

(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2009-522402

(P2009-522402A)

(43) 公表日 平成21年6月11日(2009.6.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 139/06 (2006.01)	C O 9 J 139/06	4 J O 4 O
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C O 9 J 11/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-548553 (P2008-548553) (86) (22) 出願日 平成18年12月12日 (2006.12.12) (85) 翻訳文提出日 平成20年6月26日 (2008.6.26) (86) 国際出願番号 PCT/US2006/047376 (87) 国際公開番号 W02007/133265 (87) 国際公開日 平成19年11月22日 (2007.11.22) (31) 優先権主張番号 11/275,347 (32) 優先日 平成17年12月28日 (2005.12.28) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 599056437 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー アメリカ合衆国 55133-3427 ミネソタ州, セント ポール, スリーエム センター ポスト オフィス ボックス 33427 (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100111903 弁理士 永坂 友康 最終頁に続く
--	--

(54) 【発明の名称】 アルカノエートブレンドを含む接着剤

(57) 【要約】

5 ~ 40 重量 % のポリビニルピロリドン ; 3 ~ 20 重量 % の第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩 (n 及び m は 12 ~ 22 の範囲の整数) を含むアルカノエートブレンド ; 20 ~ 60 重量 % の水溶性又は水分散性固体物質 ; 0.5 ~ 30 重量 % の液体多価アルコール ; 及び 15 ~ 60 重量 % の水を含む接着剤組成物。接着剤組成物は透明であってよく、スティックのりの形態であってよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 重量%～40 重量%のポリビニルピロリドンと、
3 重量%～20 重量%の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は 12～22 の範囲の整数）を含むアルカノエートブレンドと、
20 重量%～60 重量%の水溶性又は水分散性固体物質と、
0.5 重量%～30 重量%の液体多価アルコールと、
15 重量%～60 重量%の水と、を含む接着剤組成物。

【請求項 2】

前記水溶性又は前記水分散性固体物質及び前記液体多価アルコールの総重量が、水の重量の 50%を超える、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

10

【請求項 3】

前記接着剤組成物が 20 重量%～50 重量%の糖を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記接着剤組成物が 5 重量%～20 重量%の前記液体多価アルコールを含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5 重量%～95 重量%の第一 C_n カルボン酸塩及び 95 重量%～5 重量%の第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は 12～18 の範囲の整数）を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

20

【請求項 6】

前記アルカノエートブレンドが、第一 C_n カルボン酸塩、第二 C_m カルボン酸塩、及び第三 C_b カルボン酸塩（ n 、 m 及び b は 12～22 の範囲の整数）を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5 重量%～95 重量%のミリスチン酸塩及び 95 重量%～5 重量%のパルミチン酸塩を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5 重量%～95 重量%のパルミチン酸塩及び 95 重量%～5 重量%のステアリン酸塩を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

30

【請求項 9】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5 重量%～95 重量%のラウリン酸塩及び 95 重量%～5 重量%のミリスチン酸塩を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

5 重量%～40 重量%のポリビニルピロリドンと、
3 重量%～20 重量%の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は 12～22 の範囲の整数）を含むアルカノエートブレンドと、
20 重量%～60 重量%の水溶性又は水分散性固体物質と、
0.5 重量%～30 重量%の液体多価アルコールと、
15 重量%～60 重量%の水と、を含む透明接着剤組成物であって、
90%～100%の範囲の可視波長光透過率を有する組成物。

40

【請求項 11】

前記水溶性又は前記水分散性固体物質及び前記液体多価アルコールの総重量が、水の重量の 50%を超える、請求項 10 に記載の透明接着剤組成物。

【請求項 12】

前記水溶性又は前記水分散性固体物質が糖を含む、請求項 10 に記載の透明接着剤組成

50

物。

【請求項 13】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5重量%～95重量%の第一 C_n カルボン酸塩及び95重量%～5重量%の第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は12～18の範囲の整数）を含む、請求項10に記載の透明接着剤組成物。

【請求項 14】

前記アルカノエートブレンドが、第一 C_n カルボン酸塩、第二 C_m カルボン酸塩、及び第三 C_b カルボン酸塩（ n 、 m 及び b は12～18の範囲の整数）を含む、請求項10に記載の透明接着剤組成物。

10

【請求項 15】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5重量%～95重量%のミリスチン酸塩及び95重量%～5重量%のパルミチン酸塩を含む、請求項10に記載の透明接着剤組成物。

【請求項 16】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5重量%～95重量%のパルミチン酸塩及び95重量%～5重量%のステアリン酸塩を含む、請求項10に記載の透明接着剤組成物。

【請求項 17】

前記アルカノエートブレンドが、アルカノエートブレンドの総重量を基準として、5重量%～95重量%のラウリン酸塩及び95重量%～5重量%のミリスチン酸塩を含む、請求項10に記載の透明接着剤組成物。

20

【請求項 18】

前記接着剤組成物が、6～11の範囲のpHを有する、請求項10に記載の透明接着剤組成物。

【請求項 19】

5重量%～40重量%のポリビニルピロリドンと、
3重量%～20重量%の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は12～22の範囲の整数）を含むアルカノエートブレンドと、
20重量%～60重量%の水溶性又は水分散性固体物質と、
0.5重量%～30重量%の液体多価アルコールと、
15重量%～60重量%の水とを含むスティックのり。

30

【請求項 20】

前記スティックのりが、90%～100%の範囲の可視波長光透過率を有する、請求項19に記載のスティックのり。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、アルカノエートブレンドを含む接着剤に関する。より詳細には、本開示は、初期粘着性が長続きし、開放時間が長く、基材のしわが減少し、透明度が向上及び/又はクランピングが減少した接着剤に関する。

40

【背景技術】

【0002】

接着剤は、紙基材の接着用として知られ、自己支持固体接着剤並びに流動液体接着剤を含む。脂肪酸塩を含む水性固体接着剤は、米国特許第3,576,776号及び同第6,066,689号に開示されているように、紙上に滑らかで、むらのない、良好な接着性をもたらす。これらのソープゲル系接着剤（「スティックのり」）は、接着剤を塗った直後、速やかに接着面を閉じる必要があった。水性溶媒が蒸発する際急速に減少する初期接着剤粘着性が低いため、速やかに接着面を閉じることが必要である。さらに、明らかに市販製品とは逆の要求であるにも関わらず、スティックのりは紙基材に著しくしわを寄せる

