

(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2017-512873

(P2017-512873A)

(43) 公表日 平成29年5月25日(2017.5.25)

(51) Int.Cl.

C09J 167/04 (2006.01)  
C09J 5/06 (2006.01)  
C09J 11/06 (2006.01)

F 1

C09J 167/04  
C09J 5/06  
C09J 11/06

テーマコード(参考)

4 J O 4 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2016-559859 (P2016-559859)  
(86) (22) 出願日 平成27年3月25日 (2015.3.25)  
(85) 翻訳文提出日 平成28年11月25日 (2016.11.25)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2015/022489  
(87) 国際公開番号 WO2015/153226  
(87) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015.10.8)  
(31) 優先権主張番号 61/972,790  
(32) 優先日 平成26年3月31日 (2014.3.31)  
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 505005049  
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、ミネソタ州 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  
(74) 代理人 100088155  
弁理士 長谷川 芳樹  
(74) 代理人 100107456  
弁理士 池田 成人  
(74) 代理人 100128381  
弁理士 清水 義憲  
(74) 代理人 100162352  
弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バイオベースホットメルト接着剤

## (57) 【要約】

約1000～約40000ダルトンの分子量を有する  
ポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、約5  
0%～約99%のバイオベース含有量を有するエステル  
を含む可塑剤と、を含む、ホットメルト接着剤であって  
、ホットメルト接着剤組成物の粘度は、350°Fで約  
500～約15,000cPsであり、ホットメルト接着  
剤組成物は粘着付与樹脂を実質的に含まない、ホット  
メルト接着剤。

## 【選択図】図1

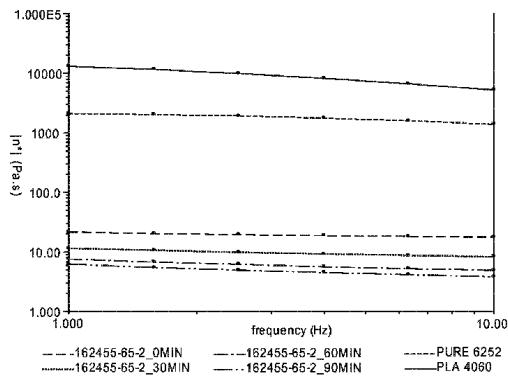


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

約 1 0 0 0 ~ 約 4 0 0 0 0 ダルトンの分子量を有するポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、

約 5 0 % ~ 約 1 0 0 % のバイオベース含有量を有するエステルを含む可塑剤と、を含む、ホットメルト接着剤であって、

前記ホットメルト接着剤組成物の粘度は、350 °Fで約 5 0 0 ~ 約 1 5 , 0 0 0 cP s であり、前記ホットメルト接着剤組成物は粘着付与樹脂を実質的に含まない、ホットメルト接着剤。

**【請求項 2】**

前記可塑剤が、9 9 % のバイオベース含有量を有するエステルを含む、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 3】**

前記ポリ(ラクチド)が、(L - ラクチド)、(D - ラクチド)及び(メソ - ラクチド)モノマー単位を含む、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 4】**

前記ポリ(ラクチド)が、ポリ(L - ラクチド、PLLA)又はポリ(D - ラクチド、PDLA)を含む、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 5】**

前記ポリ(ラクチド)が、ホモポリマー、又は主たる量の L - ラクチド及び D - ラクチドモノマー単位を含むコポリマーである、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 6】**

前記ポリ(ラクチド)が、L - ラクチドモノマー単位を含むホモポリマーである、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 7】**

約 1 重量 % ~ 約 2 5 % のエポキシ樹脂を更に含む、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 8】**

約 1 0 0 0 ~ 約 4 0 0 0 0 ダルトンの分子量を有する、6 0 重量 % ~ 9 9 重量 % のポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、

約 5 0 % ~ 約 9 9 % のバイオベース含有量を有するエステルを含む、1 重量 % ~ 4 0 重量 % の可塑剤と、

1 重量 % ~ 2 5 重量 % のエポキシ樹脂と、を含む、ホットメルト接着剤。

**【請求項 9】**

前記可塑剤が、9 9 % のバイオベース含有量を含む、請求項 8 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 10】**

前記ポリ(ラクチド)が、ホモポリマー、又は主たる量の L - ラクチド及び D - ラクチドモノマー単位を含むコポリマーである、請求項 8 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 11】**

前記ポリ(ラクチド)が、L - ラクチドモノマー単位を含むホモポリマーである、請求項 8 に記載のホットメルト接着剤。

**【請求項 12】**

6 0 重量 % ~ 9 9 重量 % のポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、

約 5 0 % ~ 約 9 9 % のバイオベース含有量を有する、1 重量 % ~ 4 0 重量 % のエステルを含む可塑剤と、

0 重量 % ~ 2 5 重量 % のエポキシ樹脂と、

弱有機酸、アミン、強塩基、アルコール、ルイス酸及びこれらの組み合わせから選択される、0 . 1 重量 % ~ 1 0 重量 % の分子量低減化合物と、を含み、ホットメルト接着剤組成物であって、

10

20

30

40

50

前記ホットメルト接着剤は粘着付与樹脂を実質的に含まない、ホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 3】**

前記ポリ(ラクチド)が、ホモポリマー、又は主たる量のL-ラクチド及びD-ラクチドモノマー単位を含むコポリマーである、請求項12に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 4】**

前記ポリ(ラクチド)が、L-ラクチドモノマー単位を含むホモポリマーである、請求項12に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 5】**

前記弱有機酸が、クエン酸、シュウ酸、アジピン酸、ウンデカン酸、p-トルエンスルホン酸、ステアリン酸及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項12に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 6】**

前記弱有機酸がクエン酸を含む、請求項15に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 7】**

前記可塑剤が、99%のバイオベース含有量を含む、請求項12に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 8】**

約1重量%～約15重量%のエポキシ樹脂を含む、請求項12に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 1 9】**

約5重量%～約10重量%のエポキシ樹脂を含む、請求項12に記載のホットメルト接着剤組成物。

**【請求項 2 0】**

60重量%～99重量%のポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、

約50%～約99%のバイオベース含有量を有する、1重量%～40重量%のエステルを含む可塑剤と、

弱有機酸、アミン、ルイス酸、塩基及びこれらの組み合わせから選択される、0.1重量%～10重量%の分子量低減化合物と、を含む、ホットメルト接着剤組成物を、180～210の温度に加熱することを含む、ホットメルト接着剤の製造方法。

**【請求項 2 1】**

前記ホットメルト接着剤組成物が、350°Fで約1000～約15,000cPsの粘度を有するホットメルト接着剤を提供するのに十分な時間加熱される、請求項20に記載の方法。

**【請求項 2 2】**

前記ホットメルト接着剤前駆体組成物が、約0.1～約2時間加熱される、請求項21に記載の方法。

**【請求項 2 3】**

前記分子量低減化合物が弱有機酸である、請求項20に記載の方法。

**【請求項 2 4】**

前記弱有機酸が、クエン酸、シュウ酸、アジピン酸、ウンデカン酸、p-トルエンスルホン酸、ステアリン酸及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項23に記載の方法。

