスの長辺の両端に両面テープを貼り、フィルムを貼り付け、位相差顕微鏡でベースラインを測定後、リターダンスを測定した。上記リターダンスを 5 回測定した解析値の平均値と標準偏差を算出後、直径（nm）の平均と標準偏差の値で除することで算出した。

シルクフィブロインフィルムの複屈折率は、 $5.2 \times 10^{-5} \sim 7.0 \times 10^{-5}$ であった。

[0023] <シルクフィブロインフィルムの熱重量分析>

得られたシルクフィブロインフィルムを種々の湿度下で 1 晩静置した。なお、湿度は、密閉容器内で飽和塩を共存させることで実現し、湿度 11% には塩化リチウムを、湿度 33% には塩化マグネシウム、湿度 58% には臭化ナトリウム、湿度 69% にはヨウ化カリウム、湿度 75% には塩化ナトリウ

ムを使用した。また、完全な乾燥（図1の「Dried」）は、40℃一晩の真空乾燥により行った。

それぞれのシルクフィブロインフィルムについて、窒素環境下で熱重量分析を行った。なお、熱重量分析装置にはセイコーインスツル株式会社製のTG/DTA7200を使用し、走査速度は20K/minとした。結果を図1に示す。

220℃付近までシルク分子内に結合した水分子の脱離に由来する質量減少が観察され、湿度が高くなると質量減少も大きくなった。このことから、高湿度条件ではシルク分子内により多くの水が保持されと考えられる。また、さらに加熱すると分解に伴う質量減少が観察された。

[0024] <シルクフィブロインフィルムの示差走査熱量測定>

同様にそれぞれのシルクフィブロインフィルムについて、窒素環境下で示差走査熱量測定を行った。なお、示差走査熱量測定にはPerkin Elmer社製のDSC 8500を使用し、走査速度は20K/minとした。結果を図2に示す。

ガラス転移点が50℃付近と180℃付近に2つ観察されることが明らかである。50℃付近のガラス転移点は、含水率が9%以上になると現れるとともに、その熱量は含水率に依存することが明らかとなった。これは、水分子がタンパク質内において可塑剤としての役割を果たし、含水率が十分に低いフィルムでは相転移が生じ難くなっているものと考えられる。一方、高温側のガラス転移点は、含水率に依存していないことから、フィブロイン分子内の疎水性相互作用や水素結合の切断・組み換えに由来する構造変化に伴うものであると考えられる。また、220℃付近には、シルクフィブロインの熱分解と思われるピークが観察された。

[0025] <蚕繭及びフィブロインの示差走査熱量測定>

比較として、蚕繭とフィブロインについても、示差走査熱量測定を行った。フィブロインは蚕繭を0.02M炭酸ナトリウム中で30分煮沸攪拌した後、水中で30分間洗浄することを3回行った後、室温で乾燥させることで

調製した。なお、示差走査熱量測定にはPerkin Elmer社製のDSC 8500を使用し、走査速度は20 K/minとした。結果を図3に示す。

蚕繭とフィブロインは、共に240℃付近までの温度走査により特に転移などは観察されなかった。一方、含水率1.4%のシルクフィブロインフィルムは、225℃付近に分解と思われるピークが観察された。