50

傾向を有する。

【 0 0 0 3 】

紙を接着する液体接着剤は非常に多い。消費者の使用のために、水性又は水混和性溶媒を含有する製品の本体は、揮発性、水不混和性溶媒に比べて毒性が少ないため、特に魅力的である。水性家庭用接着剤に頻繁に用いられる接着性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (P V O H)、ポリビニルピロリドン (P V P)、デンプン、ポリ - (2 - エチル - 2 - オキサゾリン)、セルロース、これらのコポリマー及びこれらの誘導体が挙げられる。

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

10

【 0 0 0 4 】

上述の水性液体及び固体接着剤は、クランピング、顕著な紙のしわ、塗布中に急速に劣化する湿潤粘着性、短い開放時間、一時的な紙の接着のうち 1 以上の欠点に悩まされている。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 0 5 】

本開示はアルカノエートブレンドを含む接着剤に関する。より詳細には、本開示は、市販のスティックのりのような接着剤に比べ、湿潤粘着性が増大し、開放時間が長く、基材のしわが減少し、透明性が向上及び / 又はクランピングが減少した接着剤に関する。

【 0 0 0 6 】

20

ある様態は、5 ~ 40 重量 % のポリビニルピロリドンと、3 ~ 20 重量 % の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩 (n 及び m は 12 ~ 22 の範囲の整数) のアルカノエートブレンドと、20 ~ 60 重量 % の水溶性又は水分散性物質と、0.5 ~ 30 重量 % の液体多価アルコールと、15 ~ 60 重量 % の水とを含む接着剤組成物に関する。

【 0 0 0 7 】

別の様態は、5 ~ 40 重量 % のポリビニルピロリドンと、3 ~ 20 重量 % の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩 (n 及び m は 12 ~ 22 の範囲の整数) のアルカノエートブレンドと、20 ~ 60 重量 % の水溶性又は水分散性物質と、0.5 ~ 30 重量 % の液体多価アルコールと、15 ~ 60 重量 % の水とを含む透明接着剤組成物に関する。透明接着剤組成物は、90 % ~ 100 % の範囲の可視波長光透過率を有する。

30

【 0 0 0 8 】

さらなる様態は、5 ~ 40 重量 % のポリビニルピロリドンと、3 ~ 20 重量 % の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩 (n 及び m は 12 ~ 22 の範囲の整数) のアルカノエートブレンドと、20 ~ 60 重量 % の水溶性又は水分散性物質と、0.5 ~ 30 重量 % の液体多価アルコールと、15 ~ 60 重量 % の水とを含むスティックのりに関する。

【 0 0 0 9 】

多くの実施形態では、固体物質、液体多価アルコール及び任意の他の水混和性溶媒濃縮物の総量が、接着剤組成物の総水含量の少なくとも 50 % である。

【 0 0 1 0 】

40

上記課題を解決するための手段は、本開示の開示された各実施形態又は全ての実施を記載することを意図するものではない。以下の発明を実施するための最良の形態及び実施例は、これらの実施形態をより具体的に例証する。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 1 1 】

本開示はアルカノエートブレンドを含む接着剤に関する。より詳細には、本開示は湿潤粘着性が増大し、開放時間が長く、基材のしわが減少し、透明性が向上及び / 又はクランピングが減少した接着剤に関する。以下に定義する用語については、別の定義が特許請求の範囲中、あるいは本明細書中のいずれかの場所で与えられない限り、これらの定義が適用されるものとする。

50

【 0 0 1 2 】

重量パーセント (weightpercent)、重量基準パーセント (percent by weight)、重量 % (% by weight)、w t %などは、その物質の重量をその組成物の重量で除して 1 0 0 を乗じたものとして、物質の濃度を指す同義語である。

【 0 0 1 3 】

端点による数の範囲の列举には、その範囲内に包括される全ての数が包含される (例えば、1 ~ 5 は、1、1 . 5、2、2 . 7 5、3、3 . 8 0、4、及び 5 を包含する)。

【 0 0 1 4 】

本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用されるとき、単数形「a」、「an」、及び「the」は、その内容について別段の明確な指示がない限り、複数の指示対象を包含する。従って、例えば、「固体物質」を含有する組成物への言及は、2 以上の固体物質を含有することを含む。本明細書及び添付の特許請求の範囲において使用される時、用語「又は」は、その内容について別段のはっきりした指示がない限り、一般的に「及び / 又は」を包含する意味で用いられる。

【 0 0 1 5 】

特に指示が無い限り、明細書及び添付の特許請求の範囲に使用されている成分の量、性質の測定等を表す全ての数は、全ての例において、用語「約」により修飾されることを理解されたい。したがって、特に指示が無い限り、明細書及び添付の特許請求の範囲に記載の数値的パラメータは、本発明の教示を利用して当業者により得ることが求められる所望の性質に応じて変化する近似値である。最低限でも、特許請求の範囲への同等物の原則の適用を限定する試みとしてではなく、少なくとも各数値的パラメータは、報告された有効数字の数を考慮して、通常の下捨五入の適用によって解釈されなければならない。本発明の広範囲で示す数値的範囲及びパラメータは、近似値であるが、具体例に記載した数値は可能な限り正確に報告する。しかしながら、いずれの数値もそれらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じる特定の誤差を本来含有する。

【 0 0 1 6 】

本開示は、紙基材に塗布した際のしわが減少し、湿潤粘着性が増大し、開放時間が長く、基材のしわが減少し、透明度が向上及び / 又はクランピングが減少し得る接着剤について記載する。開示した配合は、接着剤の塗布から基材接着までの間の開放時間を長くすることができるが、一時的な接着の代わりに繊維引裂接着 (fiber tearing bonds) を生成する。これらの特性は、容易で永続的な紙の接着及び魅力的な接着工芸作品にとって望ましい場合がある。これらの接着剤はまた、非紙基材の接着にも有用である可能性がある。