**【請求項 2 5】**

前記弱有機酸がクエン酸である、請求項24に記載の方法。

**【請求項 2 6】**

前記ホットメルト接着剤組成物が、約1重量%～約25重量%のエポキシ樹脂を更に含む、請求項20に記載の方法。

**【請求項 2 7】**

10

20

30

40

50

請求項 8 に記載のホットメルト接着剤を基材に塗布することを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[背景]

ホットメルト接着剤（HMA）は、室温で固体であるが、加熱すると、液体接着剤層を形成し、それが冷却して基材に迅速に結合するものである。HMAは、高速製造、並びに結合汎用性、大きな空隙充填及び最小収縮が求められる用途に有用であり得る。HMAは、有機溶剤又は水などのキャリア流体を必要としないことから、基材に塗布した後に液体接着剤層を乾燥させる必要性がない。乾燥工程をなくすことにより、溶剤使用量が減り、生産ラインスピードが向上し、輸送コストが低減する。

10

【0002】

HMA組成物は、歴史的に、石油由来ポリマーをベースにしており、これらの組成物は、石油原料と天然原料（木材、ゴム及びトル油ロジン及びテルペンなど）の両方から得ることができる様々な樹脂、油及びワックスで、更に粘着性を付与され、可塑化され、補強される。

20

【0003】

これらのHMA組成物は、全ての石油由来材料に共通する周期的な価格サイクルの影響を受け、また、一般的に、HMA組成物が用いられる物品（ボール箱など）を廃棄した場合、極めて分解されにくい。

20

【0004】

再生可能な天然源に由来する原材料で製造されたHMA組成物は、土壤と接触することで自然に分解又は堆肥化され得る。例えば、本明細書中PLAとも称するポリ（ラクチド）（乳酸の2分子環状エステル）のホモポリマー又はコポリマーから作製されたHMA組成物は、多くの結合用途にて有用であり得る。

30

【0005】

[概要]

本開示は、HMA組成物に関し、各種実施形態において、少なくとも50重量%、又は少なくとも75重量%、又は少なくとも85重量%、又は少なくとも95重量%の再生可能な天然源に由来する構成成分を含む。HMA組成物は、堆肥化又は土壤と接触すると、ある程度の自然分解を示す原材料を使用する。HMA組成物は、ベースポリマーとして、非石油原料に由来するポリ（乳酸）を使用する。ポリ（乳酸）ポリマーは、分子量が高く、HMA組成物における使用、すなわち、多量の石油由来の粘着付与樹脂、希釈剤又は他の改質剤との配合が求められるこれらの用途での使用に適するものではないと以前は考えられていた。

30

【0006】

一様において、本開示は、ポリ（乳酸）ポリマーの分子量を、弱酸、アルコール、塩基、アミン又はこれらの組み合わせなどの分子量低減化合物を用いて、調整するための方法に関し、これにより、HMA用途に適した低溶融粘度材料を提供することができる。

40

【0007】

本開示の方法は、従来の技術とは異なるものであり、従来の技術のHMA組成物は、分子鎖を増大させるために低分子量のラクチドとコモノマーから製造されるか、又は高分子量ベースポリマーに依存しており、所望のHMA性能レベルを達成するためには、再生可能でない資源に由来する粘着付与剤及び他の改質添加剤を多量に必要とし得るが、本開示の方法は、分子量分布が調整されたベースポリマーを製造することができ、いくつかの実施形態では、粘着付与剤を必要とせず、いくつかの実施形態では、少量の改質添加剤しか必要とせずに、HMAとしての良好な性能を得ることができる。

【0008】

別の態様において、本開示は、良好なホットタック特性を有し、かつ粘着付与剤を全く

50

、又は少量の粘着付与剤／化合物しか必要としない、低溶融粘度のHMA組成物に関する。HMA組成物は、300～375°F(150～190)の適用温度におけるHMAの典型的な所望の濡れ特性を達成するために、最少量の可塑剤及び／又は希釈剤を必要とする。

#### 【0009】

一態様において、本開示は、ホットメルト接着剤に関し、このホットメルト接着剤は、約1000～約40000ダルトンの分子量( $M_n$ )を有するポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、約50%～約99%のバイオベース含有量を有するエステルを含む可塑剤と、を含み、ホットメルト接着剤組成物の粘度は、350°F(177)で約500～約15,000cPsであり、ホットメルト接着剤組成物は粘着付与樹脂を実質的に含まない。

10

#### 【0010】

更に別の態様において、本開示は、ホットメルト接着剤に関し、このホットメルト接着剤は、約1000～約40000ダルトンの分子量を有する、60重量%～99重量%のポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、約50%～約99%のバイオベース含有量を有する、1重量%～40重量%のエステルを含む可塑剤と、1重量%～25重量%のエポキシ樹脂とを含む。

#### 【0011】

別の態様において、本開示は、ホットメルト接着剤組成物に関し、このホットメルト接着剤組成物は、60重量%～99重量%のポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、約50%～約99%のバイオベース含有量を有する、1重量%～40重量%のエステルを含む可塑剤と、0重量%～25重量%のエポキシ樹脂と、0.1重量%～10重量%の、弱酸、アミン、強塩基、アルコール、ルイス酸及びこれらの組み合わせから選択される分子量低減化合物とを含み、ホットメルト接着剤は粘着付与樹脂を実質的に含まない。

20

#### 【0012】

更に別の態様において、本開示は、ホットメルト接着剤の製造方法に関し、この製造方法は、60重量%～99重量%のポリ(ラクチド)ホモポリマー又はコポリマーと、約50%～約99%のバイオベース含有量を有する、1重量%～40重量%のエステルを含む可塑剤と、弱酸、アミン、ルイス酸及びこれらの組み合わせから選択される、0.1重量%～10重量%の分子量低減化合物とを含むホットメルト接着剤組成物を、180～210の温度に加熱することを含む。

30

#### 【0013】

本発明の1つ以上の実施形態の詳細を、添付の図面及び以下の説明で示す。本発明の他の特徴、目的、及び利点は、説明及び図面、並びに特許請求の範囲から明らかとなるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0014】

【図1】実施例1のHMA組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図2】サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)を用いた、実施例1のHMA組成物に関する分子量分布のプロットである。

40

【図3】実施例2のHMA組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図4】SECを用いた、実施例2のHMA組成物に関する分子量分布のプロットである。

。

【図5】実施例3のHMA組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図6】SECを用いた、実施例3のHMA組成物に関する分子量分布のプロットである。

。

【図7】実施例4のHMA組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図8】SECを用いた、実施例4のHMA組成物に関する分子量分布のプロットである。