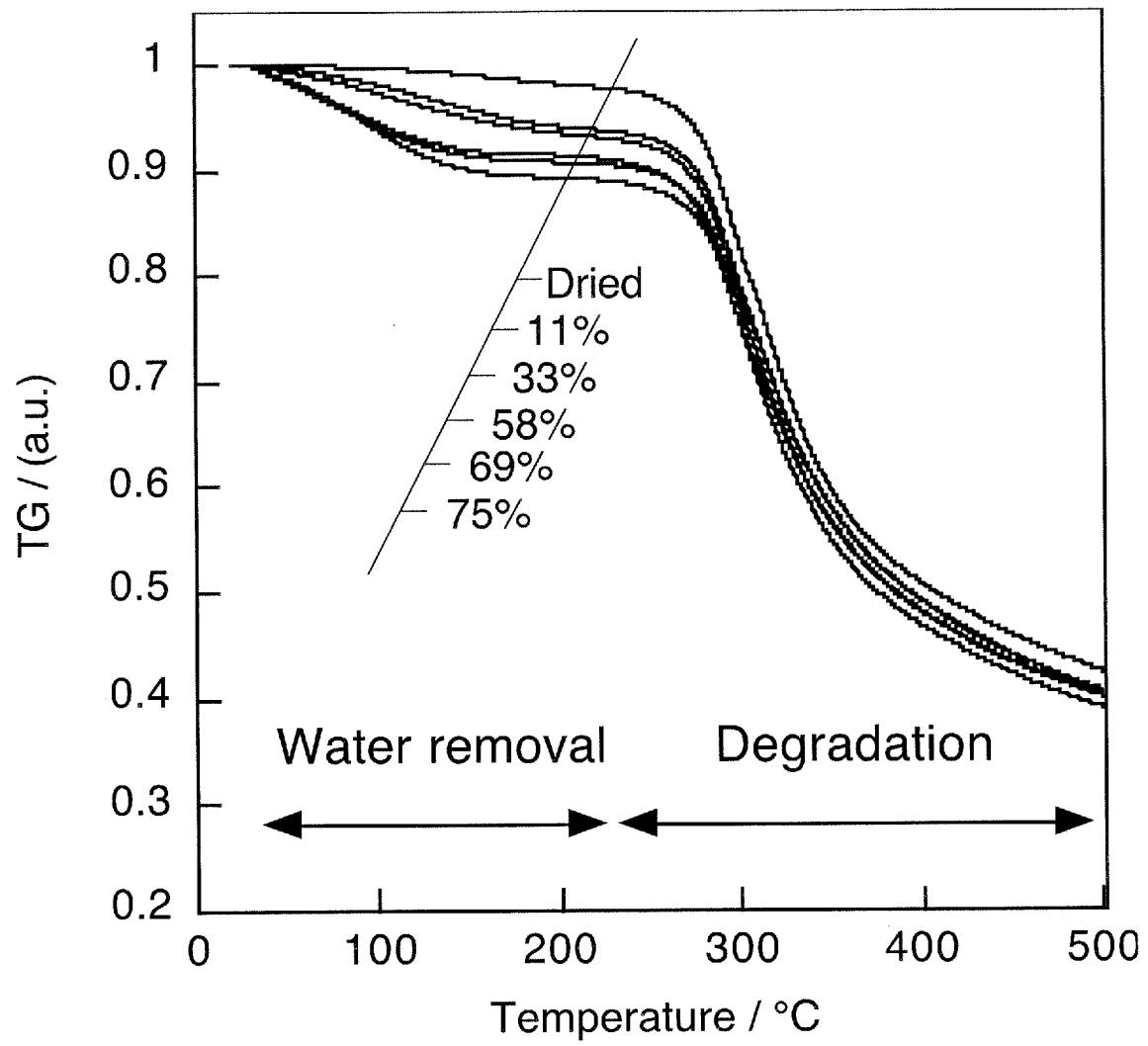
産業上の利用可能性

[0026] 本発明の成形品は、自動車用の衝撃吸収材、防弾装備、衣服等に利用することができる。

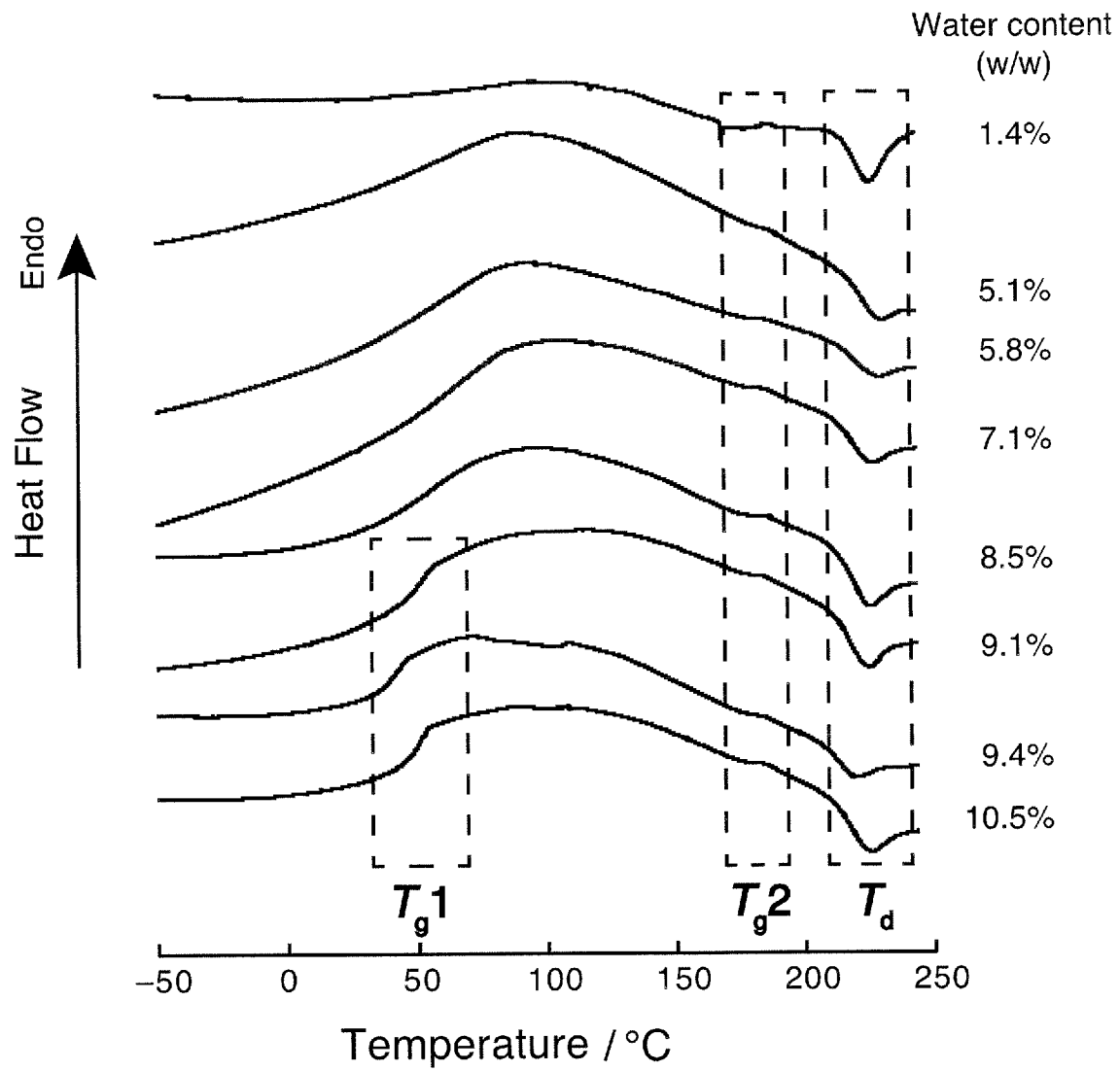
請求の範囲

- [請求項1] 構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ である成形品であって、含水率が $0 \sim 8.5$ 質量％であることを特徴とする成形品。
- [請求項2] 前記構造タンパク質が、フィブロインである、請求項1に記載の成形品。
- [請求項3] 前記フィブロインが、カイコ、ハチ、ハエ、クモ、又はトビケラ由来である、請求項2に記載の成形品。
- [請求項4] 構造タンパク質を成形して得られたフィルムであって、含水率が $0 \sim 8.5$ 質量％であることを特徴とするフィルム。
- [請求項5] 前記構造タンパク質が、フィブロインである、請求項4に記載のフィルム。
- [請求項6] 前記フィブロインが、カイコ、ハチ、ハエ、クモ、又はトビケラ由来である、請求項5に記載のフィルム。
- [請求項7] 構造タンパク質を成形して得られ、複屈折率が $1.0 \times 10^{-5} \sim 10.0 \times 10^{-5}$ である成形品の熱変形の抑制方法であって、前記成形品が 50°C 以上に加熱されるときに、含水率を $0 \sim 8.5$ 質量％に保持することを特徴とする、熱変形の抑制方法。
- [請求項8] 前記構造タンパク質が、フィブロインである、請求項7に記載の熱変形の抑制方法。
- [請求項9] 構造タンパク質を成形して得られたフィルムの熱変形の抑制方法であって、前記フィルムが 50°C 以上に加熱されるときに、含水率を $0 \sim 8.5$ 質量％に保持することを特徴とする、熱変形の抑制方法。
- [請求項10] 前記構造タンパク質が、フィブロインである、請求項9に記載の熱変形の抑制方法。