【 0 0 1 7 】

任意の多数の水溶性または水分散性固体を使用して湿潤粘着性を増大させられるが、中でもショ糖のような水溶性炭水化物、カルボキシメチルセルロース、又はデンプン及びデンプン誘導体が好ましい。いずれかの特定の理論に束縛されるものではないが、発明者らは、高変形速度において本発明の接着剤組成物の弾性率が増加する一方、低変形速度において弾性率が減少することにより、水分散性又は水溶性固体が粘着付与剤として機能すると考える。これらのレオロジー的挙動の仮定の変化は、ガラス転移温度の上昇と感圧性接着剤の平坦弾性率の減少に従う。

【 0 0 1 8 】

水性接着剤組成物であれば、「開放時間」、即ち、接着剤が非常に粘着性であり、うまく接着し得る期間を長くする一つの方法は、単純に接着剤に存在する水の量を増加させることである。しかしながら、これは、接着剤物質が乾燥及び縮む際、逆に紙のしわを増加させる。スティックのりでは、消費者の保管中蒸発による収縮は特に望ましくない。かかる場合、恐らく接着剤として機能的であるにも関わらず、塗布がより困難であり且つ審美的に魅力のない、明らかに変形した製品が得られる。

【 0 0 1 9 】

開放時間を改善する別の取り組みは、3 M 社の「再粘着可能な (restickable)」スティックのり (米国特許第 5, 4 0 9, 9 7 7 号) に見出され、それは本質的に粘着性の微

10

20

30

40

50

小球接着剤を含む。塗布され、接着することなく乾燥した後も、この接着剤は十分に粘着性であり、軽く基材に接着する。しかしながら、この開放時間増加方法は、永続的な接着が望ましい場合、効果的でない場合がある。

【0020】

シヨ糖のような水溶性又は水分散性固体物質、及び1, 2ブタンジオールのような液体多価アルコールを併用することにより、本発明では開放時間を改善することができる。シヨ糖が効果的に接着剤の湿潤粘着性を増大させると同時に、発明者らは、シヨ糖と液体多価アルコールを両方使用することで、湿潤粘着性の増大と開放時間の延長をともに促進することを見出した。

【0021】

水性接着剤組成物であれば、乾燥中のしわを減少させる一つの方法は、単純に接着性ポリマー濃度を増加させ、且つ溶媒濃度を減少させることである。この結果、溶媒が蒸発する際のしわが少なく、容量変化も小さくなり、並びに乾燥時間も短くなる。しかしながら、この取り組みもまた粘度及び製造コストを増加させ、その結果製品の使用がより面倒になる可能性がある。

【0022】

乾燥中のしわを減少させる別の方法は、水を、 C_3 及び C_4 グリコール類のようなより揮発性の少ない溶媒並びに他の水混和性溶媒に置換することである。この取り組みもまた、スティックのりの潤滑性を強化し、滑らかで滑るように塗布できるようにする。水混和性で、ゆっくりと蒸発する溶媒を使用すると、接着剤が収縮する間のしわの発生が少ないように、乾燥工程中の応力緩和を向上させることを可能にする。しかしながら、この取り組みは、接着剤の粘着性を著しく低下させると同時に、乾燥工程を緩徐化させる可能性がある。結果として、接着された基材は、使用又は陳列前に長期間にわたって所定の位置に保持される又は保管される必要がある場合がある。

【0023】

本明細書に記載された接着剤は、上記方法に付随する欠点なく、湿潤粘着性が高く、粘着性が長い間持続し（即ち、開放時間が改善し）、紙のしわを減少させる。具体的には、水溶性又は水分散性固体と多価アルコールを併用することにより、初期粘着性の強化、開放時間の延長、基材のしわ減少を促進する。接着剤は、不要に外れたり剥がれたりすることなく、物品に直接接着し、永続的で接着剤が乾燥する際しわの少ない接着をもたらす。接着剤組成物を調節することにより、接着剤はまた下記のような自己支持スティックのりとして製造されてもよい。

【0024】

接着剤組成物は、水溶性接着性樹脂又はポリマーを含む。多くの実施形態では、水溶性接着性樹脂又はポリマーとしては、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVOH）、ポリ（2）エチル-2-オキサゾリン、水溶性デンプン、水溶性デンプン誘導体、及び/又はセルロース誘導体が挙げられる。本明細書全体を通してPVPが例示されるが、任意の1以上の水溶性接着樹脂又はポリマーをPVPに加えて使用してもよく、又はPVPと置換してもよい。

【0025】

接着剤組成物は、ポリビニルピロリドン、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は12～22の範囲の整数）のアルカノエートブレンド、水、液体多価アルコール、並びに水溶性又は水分散性固体を含む。幾つかの実施形態では、接着剤組成物は透明であってよく、且つスティックのりの形態であってよい。

【0026】

多くの実施形態では、接着剤組成物は、5～40重量%のポリビニルピロリドン、3～20重量%の、第一 C_n カルボン酸塩及び第二 C_m カルボン酸塩（ n 及び m は12～22の範囲の整数）のアルカノエートブレンド、液体多価アルコール、水溶性又は水分散性固体、並びに15～60重量%の水を含む。

【0027】

アルカノエートブレンドは、 $12 \sim 22$ の炭素原子を有し、分岐鎖又は直鎖のいずれかであり、1以上の二重結合又は例えばハロゲンのような1以上の置換基を有してよい、少なくとも2つのカルボン酸塩の混合物を含む。アルカノエートブレンドを使用して、弛みの低減した液体形態を製造しようと、例えば半透明性の強化された及び/又はより滑らかに塗布できるスティック製品を製造しようと、接着剤の多くの特性を改善することができる。接着剤がスティックのりの形態である場合、接着剤は被着材の滑らかで平らな層に塗布されることが望ましい。スティックが十分に固くない場合、滑らかで連続的な接着フィルムというよりむしろ、接着剤が塗布中に砕け又は折れ、接着剤片、即ち「クランプ」が被着材状に付着する。この特性及び付随する塗布中の接着剤片の付着は、「クランピング」と称される。

10

【0028】

任意の特定の理論に束縛されるものではないが、発明者らは、アルカノエートブレンドを含有する本発明の接着剤物質の半透明性が強化され、クランピングが減少することは、炭化水素鎖の非晶質会合を特徴付けるソープゲル微小構造に近づいたことに起因すると考えている。さらに、特定の固体又は液体補助剤を、ソープゲル微小構造を補完する (complementary) 屈折率を有する接着剤に組み込むと、スティックのりの半透明性をさらに改善し得ることが見出された。これらの補助剤は、ショ糖、脂肪族グリコール類等のような多価アルコール類を含んでよい。