。

【図9】実施例5のHMA組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

50

【図10】S E Cを用いた、実施例5のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図11】実施例6のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図12】S E Cを用いた、実施例6のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図13】実施例7のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図14】実施例7のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図15】実施例8のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図16】S E Cを用いた、実施例8のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図17】実施例9のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図18】S E Cを用いた、実施例9のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図19】実施例10のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図20】S E Cを用いた、実施例10のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図21】実施例11のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図22】S E Cを用いた、実施例11のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図23】実施例12のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図24】S E Cを用いた、実施例12のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図25】実施例13のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図26】S E Cを用いた、実施例13のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図27】実施例14のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図28】S E Cを用いた、実施例14のH M A組成物に関する分子量分布のプロットである。

【図29】実施例1～2のH M A組成物及び種々の純P L Aポリマー及びエチレンビニルアセテート(E V A)H M A組成物に関する弾性率(G')対温度のプロットである。

【図30】実施例15のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図31】実施例16のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【図32】実施例17のH M A組成物に関する溶融粘度測定のプロットである。

【0015】

図中の同じ記号は同じ要素を示している。

【0016】

[詳細な説明]

一態様において、本開示は、ポリラクチド化合物(乳酸の2分子環状エステル；本明細書中P L Aとも呼ぶ)又はグリコリド及びカブロラクトンなどの他のラクトンとのそのコポリマー、可塑剤、弱有機酸及び任意の添加剤を含む、H M A組成物に関する。いくつかの実施形態において、H M A組成物は、粘着付与樹脂を実質的に含まず、これは、本出願において、H M A組成物が5重量%未満、又は1重量%未満、又は0.5重量%未満、又は0.1重量%未満の粘着付与樹脂を含むか、粘着付与樹脂が0%であることを意味する。高耐荷重の結合を目的とする他の実施形態において、H M A組成物は、25重量%未満、又は15重量%未満、又は10重量%未満のエポキシ粘着付与樹脂を含み得る。本明細書で使用する粘着付与樹脂という用語は、基材へのタック、又は粘着性、又は接着性向上させるために、H M A組成物中に包含される物質を意味する。粘着付与樹脂は、接着性の向上に加えて、H M A組成物の硬化を迅速化するか又は硬化の生じる温度を上げることができ、これによりH M A製品に迅速に凝集力が形成される。

【0017】

10

20

30

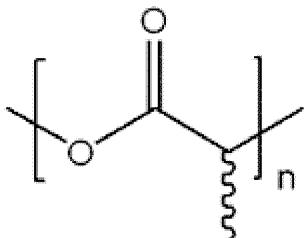
40

50

H M A 組成物の主な構成成分は、組成物の約 60 重量% ~ 約 99 重量% の量で存在し、本明細書中、概して P L A と呼ぶ、ポリ(乳酸)(次式)のホモポリマー又はコポリマーを含む。

## 【0018】

## 【化1】



10

## 【0019】

ラクチドは、キラル分子であり、2つの異なる光学活性体であるL-ラクチドとD-ラクチドの形態で存在し、重合すると結晶性ポリマーが形成され得る。L-ラクチドとD-ラクチドのモノマー単位のラセミ混合物を重合すると、ポリ-D, L-ラクチド(PDLA)が形成される。これは、非晶質であり、ガラス転移温度は55~60である。また、ポリ(ラクチド)ポリマーの結晶化度もポリマー中のDエナンチオマーとLエナンチオマーの比率を変えることによって調整することができる。PLAの立体化学の選択は、ポリマー特性、加工性及び生分解性に大きな影響を与える。いくつかの実施形態において、ポリ(L-ラクチド)又はPLLAがHMA前駆体組成物に使用される。これは、ポリ(L-ラクチド)又はPLLAが、自然に生じる立体異性体であるL(+)-乳酸単位に分解され、環境中でより早く分解されることが期待されるためである。

20

## 【0020】

好適なポリラクチドポリマーには、例えば、(L-ラクチド)、(D-ラクチド)及び(Meso-ラクチド)モノマー単位からなるホモポリマー又はコポリマーを挙げることができる。上述した通り、ポリ(D, L-ラクチド)及びポリ(Meso-ラクチド)は、本質的に非晶質であるのに対し、ポリ(L-ラクチド、PLLA)又はポリ(D-ラクチド、PDLA)は、本質的に結晶性であり、分子量及び立体純度に応じて、約186の結晶融点を有する。いくつかの実施形態において、HMA前駆体組成物中のPLAポリマーは、主たる量の(L-ラクチド)及び(D-ラクチド)モノマー単位を含み、いくつかの実施形態において、PLAポリマーは、(L-ラクチド)及び(D-ラクチド)モノマー単位を含む結晶性ホモポリマー又はコポリマーである。他の実施形態において、PLAポリマーは、(L-ラクチド)モノマー単位を含む結晶性ホモポリマーである。

30

## 【0021】

いくつかの非限定的な実施形態において、HMA組成物にて使用するのに好適なPLAは、約100,000~約200,000ダルトンの数平均分子量( $M_n$ )、及び350°F(177)で約 $1 \times 10^6$ cPの粘度を有する。本出願において、総分子量とは、指示がない限り、数平均分子量( $M_n$ )を指す。

30

## 【0022】

例えば、ポリ(ラクチド)ポリマーは、乳酸の2分子環状エステルを、PbO、SnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>4</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SbF<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はトリエチルアミンなどの酸触媒又は塩基触媒とともに、溶液法、沈殿法又は溶融法を用いて開環重合することによって調製することができる。あるいは、ポリ(ラクチド)ポリマーは、例えば、Nature Works, LLC (Minnetonka, MN) から商品名PLA 4060D及び6252Dで、又はSigma Aldrich Corp. (St. Louis, MO) から商標名RESOMER(例えばRESOMER 206、202及び203など)で市販されているものを入手してもよい。

40

## 【0023】

上述したポリ(L-ラクチド)、ポリ(D-ラクチド)、ポリ(D, L-ラクチド)、

50

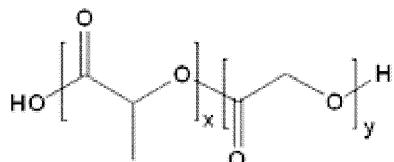
及びポリ(メソ-ラクチド)のホモポリマー及びコポリマーに加えて、HMA組成物に使用するのに好適なポリマーは、ポリラクチドと、グリコリド又はカプロラクトンなどの他のラクトンとの共重合によっても調製することができる。

【0024】

L-ラクチドとD,L-ラクチドの両方を共重合に用いることができ、ラクチドに対するラクトンの比率を異なる組成にすると、得られるコポリマー(次式)の結晶化度を制御することが可能となる。

【0025】

【化2】



10

【0026】

等モル量のラクチド及びグリコリド構成成分を含有する、好適なポリ(D,L-ラクチド-co-グリコリド)ポリマーは、Sigma AldrichからRESOMERの商標名で入手可能であり、RG502、503、504、505及び506が挙げられる。加えて、RESOMER RG 653(ラクチド構成成分65%含有)又はRESOMER RG 752、755及び756(ラクチド構成成分75%含有)、並びにRESOMER 858(85%ラクチド含有)などのポリ(D,L-ラクチド-co-グリコリド)ポリマーもまた、HMA組成物にて使用するのに好適である。