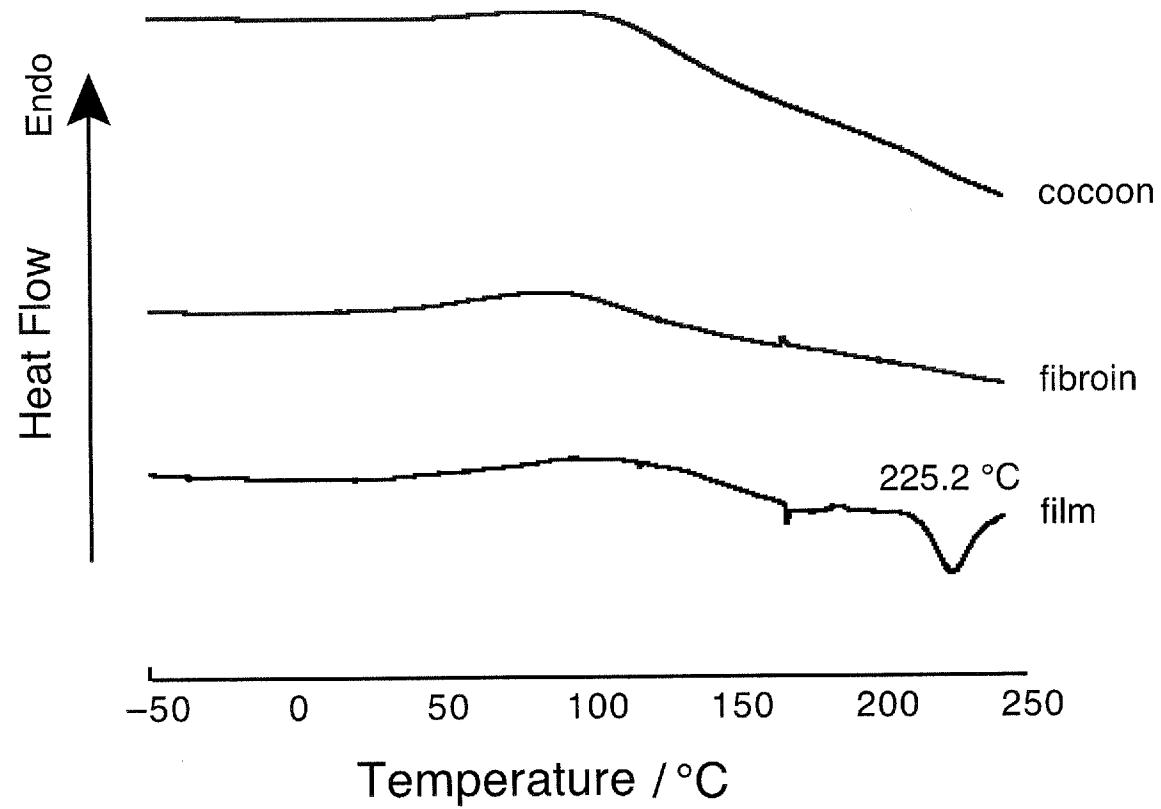
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/064179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/00(2006.01)i, C08J5/18(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)

B29B11/16, B29B15/08-15/14, B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-280715 A (National University Corporation Gunma University), 03 December 2009 (03.12.2009), (Family: none)	1-10
A	WO 2005/103158 A1 (Nippon Shinyaku Co., Ltd.), 03 November 2005 (03.11.2005), (Family: none)	1-10
A	JP 9-118756 A (Ein Co., Ltd.), 06 May 1997 (06.05.1997), (Family: none)	1-10

☐ 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
27 June 2016 (27.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J5/00(2006.01)i, C08J5/18(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. B29B11/16, B29B15/08-15/14, B32B1/00-43/00, C08J5/00-5/24

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	JP 2009-280715 A（国立大学法人群馬大学）2009.12.03, （ファミリーなし）	1-10
A	WO 2005/103158 A1（日本新薬株式会社）2005.11.03, （ファミリーなし）	1-10
A	JP 9-118756 A（アイン株式会社）1997.05.06, （ファミリーなし）	1-10

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

27.06.2016

国際調査報告の発送日

05.07.2016

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）

加賀 直人

4 F

5814

電話番号 03-3581-1101 内線 3430