【0029】

従って、本発明の接着剤組成物は、(1)ソープゲル微小構造の脂肪族基の秩序を乱すアルカノエートブレンドと、幾つかの場合には(2)接着剤組成物の半透明性を強化するのに十分な程屈折率の高い固体物質を含有する。さらにこれらの固体物質もまた、粘着性を強化し、しわを減少させることができる。

20

【0030】

アルカノエートブレンドは、例えば、アルカリ金属、II族金属、III族金属、アンモニウム、及びカルボン酸の低級アルキル ($C_1 \sim C_4$) アンモニウム塩類のような塩誘導体であってよい。多くの実施形態では、アルカノエートブレンドは、特に有益な効果を得られ得る、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、及びラウリン酸ナトリウムのような $C_{12} \sim C_{22}$ カルボン酸ナトリウム塩類を含む。

30

【0031】

第一及び第二カルボン酸塩は、アルカノエートブレンド中に任意の有用な量存在してよい。多くの実施形態では、アルカノエートブレンドは、アルカノエートブレンドの総量を基準として5~95重量%の第一 C_n カルボン酸塩と、95~5重量%の第二 C_m カルボン酸塩 (n 及び m は $12 \sim 18$ の範囲の整数) である。多くの実施形態では、アルカノエートブレンドは、アルカノエートブレンドの総量を基準として10~90重量%の第一 C_n カルボン酸塩と、90~10重量%の第二 C_m カルボン酸塩 (n 及び m は $12 \sim 18$ の範囲の整数) である。幾つかの実施形態では、第一及び第二カルボン酸塩は各々アルカノエートブレンドの総量を基準として、アルカノエートブレンド中に30~70重量%存在する。幾つかの実施形態では、第一及び第二カルボン酸塩は各々アルカノエートブレンドの総量を基準として、アルカノエートブレンド中に40~60重量%の範囲で存在する。ある実施形態では、第一及び第二カルボン酸塩は、各々アルカノエートブレンド中に等重量存在する。代表的な実施形態では、第一カルボン酸塩と第二カルボン酸塩は、2つの炭素原子で長さが異なる炭素鎖長を有する。

40

【0032】

幾つかの実施形態では、第一 C_n カルボン酸塩は C_{12} カルボン酸塩 (例えば、ラウリン酸塩) であり、第二 C_m カルボン酸塩は C_{14} カルボン酸塩 (例えばミリスチン酸塩) である。幾つかの実施形態では、第一 C_n カルボン酸塩は C_{14} カルボン酸塩 (例えばミリスチン酸塩) であり、第二 C_m カルボン酸塩は C_{16} カルボン酸塩 (例えばパルミチン酸塩) である。他の実施形態では、第一 C_n カルボン酸塩は C_{16} カルボン酸塩 (例えば

50

パルミチン酸塩)であり、第二 C_m カルボン酸塩は C_{18} カルボン酸塩(例えば、ステアリン酸塩)である。

【0033】

幾つかの実施形態では、アルカノエートブレンドは、第一 C_n カルボン酸塩、第二 C_m カルボン酸塩、及び第三 C_b カルボン酸塩(n 、 m 及び b は12~22の範囲の整数)である。第一、第二及び第三カルボン酸塩は、アルカノエートブレンド中に任意の有用な量存在してよい。幾つかの実施形態では、第一、第二及び第三カルボン酸塩は、各々アルカノエートブレンドの総量を基準として、アルカノエートブレンド中に20~40重量%の範囲で存在する。ある実施形態では、第一、第二及び第三カルボン酸塩は、各々アルカノエートブレンド中に等重量存在する。

【0034】

幾つかの実施形態では、第一 C_n カルボン酸塩は C_{12} カルボン酸塩(例えばラウリン酸塩)であり、第二 C_m カルボン酸塩は C_{14} カルボン酸塩(例えばミリスチン酸)であり、第三 C_b カルボン酸塩は C_{16} カルボン酸塩(例えばパルミチン酸)である。幾つかの実施形態では、第一 C_n カルボン酸塩は C_{14} カルボン酸塩(例えばミリスチン酸)であり、第二 C_m カルボン酸塩は C_{16} カルボン酸塩(例えばパルミチン酸)であり、第三 C_b カルボン酸塩は C_{18} カルボン酸塩(例えばステアリン酸塩)である。幾つかの実施形態では、第一 C_n カルボン酸塩は C_{16} カルボン酸塩(例えばパルミチン酸)であり、第二 C_m カルボン酸塩は C_{18} カルボン酸塩(例えばステアリン酸塩)であり、第三 C_b カルボン酸塩は C_{20} カルボン酸塩(例えばアラキジン酸塩)である。

【0035】

接着剤は、水、液体多価アルコール類、及び所望によりアルカノエートブレンド中に他の水混和性有機溶媒を含み、ポリビニルピロリドン及び任意の他の固体物質は溶解/懸濁している。液体多価アルコールの中でも、約6より少ない炭素原子を有し、融点が約21(70°F)より低い任意の炭水化物を使用してよい。液体多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、並びにジ-及びトリ-エチレングリコール、グリセリン及びジグリセリンが挙げられる。多くの実施形態では、液体多価アルコール類は接着剤中に0.5~30重量%又は5~20重量%の範囲で存在し、水は接着剤中に15~60重量%又は20~50重量%の範囲で存在する。

【0036】

他の水混和性有機溶媒を、所望により接着剤組成物に使用してよい。例としては、メタノール、エタノール及びイソプロパノールが挙げられ、アミルアルコール類、フルフリルアルコール、及びベンジルアルコール並びにジオキサン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシドもまた少量で有用である。さらに、アセトン及びメチルエチルケトンもまた好適である。さらに、水混和性有機溶媒、可塑剤及び/又は例えばテトラエチレングリコールのような水分保持剤、並びに低分子量ポリエチレングリコールを使用してよい。これらの補助的な水混和性有機溶媒は、総接着剤組成物の20%以下であるべきである。