20

【0027】

HMA組成物は、組成物の総重量を基準にして、約0.1重量%～約40重量%、又は約1重量%～約20重量%の可塑剤を更に含み、いくつかの実施形態において、可塑剤は、バイオベース可塑剤である。本出願において、可塑剤という用語は、ポリ(ラクチド)ベースポリマーの溶媒和により、最終HMA製品の可撓性及び/又は強靭性を増大させる物質を指す。本出願において、バイオベースという用語は、可塑剤が、生分解性である及び/又は石油由来でない再生可能材料から作られた材料を50%超～最大100%含むことを意味する。

30

【0028】

いくつかの実施形態において、可塑剤は、HMA組成物の350°F(177°C)での粘度を、約500～約15,000cPs、又は約800～約3000cPsに低下させるのに十分な量で用いる必要がある。有用な市販のバイオベース可塑剤には、Mofflex Inc.(Greensboro, NC)から入手可能な商標名CITROFLEX 2、CITROFLEX A-2、CITROFLEX 4及びCITROFLEX A-4; HallStar(Chicago, IL)から入手可能な商標名HALL GREENR-3000、R-3010、R-3020、R-4010、R-4028、R-8010及びR-9010などのエステル可塑剤；並びにSegetics(Golden Valley, MN)から入手可能なSGP9300Dなどが挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0029】

HALLGREENバイオベース可塑剤は、2002年農業法(Farm Security and Rural Investment Act of 2002)により創出され、2008年農業法(Food, Conservation, and Energy Act of 2008)によって拡充されたUSDA BioPreferredプログラムに基づいて定義されたUSDAバイオベース製品として、米国農務省による認定を受けている。例えば、HALLGREEN可塑剤は、約50%～約100%又は約50%～約99%のバイオベース含有量を有するエステルであり、これは、エステルが主に農業、林業若しくは水産業による材料からなる、かつ/又はこれらの材料に由来し、環

50

境内で自然に分解されることが期待されることを意味する。

【0030】

バイオベース可塑剤は、単独で、又は他の石油由来可塑剤と組み合わせて使用してもよいが、石油系可塑剤の量は、HMA組成物の生分解特性を維持するために、制限するのが好ましい。好適な追加の可塑剤には、例えば、Monsanto (St. Louis, MO) からのSANTICIZER 160 及びSANTICIZER 154 t-ブチルジフェニルホスフェート; Degussa (Piscataway, NJ) からのDY NACOL 720 液体可塑剤; C.P. Hall (Chicago, IL) からの液体ポリマー可塑剤; エステル化されたヒドロキシル基がモル分率0.5~0.95である、全てVelsicol (Rosemont, IL) からのBENZOFLEX 352 10  
1,4-シクロヘキサンジメタノールジベンゾエート、BENZOFLEX 50ジエチレングリコール/ジプロピレングリコールジベンゾエート、BENZOFLEX P200 ポリエチレングリコールジベンゾエート、BENZOFLEX 9~88 及びBENZOFLEX 2088 ジプロピレングリコールジベンゾエート、BENZOFLEX 400 ポリプロピレングリコールジベンゾエート、BENZOFLEX 2~45ジエチレングリコールジベンゾエート; ICI (Wilmington, DE) からのPYCAL 94 PEGのフェニルエーテル、PPG Industries (Pittsburgh, PA.) からのMACOL 206 EMエトキシ化ビスフェノールA、Huntsman Chemical Corp. (Houston, TX) からのSulfonic DNP ジオニルフェノールエトキシレート; United Chemical Corp. (Greensboro, NC) からのUNIPLEX 280スクロースベンゾエート及びUNIPLEX 214 及びUNIPLEX 108トルエンスルホンアミド; Akzo Nobel (Chicago, IL) からのKETJENFLEX 8; Hercules (Wilmington, DE) からのHERCOLYN D水素添加ロジンのメチルエステル; 並びにDow (Midland, MI) から商標名CARBOWAX SENTRYで入手可能なポリエチレングリコール; 更には、植物油及び動物油、例えば脂肪酸のグリセリルエステル及びこれらの重合生成物などが挙げられるが、これらに限定されない。  
20

【0031】

HMA組成物は、組成物の総重量を基準にして、約0.1重量%~約10重量%の少なくとも1つの分子量低減化合物を更に含む。分子量低減化合物は、上述した可塑剤とともに使用したとき、ポリ(乳酸)ポリマー又はコポリマーの分子量を低減する任意の化合物又は化合物の組み合わせから選択され得る。  
30

【0032】

いくつかの実施形態において、分子量低減化合物は、ポリ(乳酸)ポリマーの分子量を低減し、HMAとして機能するのに十分に低い溶融粘度を有するHMA組成物を提供する。いくつかの実施形態において、分子量低減化合物は、HMA前駆体組成物中のポリ(乳酸)ホモポリマー又はコポリマーの分子量(Mn)を約1000~約40,000ダルトン、又は約1000~約20,000ダルトンに低減する。  
40

【0033】

いくつかの実施形態において、分子量低減化合物は、HMA組成物の350°F(177)での粘度を約500~約15,000cPs、又は約800~約2000cPsに低下させる。

【0034】

一実施形態において、分子量低減化合物は、弱有機酸又は弱無機酸である。好適な弱有機酸には、クエン酸、シュウ酸、アジピン酸、ウンデカン酸、p-トルエンスルホン酸、ステアリン酸及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。好適な弱無機酸には、リン酸、ホウ酸、ルイス酸、例えばMgCl<sub>2</sub>などが挙げられるが、これらに限定されない。各種実施形態において、分子量低減化合物は、例えば、水酸化ナトリウム(NaOH)、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>などの強塩基、例えば、ウンデカン-  
50

1 - オールなどのアルコール、又は例えば、ジエタノールアミン若しくはトリエタノールアミンなどのアミン、及びこれらの組み合わせであり得る。

【0035】

凝集力の形成、硬化速度の向上、又は高耐荷重の結合用途における硬化温度の上昇のために、いくつかの実施形態において、HMA組成物に、約1重量%～約20重量%、又は約5重量%～約15重量%、又は約8重量%～約10重量%の粘着付与樹脂を含めて、架橋を向上させてもよい。好適な樹脂架橋剤には、例えば、低分子量PLAのヒドロキシル末端基及びカルボン酸末端基と反応することができるジ-及びポリエポキシド、加えて、ジカーボネート、ポリカーボネート、二無水物、ポリ無水物、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。好適な例には、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールM、ノボラック、メラミン、ポリグリコール及びこれらの変性誘導体のジグリシジルエーテルなどのジ-及びポリエポキシド、並びにポリオレフィン及び植物油のエポキシドが挙げられる。ジ-及びポリ無水物、ジ-及びポリカーボネート、メチロール化尿素及びアミン並びに他のPLA反応性鎖延長剤も用いることができる。