【0037】

水溶性又は水分散性固体物質は、本明細書に記載された接着剤に含まれる。これらの水溶性又は水分散性固体物質は、接着剤の硬化時間を増加させ、低変形速度における接着力を低下させる場合がある。1以上の水溶性又は水分散性固体物質は、接着剤組成物の固形分含量を増加させ、接着性ポリマーのための粘着付与剤として機能する。これらの物質は、最終接着剤製品が、耐久力のある初期粘着性、低しわ傾向、許容できる程度に迅速な硬化速度、及び向上した透明度を有するように選択してよい。多くの実施形態では、これらの固体物質は融点が70°F(21°C)を超える結晶性物質又は、70°F(21°C)、周波数1rad/sで測定した場合、約200Paを超える複素剪断弾性率を有する粘弾性流体のいずれかである。

【0038】

水溶性又は水分散性固体物質は、有意な濃度(例えば10重量%まで又はそれ以上)で

水中にサブミクロンの粒径で溶解又は分散できる。多くの実施形態では、水溶性又は水分散性固体物質は、粘度が最小限増加すると同時に、水相の固形分濃度が有意に増加する化合物である。さらに、接着剤組成物の固形分含量は、接着剤が硬化する際、適度に急速に溶媒を蒸発させるべきである。

【0039】

多くの実施形態では、水溶性又は水分散性固体物質としては、フルクトース、グルコース、ショ糖、ソルビトール、マンニトール、及びキシリトールのような結晶性糖、並びにそれらの水融和性エステル類が挙げられる。さらに、任意の分子量のポリマーを使用してよい。幾つかの実施形態では、これらのポリマーとしては、ポリエステル類、ポリエーテル類、ポリアクリレート類、ゼラチン、ポリアクリルアミド類、これらのコポリマー及び誘導体が挙げられる。ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、及びハロゲン化アルカリ塩類のような無機物質もまた、水溶性又は水分散性固体物質として使用してよい。水溶性又は水分散性固体として使用できる物質の配列は、広く、このように理解される傾向にある。多くの実施形態では、固体物質は、総接着剤組成物の約19～20重量%を超え、且つ約60～50重量%未満であるべきである。幾つかの実施形態では、固体物質は接着剤組成物中に、総接着剤組成物の20～60重量%、又は20～50重量%、又は30重量%～50重量%の範囲で存在する。多くの実施形態では、固体物質の接着性ポリマー濃縮物(PVP)に対する比が約0.2:1.0～11.0:1.0である。さらに、多くの実施形態では、固体物質、液体多価アルコール、及び他の水混和性溶媒濃縮物の合計が、接着剤組成物の総水含量の少なくとも50%である。

10

20

【0040】

幾つかの実施形態では、透明な接着剤組成物は、5～40重量%のポリビニルピロリドン、3～20重量%の、第一 C_n カルボン酸塩と第二 C_m カルボン酸塩(n 及び m は12～22の範囲の整数)のアルカノエートブレンド、20～60重量%の水溶性又は水分散性固体物質、0.5～30重量%の液体多価アルコール、及び15～60重量%の水を含む。これらの透明な接着剤組成物は、選択された可視光波長で85～100%又は90～100%の範囲で可視波長光透過率を有することができる。

【0041】

本発明の接着剤組成物はまた、少量の色素及び顔料並びに装飾剤を含有してもよいと想定される。それらは、松葉油、ユーカリ油、アニス種子油、ベンズアルデヒド等のような臭気改善化合物を含有してよい。所望により、他の添加剤を約10%未満の少量添加し、性能、安定性、微生物耐性、外観、pH制御、及び他の特性を改善してもよい。

30

【0042】

接着剤組成物は、任意の有用なpH値を有してよい。多くの実施形態では、接着剤組成物は、6～11、又は6～9、又は6～7の範囲のpH値を有する。

【0043】

本発明は、本明細書に記載の特定の実施例に限定されるときでなく、さらに適切に言えば添付の特許請求の範囲に相当する本発明の全態様を包含すると理解されるべきである。本明細書を検討すると様々な修正形態、等価の方法、並びに本発明を適用できる非常に多くの構造が、本発明が対象とする当業者には容易に明らかであろう。

40

【実施例】

【0044】

試験方法

接着剤透明度試験

可視波長光透過率の測定値は、21で厚さ1mmのスライドガラスの間に押圧した厚さ0.125mmの接着剤試料を通して、分光光度計を用い、波長分解能2nmで、190～820nmの波長の透過性を記録することにより得た。

【0045】

接着剤クランピング試験

各接着剤に、紙への塗布中に発生したクランプの量に基づく評点を割り当てた。回転式

50

基部を備える一般的なスティックのり容器を用いて、少し手で押すことにより接着剤を塗布した。接着剤の塗布に先立ち、カミソリの刃を用いて接着剤試料の開放端部を薄く切り、接着剤表面を平らにした。使用中接着剤ゲルの砕けたクランプが付着する傾向をかなり示す試料は「不良」と評価し、一方クランプが付着する傾向を示さない試料を「良好」と評価した。

【0046】

接着剤しわ試験

各接着剤に、平らな9.07kg(20lb)のコピー用紙2枚を互いに接着した際に生じるしわの量に基づく評点を割り当てた。「良好」と「不良」の評価の区別は、肉眼で容易に分かった。

10

【0047】

接着剤粘着性試験

この試験は、1枚の紙に塗布した直後の接着剤が示す粘着性を測定する方法を提供する。

【0048】

スティックのりを、インスツルメンター社(Instrumentors, Inc.)の3M90型滑り/引き剥がし試験機の固定具に取り付け、引き剥がし試験機を操作して紙ストリップがスティックのりを通り過ぎるように動かすことにより、接着剤を紙ストリップに塗布する。接着剤でコーティングされた紙ストリップを、次いで、円筒マンドレルに接触させ、マンドレルを持ち上げ、紙がマンドレルに付着したままでの時間の長さを記録する。