10

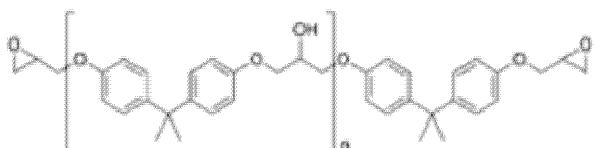
【0036】

例えば、いくつかの実施形態において、好適なエポキシドには、次式のビスフェノールAジグリシジルエーテルを挙げることができ、式中、nは、重合サブユニットの数を示し、約0～約25である。

【0037】

【化3】

20



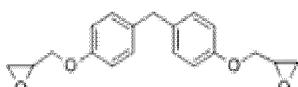
【0038】

いくつかの実施形態において、エポキシドは、ビスフェノールFジグリシジルエーテルエポキシ樹脂：

【0039】

【化4】

30

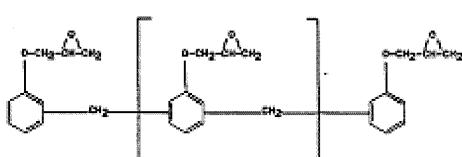


又はエポキシ化ノボラック、例えば、典型的な平均エポキシド官能性がおよそ2～6であるエポキシフェノールノボラック及びエポキシクレゾール（次式）であってよい。

【0040】

【化5】

40

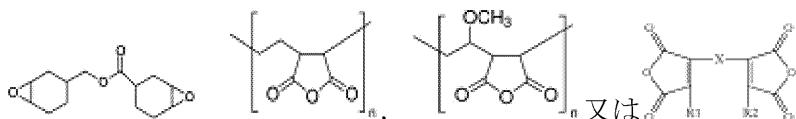
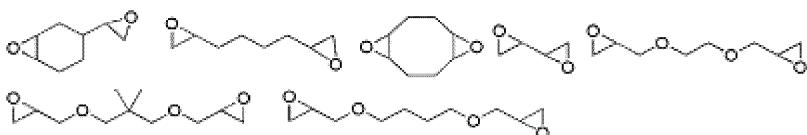


【0041】

他の例示的実施形態において、以下のものなどのグリシジルエポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシド及びジエポキシドを用いることができる。

【0042】

## 【化6】



## 【0043】

エポキシ樹脂は、液体、固体又はこれらの組み合わせであってよく、Momentive (Columbus, OH) から商標名EPONで入手可能なエポキシが挙げられるが、これらに限定されない。好適な例には、EPON 828などの二官能性ビスフェノールA / エピクロロヒドリン由来液体エポキシ樹脂、EPON 2004などの固体ビスフェノールA / エピクロロヒドリン樹脂及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0044】

各種実施形態において、PLAは、上述した分子量低減化合物の存在下で、約180～約195に加熱され得、粘着付与剤は、可塑剤の添加前又は添加後に、添加して反応させることができる。各種実施形態において、この方法で調製したHMAは、より良い接着性及び凝集力を有し、熱安定性がある程度向上し得る。

10

20

30

40

50

## 【0045】

HMA組成物は、任意に、その接着剤結合特性を顕著に低下させることなく、HMAの溶融粘度又は凝集性を下げるために、ワックス希釈剤を更に含み得る。これらのワックスは、感圧特性を示さない接着剤に使用されることが多い。好適なワックスには、12-ヒドロキシステアロアミドワックス、硬化ヒマシ油、酸化合成ワックス、重量平均分子量が約1000を上回るポリ(エチレンオキシド)、官能化合成ワックス、例えば、Exxonからのカルボニル含有Escomer H101が挙げられる。いくつかのHMA組成物は、ワックスと可塑剤の両方の構成成分を含み得、そのため、一方又は他方の存在は互いに排他的でないことが認識される。

## 【0046】

HMA組成物は、任意に、安定剤又は酸化防止剤、例えば、高分子量ヒンダードフェノール並びにイオウ含有及びリン含有フェノールなどの多官能フェノールなどを更に含み得る。代表的なヒンダードフェノールには、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル)ベンゼン；ペンタエリスリトールテトラキス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；n-オクタデシル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)；4,4'-チオビス(6-tert-ブチロ-o-クレゾール)；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール；6-(4-ヒドロキシフェノキシ)-2,4-ビス(n-オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン；ジ-n-オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート；2-(n-オクチルチオ)-エチル3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート；及びソルビトールヘキサ[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が挙げられる。

## 【0047】

HMA組成物の特定の特性を変更するために、任意の添加剤をHMA組成物に組み込んでもよい。これらの添加剤の中でも、二酸化チタンなどの着色剤、並びにタルク及び粘土などの充填剤などを含めることができる。

## 【0048】

また、少量（例えば、約20重量%未満、好ましくは5～20重量%）の特定の熱可塑性ポリマー、例えば、12～50%ビニルアセテートを含有するエチレンビニルアセテート、エチレンアクリル酸、エチレンメチルアクリレート及びエチレンn-ブチルアクリレートコポリマー並びにカプロラクトンポリマーが、HMA組成物中に存在してもよい。いくつかの実施形態において、これらのポリマーは、HMAに可撓性、強靭性及び強度を付与することができる。あるいは及び特に、最大20重量%の特定の親水性ポリマー、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルメチルエーテル、ポリ（エチレンオキシド）又はポリ（ヒドロキシブチレート／ヒドロキシバレート）をHMA組成物に組み込むのが望ましい場合がある。これにより、いくつかの用途にて望ましい接着剤の水感受性を向上させることができる。10

## 【0049】

別の態様において、本開示は、上述したHMA組成物に由来するHMAに関する。いくつかの実施形態において、HMAの粘度は、350°F(177)で、約500～約15,000cPs、又は約800～約2000cPsである。いくつかの実施形態において、HMA中のポリ（乳酸）ホモポリマー又はコポリマーの分子量は、約1000～約40,000ダルトン、又は約1000～約20,000ダルトンである。

## 【0050】

一例示的実施形態において、HMAは、約1000～約40,000ダルトン又は約1000～約20,000ダルトンの分子量を有する、10重量%～99重量%のポリ（ラクチド）ホモポリマー又はコポリマー（L-、D-及び-D、L若しくはメソ又はこれらの混合物）と、1重量%～50重量%のバイオベースエステル可塑剤と、0重量%～20重量%のエポキシ樹脂と、0重量%～30重量%のワックス希釈剤と、0重量%～3重量%の安定剤とを含む。20

## 【0051】

別の例示的実施形態において、非感圧HMA組成物は、約1000～約40,000ダルトン又は約1000～約20,000ダルトンの分子量を有する、20重量%～70重量%のポリラクチドのホモポリマー又はコポリマーと、1重量%～20重量%のバイオベース可塑剤と、0重量%～10重量%のエポキシ樹脂と、0重量%～3重量%の安定剤とを用いて調製することができる。30

## 【0052】

各種最終用途に有用な接着剤、例えば、ある程度の初期タックが必要であるが、残留感圧特性は必要とされない使い捨て製品用の構成用接着剤などの接着剤を製造するには、可塑剤をより低濃度で用いてもよい。