20

【0049】

より詳細には、スティックの接着端部が、スコッチ(Scotch)811取り外し可能マジックテープ(登録商標)のストリップで試験機の圧盤に固定された3.8cm×28cmのコピー用紙(ハンマーミル・コピー・プラス(Hammermill Copy Plus)9.07kg(20lb)、白色度84)のストリップ上に静置されるように、スティックの接着端部を、環状に取り付けられた固定具中で下向きにして、接着剤スティックを垂直方向に取り付ける。0.68kgの環状重しを、接着剤スティックを固定する環状に取り付けられた固定具上に定置し、引き剥がし試験機を229cm/分の速度で操作し、紙ストリップを接着剤スティックの下に動かし、それにより接着剤の連続的な線を紙ストリップに塗布した。この操作を同じ紙上でもう一度繰り返し、より完全に接着剤で被覆する。

30

【0050】

2回目の接着剤塗布直後に、紙を圧盤に接着していたテープストリップを取り外し、直径12.8mm×長さ55.5mm、重さ19.4gのアルミニウムシリンダを紙ストリップの端部から約7cmの接着剤ストリップ上に定置し、円筒形の重しを、305cm/分の速度で圧盤に対して垂直に総距離38cm持ち上げる前に、2秒間休止させる。円筒形要素を最大300秒間、又は紙ストリップがシリンダから落ちるまでこの位置に維持する。紙が落ちる時間を書き留め、記録する。この試験を全てもう2回繰り返し、得られた3つの値を平均し、平均粘着時間として記録する。紙ストリップを完全に持ち上げるのに十分な粘着性を有しない試料は、粘着時間0と記録した。

40

【0051】

接着剤の開放時間

この試験は、接着剤の開放時間、即ち、接着剤が積極的に粘着性であり、且つうまく接着し得る期間を評価する方法を提供する。この試験を実施するために、接着剤を紙に塗布し、2枚目の紙を貼り合わせる前に5分間放置した。2枚目を貼り合わせた後5分以内に繊維引き裂け接着(fiber-tearing bond)を形成した場合、接着剤は少なくとも5分の開放時間を有するといわれた。

【0052】

より詳細には、平らな9.07kg(20lb)のコピー用紙のストリップを、上記「接着剤粘着性試験」で記載したように接着剤で2度コーティングした。周囲条件(21、相対湿度50%)に5分間曝露した後、2.8kgのローラを静かに通過させることに

50

より、2枚目の平らなコピー用紙のストリップを、コーティングされた紙片に貼り合わせた。さらに5分間周囲条件に曝露した後、紙片を手で勢いよく剥がした。紙ストリップの間に繊維引き裂け接着 (fiber-tearing bond) が形成された場合、接着剤は5分を超える開放時間を有するといわれた。繊維引き裂け接着が生成されなかった場合、接着剤は5分未満の開放時間を有するといわれた。

【0053】

サンプルの調製

各代表的な実施形態を、攪拌モータ及び加熱された槽を備える1000mLの樹脂フラスコ中で調製した。試料を60～80の温度に加熱した。均質な混合物を形成した後、30～60秒間吸引真空を適用することにより泡を取り除き、得られた試料を容器に注ぎ、使用前に冷却した。以下の各試料では、冷却に用いた型は一般的なスティックのり容器であり、それは内径およそ16mmで、スクリー型前進機構を動かす回転式基部を備えていた。比較製品試料を定められているように用いた。

10

【0054】

接着剤の組成

接着剤の組成 (重量%) を以下の表I a、表I b、及び表I cに記載する。

【0055】

【表1】

表I a.

20

	1	2	3	4	5	6
総水量	15.0%	60.0%	38.5%	36.8%	38.0%	33.0%
PVPK90	0.0%	15.0%	5.0%	0.0%	15.0%	11.0%
PVPK30	15.0%	0.0%	0.0%	39.8%	0.0%	0.0%
PVOH51-05	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
スクロース	20.0%	20.0%	50.0%	19.9%	20.0%	40.0%
D-ソルビトール	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
1, 2-ブタンジオール	0.0%	0.0%	0.0%	0.5%	10.0%	5.0%
1, 2-プロパンジオール	30.0%	2.0%	0.5%	0.0%	10.0%	5.0%
ミリスチン酸ナトリウム	10.0%	1.5%	3.0%	1.5%	2.3%	5.7%
パルミチン酸ナトリウム	10.0%	1.5%	3.0%	1.5%	2.3%	0.3%
ステアリン酸ナトリウム	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	2.3%	0.0%

30

【0056】

【表 2】

表 1 b.

	7	8	9	10
総水量	58.9%	48.0%	33.0%	33.0%
PVPK90	0.0%	11.0%	10.0%	11.0%
PVPK30	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
PVOH51-05	11.1%	0.0%	0.0%	0.0%
スクロース	22.2%	0.0%	41.0%	40.0%
D-ソルビトール	0.0%	30.0%	0.0%	0.0%
1, 2-ブタンジオール	1.1%	5.0%	5.0%	5.0%
1, 2-プロパンジオール	0.0%	0.0%	5.0%	5.0%
ミリスチン酸ナトリウム	3.3%	3.0%	3.0%	5.4%
パルミチン酸ナトリウム	3.3%	3.0%	3.0%	0.6%
ステアリン酸ナトリウム	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

10

【0057】

【表 3】

20

表 1 c.

	C1	C2	C3	C4
総水量	43.0%	73.0%	33.0%	83.0%
PVPK90	11.0%	11.0%	11.0%	11.0%
PVPK30	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
PVOH51-05	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
スクロース	40.0%	0.0%	40.0%	0.0%
D-ソルビトール	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
1, 2-ブタンジオール	0.0%	5.0%	5.0%	0.0%
1, 2-プロパンジオール	0.0%	5.0%	5.0%	0.0%
ミリスチン酸ナトリウム	3.0%	3.0%	6.0%	0.0%
パルミチン酸ナトリウム	3.0%	3.0%	0.0%	0.0%
ステアリン酸ナトリウム	0.0%	0.0%	0.0%	6.0%

30

【0058】

PVPK90及びK30はポリビニルピロリドンを指し、米国、ニュージャージー州マウントオリブ (Mount Olive) のBASF社、又はニュージャージー州ウェイン (Wayne) のインターナショナル・スペシャルティ・プロダクツGAF社 (International Specialty Products GAF Corporation) から入手可能である。

40

【0059】

PVOH51-05はエルバノール (Elvanol) 51-05 (部分的に加水分解されたポリビニルアルコール) を指し、米国デラウェア州ウィルミントン (Wilmington) のデュポン社 (Dupont Corporation) から入手可能である。