## 【0053】

更に別の例示的実施形態において、非感圧接着剤は、約1000～約40,000ダルトン又は約1000～約20,000ダルトンの分子量を有する、20重量%～98重量%のポリラクチドのホモポリマー又はコポリマーと、1重量%～20重量%の可塑剤と、0重量%～10重量%のエポキシ樹脂と、0重量%～3重量%の安定剤とを用いて調製することができる。40

## 【0054】

更に別の態様において、本開示は、上述したHMA組成物からHMAを製造するための方法に関する。この方法において、ポリ（乳酸）ポリマー、可塑剤、任意の粘着付与剤、及び任意選択の追加の添加剤を、攪拌しながらミキサーの中に入れ、約180～約210又は約190～約200の温度に加熱する。弱有機酸を加え、所望の粘度を有する滑らかで均質なHMAが形成されるのに十分な時間、混合物を加熱する。反応時間は、大きく変動し得るが、典型的には、約0.1時間～約2時間又は約1時間～2時間がHMAの形成に用いられる。

## 【0055】

HMAは、スティック、ペレット、ブロック、ピローなどに形成され得る。

10

20

30

40

50

## 【0056】

本明細書に開示するHMAは、多種多様な用途、例えば、包装及びカートン封止用途、製本作業、又は例えばワイプ、紙タオル、トイレ用ティッシュ及び他の民生用若しくは工業用最終用途などの個別若しくはロールでの使用用途で用いられるような積層ティッシュ及び／若しくはスクリーン補強されたティッシュ層の積層に採用され得る。接着剤は、種々の使い捨て用途、限定するものではないが、生理用ナプキン、使い捨ておむつ、病院用ガウン、ベッドパッドなどの組み立て又は構成に使用することができる。特に、接着剤は、少なくとも1つの可撓性フィルム基材が少なくとも1つのティッシュ、不織布、ポリオレフィン又は他の軟質ポリマーフィルム基材に結合される、マルチライン構成技術を用いる使い捨て物品の組み立てに有用である。更に、接着剤は、例えば、伸び耐性を有するひだを付与するように、ポリエチレン、ポリプロピレン又は不織布基材に弾性体を結合するのに有用であり得る。接着剤はまた、需要は少ないが、末端部又は外周部の封止用などの使い捨て構成用途に利用することもできる。

## 【0057】

本開示の組成物及び方法について、以下の非限定的な実施例によって更に説明する。

## 【実施例】

## 【0058】

PLAは、NatureWorks (Minnetonka, MN) から入手した。

## 【0059】

Hallgreen可塑剤は、Hallstar (Chicago, IL) から入手した。

## 【0060】

SGP9300D可塑剤は、Segetis (Golden Valley, MN) から入手した。

## 【0061】

エポキシは、Momentive (Columbus, OH) から入手した。

## 【0062】

分子量分布を測定するために、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を次の通り用いた。およそ50mgの試験材料を10mLのジクロロメタン中に溶解させた。得られた溶液を0.45マイクロメートルのシリングフィルタに通し、SECにより分析した。SECシステムは、次の条件下で操作した。

## 【0063】

サンプル：ジクロロメタン1mL当たり5mgのサンプルを50μL注入（サンプルは0.45マイクロメートル膜に通して濾過）

移動相：ジクロロメタン、ACS HPLC等級

流量：1.0mL/分

システム：Enterprise (Agilent 1100ポンプ／オートサンプラー、MAID #1215)

検出器：Agilent 1260屈折率検出器 (MAID #1229)

カラム：PLGel 10マイクロメートルMixed-B (公称MW範囲500~1×10<sup>7</sup>ダルトン) 2本、PLGel 5マイクロメートルMixed-D (公称MW範囲200~400,000ダルトン) 1本。全て7.8×300mm。カラムは40℃に維持した。

標準：ポリスチレン、狭分散度；6.87×10<sup>-6</sup>の範囲、Mp580；(3次多项式フィッティング)

シリングフィルタータイプ：0.45マイクロメートルPTFE

## 【0064】

分子量の値は、システムを分子量の狭いポリスチレン標準に対して校正することによって特定した。相対分子量及び多分散性の値を記載した。また各実施例のクロマトグラムのプロットも記載する。各結果は、2回の注入の平均である。明瞭を期すために、サンプル

の最初の注入のみをクロマトグラムに示している。

#### 【0065】

出発物質及び反応混合物の溶融粘度をモニタするために、TA instruments (New Castle, DE) の AR-G2 レオメーターを使用した。ギャップが 1.1 mm であるレオメーターの 2 つの回転平行プレートの間に、約 3 グラムの試験材料を置いた。上側プレートの直径寸法は 20 mm であり、下側プレートの直径寸法は 100 mm であった。下側プレートは、ペルチエ温度制御したプレートであり、177 の一定温度に保持した。上側プレートを用いて、各サンプルに、周波数を 1 Hz ~ 10 Hz で変化させながら、5 % 固定微小振幅の振動応力をかけた。次いで、この振動応力に対する試験材料の応答を、Pa・sec 単位の複素粘度として記録した。

10

#### 【0066】

実施例 1 : PLA ホットメルト接着剤組成物 162455-65-2 の調製

メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた 500 mL の三口フラスコに、144 g の Hall green R 8010 可塑剤 (Hallstar, Chicago, IL) を投入し、190 まで加熱した。次いで、76 g の PLA 4060D、続けて 152 g の PLA 6252D をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、1.9 g のクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら反応させた。少量のサンプルを取り出し、177 での粘度を、TA instruments (New Castle, DE) のレオメーター モデル AR-G2 により、5,000 ~ 10,000 cps の所望の粘度に達するまでモニタした。次いで、3.8 g の炭酸カルシウムを加え、もう 1 時間反応させた後、反応を停止した。得られたポリマーをホットメルト接着剤の用途に関して評価した。溶融粘度測定及び SEC 分析の結果を図 1 及び図 2 にまとめる。また、相対分子量及び多分散性の値を表 1 に示す。

20

#### 【0067】

##### 【表 1】

表 1

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
162455-65-2	1.867E+04	4.152E+03	4.518E+04	4.50
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

30

#### 【0068】

結果から、PLA の溶融粘度が、可塑剤によって 100 万をはるかに超える値から 110,000 まで低減され、クエン酸との反応によって反応時間 90 分で約 5,000 まで更に効果的に低減したことが示された。

#### 【0069】

実施例 2 : PLA ホットメルト接着剤組成物 162455-91-1 の調製

メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた 500 mL の三口フラスコに、95 g の Hall green R 8010 可塑剤を投入し、190 まで加熱した。次いで、93.1 g の PLA 4060D、続けて 186.2 g の PLA 6252D をゆっくりと投入した。内容物が溶液になったら、1.9 g のシウ酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら反応させた。少量のサンプルを取り出し、177 での粘度を、TA instruments (New Castle, DE) のレオメーター モデル AR-G2 により、2,000 ~ 3,000 cps の所望の粘度に達するまでモニタした。次いで、3.8 g の炭酸カルシウムを加え、もう 1 時間反応させた後、反応を停止した。

40

#### 【0070】

溶融粘度測定及び SEC 分析の結果をそれぞれ図 3 及び図 4 にまとめる。また、相対分子量及び多分散性の値を表 2 に示す。

#### 【0071】

50

## 【表2】

表2

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
162455-91-1	1.741E+04	4.613E+03	3.344E+04	3.78
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0072】

PLAの溶融粘度は、クエン酸をシュウ酸に置き換えると、所望のレベルに30分で到達した。これは、実施例1よりもかなり速い速度である。

10

## 【0073】

実施例3：PLAホットメルト接着剤組成物162455-33-1の調製

PLA接着剤を、69gのPLA 6252、137gのPLA 4060、46gのHail green R8010、22gのSGP9300D(Segeticsから入手)及びそれぞれ19gのクエン酸を使用した以外は、前述の実施例と同様に調製した。溶融粘度が約600cpsに達したら、別の69gのPLA 6252Dを加え、190で溶解させ、最終生成混合物を得た。レオメーター及び排除クロマトグラフィーにより溶融粘度及び分子量を測定した。

20

## 【0074】

結果を、レオロジー(図5)及び分子量分布(図6)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表3に示す。

## 【0075】

【表3】

表3

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
162455-33-1	1.996E+04	1.277E+03	8.645E+04	15.63
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

30

## 【0076】

実施例4：PLAホットメルト接着剤組成物162455-115-1の調製

PLA接着剤組成物を、296.4gのPLA 6252、76gのSGP9300D(Segeticsから入手)及び7.6gのクエン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤(Segeticsから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、3.8gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら5分間反応させた。次いで、残りの148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加し、混合した。内容物が溶液になったら、残りの3.8gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーにより溶融粘度及び分子量を測定した。

40

## 【0077】

結果を、レオロジー(図7)及び分子量分布(図8)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表4に示す。

## 【0078】

## 【表4】

表4

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
162455-115-1	3.026E+04	1.706E+04	4.557E+04	1.77
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0079】

実施例5：PLAホットメルト接着剤組成物162455-116-1の調製

10

PLA接着剤組成物を、296.4gのPLA 6252、76gのSGP9300D (Segetisから入手)及び7.6gのクエン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤 (Segetisから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、7.6gの全てのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。次いで、残りの148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加し、混合して溶液にした。熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーにより溶融粘度及び分子量を測定した。

## 【0080】

20

結果を、レオロジー(図9)及び分子量分布(図10)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表5に示す。

## 【0081】

## 【表5】

表5

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
162455-116-1	4.363E+04	1.926E+04	7.969E+04	2.27
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

30

## 【0082】

実施例6：PLAホットメルト接着剤組成物162455-116-2の調製

PLA接着剤組成物を、296.4gのPLA 6252、76gのSGP9300D (Segetisから入手)及び7.6gのクエン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤 (Segetisから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、222.3gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、7.6gの全てのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。次いで、残りの74.1gのPLA 6252をゆっくりと添加し、混合して溶液にした。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーにより溶融粘度及び分子量を測定した。

40

## 【0083】

結果を、レオロジー(図11)及び分子量分布(図12)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表6に示す。

## 【0084】

## 【表6】

表6

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
162455-116-2	3.320E+04	1.587E+04	6.222E+04	2.09
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0085】

## 実施例7：PLAホットメルト接着剤組成物165161-7-1の調製

PLA接着剤組成物を、311.6gのPLA 6252、57gのSGP9300D (Segeticsから入手)及び11.4gのクエン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、57gのSGP9300D可塑剤 (Segeticsから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、103.9gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、3.8gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら5分間反応させた。次いで、残っているPLA 6252のうちの103.9gをゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、3.8gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら5分間反応させた。次いで、残りの103.9gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、残りの3.8gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーにより溶融粘度及び分子量を測定した。

## 【0086】

結果を、レオロジー(図13)及び分子量分布(図14)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表7に示す。

## 【0087】

【表7】

表7

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-7-1	1.701E+04	9.860E+03	2.569E+04	1.73
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0088】

## 実施例8：PLAホットメルト接着剤組成物165161-10-1の調製

PLA接着剤組成物を、315.4gのPLA 4060、57gのSGP9300D (Segeticsから入手)及び7.6gのクエン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、57gのSGP9300D可塑剤 (Segeticsから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、78.85gのPLA 4060をゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、1.9gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら5分間反応させた。次いで、残っているPLA 4060のうちの78.85gをゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、1.9gのクエン酸をゆっくりと導入し、再び混合物を攪拌しながら5分間反応させた。次いで、残っているPLA 4060のうちの78.85gをゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、1.9gのクエン酸をゆっくりと導入し、再び混合物を攪拌しながら5分間反応させた。残りの78.85gのPLA 4060をゆっくりと添加した。内容物が溶液にならたら、残りの1.9gのクエン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーにより溶融粘度及び分子量を測定した。

10

20

30

40

50

## 【0089】

結果を、レオロジー（図15）及び分子量分布（図16）により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表8に示す。

## 【0090】

## 【表8】

表8

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-10-1	2.210E+04	1.197E+04	3.492E+04	1.85
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0091】

実施例9：PLAホットメルト接着剤組成物165161-22-1の調製

PLA接着剤組成物を、302.1gのPLA 6252、76gのSGP9300D（Segetisから入手）及び1.9gの水酸化ナトリウム（NaOH）を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤（Segetisから入手）を投入し、190まで加熱した。次いで、151.05gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、0.95gの水酸化ナトリウムをゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約10分間反応させた。残りの151.05gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、残りの0.95gの水酸化ナトリウムをゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーによりそれぞれ溶融粘度及び分子量を測定した。

## 【0092】

結果を、レオロジー（図17）及び分子量分布（図18）により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表9に示す。

## 【0093】

## 【表9】

表9

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-22-1	8.612E+03	1.443E+03	1.892E+04	5.97
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0094】

実施例10：PLAホットメルト接着剤組成物165161-21-2の調製

PLA接着剤組成物を、285gのPLA 6252、76gのSGP9300D（Segetisから入手）及び19gのウンデカン-1-オールを用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤（Segetisから入手）を投入し、190まで加熱した。次いで、142.5gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、19gの全てのウンデカン-1-オールをゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら1時間反応させた。熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーによりそれぞれ溶融粘度及び分子量を測定した。

## 【0095】

結果を、レオロジー（図19）及び分子量分布（図20）により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表10に示す。

10

20

30

40

50

【0096】

【表10】

表10

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-21-2	1.604E+04	1.816E+03	3.398E+04	8.84
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

【0097】

実施例11：PLAホットメルト接着剤組成物165161-18-1の調製

10

PLA接着剤組成物を、296.4gのPLA 6252、76gのSGP9300D(Segetisから入手)及び7.6gのウンデカン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤(Segetisから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、3.8gのウンデカン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約10分間反応させた。残りの148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、残りの3.8gのウンデカン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約1時間反応させた。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーによりそれぞれ溶融粘度及び分子量を測定した。