【0060】

ショ糖は、米国ミズーリ州セントルイス (St.Louis) のアルドリッチ社 (Aldrich Corporation) から入手可能である。

【0061】

50

1, 2 - ブタンジオールは、米国ミズーリ州セントルイス (St. Louis) のアルドリッチ社 (Aldrich Corporation) から入手可能である。

【0062】

1, 2 - プロパンジオールは、米国ミズーリ州セントルイス (St. Louis) のアルドリッチ社 (Aldrich Corporation) から入手可能である。

【0063】

ミリスチン酸ナトリウムは、インドのムンバイ (Mumbai) のビバ社 (Viva Corporation) から入手可能である。

【0064】

パルミチン酸ナトリウムは、インドのムンバイ (Mumbai) のビバ社 (Viva Corporation) から入手可能である。 10

【0065】

ステアリン酸ナトリウムは、インドのムンバイ (Mumbai) のビバ社 (Viva Corporation) から入手可能である。

【0066】

D - ソルビトールは、米国ミズーリ州セントルイス (St. Louis) のアルドリッチ社 (Aldrich Corporation) から入手可能である。

【0067】

試験結果

実施例及び比較市販接着剤の試験結果を、以下の表 I I に列挙する。 20

【0068】

【表 4】

表 I I

実施例	ゲル化剤 ブレンド比 (C14 : C16 : C18)	T _{650nm} (%)	クランプ 形成性	開放時間	粘着性 保持時間 (秒)	しわ性能
1	1 : 1 : 0	33%	不良	5分未満	0.0	良好
2	1 : 1 : 0	96%	良好	5分未満	22.7	不良
3	1 : 1 : 0	84%	良好	5分未満	0.0	良い
4	1 : 1 : 0	85%	不良	柔らかすぎ	柔らかすぎ	不良
5	1 : 1 : 1	100%	良好	5分超過	20.3	不良
6	95 : 5 : 0	84%	良好	5分超過	76.7	良好
7	1 : 1 : 0	17%	不良	柔らかすぎ	柔らかすぎ	不良
8	1 : 1 : 0	100%	良好	5分未満	0.0	不良
9	1 : 1 : 0	100%	良好	5分超過	11.7	良好
10	90 : 10 : 0	92%	良好	5分超過	47.3	良好
C1	1 : 1 : 0	混合中に生成した泡 - 試験せず				
C2	1 : 1 : 0	88%	良好	5分未満	0.0	不良
C3	1 : 0 : 0	83%	良好	5分超過	143.3	良好
C4	0 : 0 : 1	25%	不良	5分未満	0.0	不良
3Mスコッチ (Scotch) (商標) スティックのり	—	33%	不良	5分未満	3	不良
エルマー (Elmer) 製多目的スティックのり	—	32%	不良	5分未満	5	不良
エルマー (Elmer) 製工作用 ゲルスティックのり	—	19%	不良	5分未満	5	不良
UHU (商標) スティック	—	63%	不良	5分未満	4	悪い

【0069】

10

20

30

40

50

3 M スコッチ (登録商標) スティックのりは、ミネソタ州セントポール (St. Paul) の 3 M 社から入手可能である。

【0070】

エルマー製多目的及び工作用ゲルスティックのりは、オハイオ州コロンブス (Columbus) のエルマーズ・プロダクツ社 (Elmer's Products, Inc.) から入手可能である。

【0071】

UHU (商標) スティック (stic) は、メイン州ウィンスロップ (Winthrop) のサウンダース社 (Saunders) から入手可能である。

【0072】

全ての実施例及び市販接着剤は、永続的に繊維引き裂け紙接着を生成することができる。しかしながら、実施例は、湿潤粘着性が増加し、開放時間が長く、基材のしわが減少し、透明度が向上及び/又はクランプが減少した点で区別できる。例えば、比較例 C 3 も開放時間を長く、基材のしわを減少させ、クランプを減少させることができるが、ゲル化剤がブレンドされなかったため透明度が最小限に抑えられた。実施例 6、10 及び 9 は、各々、増加した C_{16} アルカノエートナトリウムの C_{14} アルカノエートナトリウムに対する比が、別の同様の接着剤において透明度の改善に向上していることを示す。同様に、比較例 C 2 のクランピングは減少したが、しわ性能は不良であり、粘着性保持時間は短く、開放時間は 5 分未満である。実施例 9 (実施例 6 及び 10 も参照のこと) では、しわが減少し、粘着性保持時間が長く、開放時間は 5 分を超えており、これは主にショ糖が組成物に 40 重量% 組み込まれていたためである。



10

20

【0073】

本発明は、そのいくつかの実施形態に関して説明された。上記の詳細な説明および実施例は、理解を明確にするためにのみ示されたものであり、不必要な限定がそれらから解釈されるべきではない。本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、多数の変更が、説明した実施形態に対してなされ得ることが、当業者には理解されよう。したがって、本発明の範囲は、本明細書において説明した構成及び構造の厳密な細部に限定されるべきではなく、むしろ、特許請求の範囲の文言によって限定されるべきである。いずれかが不一致である場合、定義を含む本明細書は調整されるべきである。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2006/047376
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 139/06(2006.01)i</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) IPC 8: C09J, C09K, C08F, C08J, C08K, A61L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS(KIPO internal), PAJ, USP, USAPP		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3,576,776 A (MUSZIK, J. A. et al.) 27 April 1971 See abstract, column 1, line 59 - column 3, line 17, and table.	1 - 20
Y	US 4,716,189 A (GOLLUB, H. J. et al.) 29 December 1987 See column 2, lines 3 - 48.	1 - 20
Y	JP 2748024 B2 (SAKURA COLOR PRODUCTION CORP.) 06 May 1998 See page 3, tables 1 and 2.	1 - 20
A	US 5,409,977 A (SITARAMIAH, G. G. et al.) 25 April 1995 Cited in the application, see the whole document.	1 - 20
A	US 5,371,131 A (GIERENZ, G. et al.) 06 December 1994 See the whole document.	1 - 20
A	US 4,946,301 A (PALM, P.-A.) 07 August 1990 See abstract, claim 1, column 1, line 9 - column 3, line 29.	1 - 20
A	US 2004/0247655 A1 (ASMUS, R. A. et al.) 09 December 2004 See the whole document.	1 - 20
<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 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 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 11 DECEMBER 2007 (11.12.2007)		Date of mailing of the international search report 11 DECEMBER 2007 (11.12.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHO Han Sol Telephone No. 82-42-481-5580 

International application No.
PCT/US2006/047376

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/06659 A1 (TELJIN LIMITED) 10 February 2000 See the whole document.	1 - 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2006/047376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3576776 A	27.04.1971	AT 297187 B	10.03.1972
		BE 727714 A	31.07.1969
		BR 6906027D D0	11.01.1973
		CH 497521 A	15.10.1970
		DE 1811466 A1	14.08.1969
		DE 1811466 C3	17.04.1980
		DK 125481B B	26.02.1973
		DK 125481C C	27.12.1989
		ES 363174 A1	16.11.1970
		FI 47492B B	31.08.1973
		FI 47492C C	10.12.1973
		FR 1600973 A	03.08.1970
		GB 1230884 A	05.05.1971
		IE 32637 B1	17.10.1973
		IE 32637L L	01.08.1969
		NL 6900094 A	05.08.1969
		SE 340498 B	22.11.1971
		SE 340498 C	18.12.1980
US 4716189 A	29.12.1987	AR 243221 A1	30.07.1993
		AU 592610 B2	18.01.1990
		AU 6742187 A1	16.07.1987
		CN 87100145 A	12.08.1987
		DK 10087 A0	09.01.1987
		EP 233685 A2	26.08.1987
		EP 233685 A3	18.01.1989
		GB 8600599 A0	19.02.1986
		JP 62-209181 A	14.09.1987
		PH 23749 A	03.11.1989
		PT 84081 A	01.02.1987
		US 4716189 A	29.12.1987
		ZA 8700106 A	28.10.1987
JP 2748024 B2	06.05.1998	JP 03-039382 A	20.02.1991
		DE 4021231 A1	17.01.1991
		GB 2234256 A1	30.01.1991
		GB 2234256 B2	20.01.1993
		GB 9014829 A0	22.08.1990
US 5409977 A	25.04.1995	US 5010120 A	23.04.1991
		None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2006/047376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5371131 A	06.12.1994	AR 248288 A1	12.07.1995
		AT 88745 E	15.05.1993
		AU 5856890 A1	17.01.1991
		AU 635754 B2	01.04.1993
		BR 9007443 A	16.06.1992
		CA 2062950 AA	31.12.1990
		CA 2062950 C	19.03.2002
		CA 2062950 C	10.01.1991
		CZ 283445 B6	15.04.1998
		CZ 9003206 A3	17.12.1997
		DD 297993 A5	30.01.1992
		DE 3921554 A1	17.01.1991
		DE 59001295 C0	03.06.1993
		DK 405329 T3	07.06.1993
		EP 405329 A1	02.01.1991
		EP 405329 B1	28.04.1993
		EP 479845 A1	15.04.1992
		ES 2042146 T3	01.12.1993
		FI 100986 B	31.03.1998
		FI 100986 B1	31.03.1998
		FI 916132 A0	27.12.1991
		HU 212188 B	28.03.1996
		HU 59177 A2	28.04.1992
		HU 905536 A0	28.02.1992
		IE 64413 B	09.08.1995
		IE 902361 A1	19.06.1991
		JP 04-506533 A	12.11.1992
		JP 2836957 B2	14.12.1998
		KR 10-0136267 B1	24.04.1998
		KR 10-1992-0702709 A	06.10.1992
		MX 174480 B	18.05.1994
		NO 305130 B1	06.04.1999
		NO 914241 A	11.12.1991
		NO 914241 A0	29.10.1991
		PT 94531 A	28.02.1991
		PT 94531 B	30.04.1997
		SK 279178 B6	08.07.1998
		SK 320690 A3	08.07.1998
		TR 24605 A	01.01.1992
		US 5371131 A	06.12.1994
		WO 91-00322 A1	10.01.1991
		ZA 9005130 A	27.03.1991

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2006/047376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4946301 A	07.08.1990	DK 169555 B1	28.11.1994
		DK 39089 A0	27.01.1989
		EP 326530 A2	02.08.1989
		EP 326530 A3	28.08.1991
		FI 890351 A0	25.01.1989
		FI 93552 C	25.04.1995
		JP 01-223183 A2	06.09.1989
		NO 890351 A0	27.01.1989
		SE 466453 B	17.02.1992
		SE 466453 C	18.06.1992
		SE 8800279 A0	28.01.1988
		SE 8800279 A	29.07.1989
US 2004-0247655 A1	09.12.2004	AU 2004-245941 A1	16.12.2004
		BR 2004-11021 A	18.07.2006
		CA 2528245 A1	16.12.2004
		EP 1631642 A1	08.03.2006
		KR 10-2006-0018878 A	02.03.2006
		MX PA05013138 A	17.03.2006
		WO 2004-108854 A1	16.12.2004
WO 00-06659 A1	10.02.2000	AT 283040 E	15.12.2004
		AU 199948025 A1	21.02.2000
		AU 199948025 B2	21.02.2000
		AU 4802599 A1	21.02.2000
		AU 748591 B2	06.06.2002
		CA 2338987 A1	10.02.2000
		CN 1320145 A	31.10.2001
		DE 69922257 C0	30.12.2004
		DE 69922257 T2	10.11.2005
		EP 1148106 A1	24.10.2001
		EP 1148106 B1	24.11.2004
		EP 1148106 A4	18.06.2003
		HK 1040090 A1	01.04.2005
		KR 10-2001-0071049 A	28.07.2001
		NZ 509655 A	27.09.2002
		TW 552143 B	11.09.2003
		TW 552143 A	11.09.2003
		US 6797280 B1	28.09.2004

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,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,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,LV,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,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ハーディ, コーデル エム.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 メランコン, カート シー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 フランク, ジョン ダブリュ.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

(72)発明者 ピアソン, スコット ディー.

アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J040 BA042 BA122 BA162 DF002 DH031 ED002 EE002 HA086 HA306 HB09

HB10 HB11 HB25 JA03 JB09 LA10 MA09