20

【0098】

結果を、レオロジー(図21)及び分子量分布(図22)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表11に示す。

【0099】

【表11】

表11

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-18-1	4.391E+04	2.547E+03	9.151E+04	17.24
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

30

【0100】

実施例12：PLAホットメルト接着剤組成物165161-16-1の調製

PLA接着剤組成物を、300.2gのPLA 6252、76gのSGP9300D(Segetisから入手)及び3.8gのp-トルエンスルホン酸を用いて調製した。メカニカルスターラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤(Segetisから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、150.1gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、1.9gのp-トルエンスルホン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約10分間反応させた。残りの150.1gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、残りの1.9gのp-トルエンスルホン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約1時間反応させた。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーによりそれぞれ溶融粘度及び分子量を測定した。

40

【0101】

結果を、レオロジー(図23)及び分子量分布(図24)により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表12に示す。

【0102】

## 【表12】

表12

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-16-1	1.058E+04	1.854E+03	2.029E+04	5.71
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0103】

実施例13：PLAホットメルト接着剤組成物165161-28-1の調製

PLA接着剤組成物を、282.7gのPLA 6252、76gのSGP9300D (Segeticsから入手)及び15.2gのステアリン酸を用いて調製した。メカニカルスターーラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤 (Segeticsから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、141.35gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、7.6gのステアリン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約10分間反応させた。残りの141.35gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、残りの7.6gのステアリン酸をゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約4時間反応させた。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーによりそれぞれ溶融粘度及び分子量を測定した。

10

## 【0104】

結果を、レオロジー (図25) 及び分子量分布 (図26) により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表13に示す。

20

## 【0105】

## 【表13】

表13

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-28-1	4.856E+04	1.871E+03	1.130E+05	25.98
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

30

## 【0106】

実施例14：PLAホットメルト接着剤組成物165161-28-2の調製

PLA接着剤組成物を、296.4gのPLA 6252、76gのSGP9300D (Segeticsから入手)及び7.6gのジエタノールアミンを用いて調製した。メカニカルスターーラー、温度計及び冷却器を取り付けた500mLの三口フラスコに、76gのSGP9300D可塑剤 (Segeticsから入手)を投入し、190まで加熱した。次いで、148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、3.8gのジエタノールアミンをゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約10分間反応させた。残りの148.2gのPLA 6252をゆっくりと添加した。内容物が溶液になったら、残りの3.8gのジエタノールアミンをゆっくりと導入し、混合物を攪拌しながら約10分間反応させた。次いで、熱を除去し、実験を終えた。サンプルを収集し、レオメーター及びサイズ排除クロマトグラフィーによりそれぞれ溶融粘度及び分子量を測定した。

40

## 【0107】

結果を、レオロジー (図27) 及び分子量分布 (図28) により示す。また、相対分子量及び多分散性の値を表14に示す。

## 【0108】

## 【表14】

表14

サンプル名	Mw	Mn	Mz	多分散性
165161-28-2	1.359E+04	1.978E+03	3.070E+04	6.87
PLA 4060	1.549E+05	7.785E+04	2.630E+05	1.99
PLA 6252	9.364E+04	5.314E+04	1.524E+05	1.76

## 【0109】

## ホットタックに関するレオロジー分析

レオメーター モデル A R - G 2 を用いて、以下のサンプルをホットタックに関して分析した。 10

(1) 実施例 2 の H M A 組成物、(2) 実施例 1 の H M A 組成物、(3) 3 M ( S t . P a u l , M N ) から商標名 S c o t c h W e l d 3 7 6 2 L M で入手可能なエチレンビニルアセテートホットメルト接着剤、(4) 3 M から商標名 S c o t c h W e l d 3 7 6 2 で入手可能なエチレンビニルアセテートホットメルト接着剤 (3 M ( S t . P a u l , M N ) から入手可能)、(5) 結晶質等級の P L A 6 2 5 2 、及び(6) 非晶質等級の P L A 4 0 6 0 。

## 【0110】

A R - G 2 レオメーターを用いて、各サンプルをレオメーターの 2 つのプレートの間に保持した (8 mm のスピンドル及び寸法 80 mm の加熱したホットプレート、650 マイクロメートルのギャップ)。次いで、それぞれのサンプルに、温度を毎分 5 の速度で 180 から 45 に漸減させながら、並行して 5 % の正弦波ひずみを加えた。次いで、機器により、Pa 単位の弾性率 (G') のデータを 10 秒間隔で得た。これらのデータを図 29 に示す。 20

## 【0111】

図 29 に示すように、高温から低温へ温度を変えると、室温まで冷却されるにつれて、ポリマー サンプルがどの程度の結合強度を確立するかが捉えられる。高温では、サンプルは、低弾性率を有する必要があり、これにより、サンプルを塗布する基材を十分に湿らすことができる。使用したホットメルトサンプルが冷却するにつれて、弾性率が生じ始め、これは、基材との結合強度の確立と解釈される。冷却段階に沿った特定の比較的狭い温度範囲で、結合強度の有意な確立を表す弾性率の著しい上昇がある。この領域は、ホットタック領域と呼ばれている。このホットタック領域が生じる温度が高ければ高いほど、サンプルと基材との結合強度の確立が速くなる。 30

## 【0112】

図 29 から、結合強度のより速い確立と相関するホットタック領域の開始が、実施例 2 及び実施例 1 のサンプルで最も高いことが示されている。サンプル P L A 4 0 6 0 及び P L A 6 2 5 2 は、高温であっても高弾性であるため、基材の十分な濡れをもたらすことができず、したがって、基材に対する粘着を確立することができないことから、有効なホットメルト接着剤としての機能は限られる。 40

## 【0113】

実施例 15 : ホットメルト接着剤組成物 165161-72-1 の調製

B r a b e n d e r I n s t r u m e n t s , I n c . ( S o u t h H a c k e n s a c k , N J ) の C A M ブレードを備えるタイプ 6 溶融ミキサーを用いた。溶融ミキサーを 180 に加熱し、C A M ブレードを速度 65 r p m での混合に設定した。C A M ブレードを備える混合ボウルに、44.4 g の P L A 4 0 6 0 ベレットをゆっくり添加し、C A M ブレードを回転させて、全てのポリマーが確実に溶融して十分混合するようになし、その後、次の工程に移った。次いで、J . T . B a k e r ( P h i l l i p s b u r g , N J ) から入手した試薬等級のトリエタノールアミン 0.6 g を 3 mL のプラスチックピペットで 5 秒毎に数滴ゆっくりと添加した。内容物が視覚的に十分混合されたら、D o w C h e m i c a l C o . ( M i d l a n d , M I ) から入手した C A R B O W A X 50

SENTRYポリエチレングリコール-8000粉末9.0gをゆっくりと添加し、完全に溶解させ、十分混合して溶融ポリマーにした。最後に、溶融したポリマーに6.0gのHallgreen R-8010をゆっくりと添加し、完全に溶解させ、混合物にした。次いで、分析のために、混合物を混合ボウルからアルミニウムトレイに出した。

#### 【0114】

得られたポリマーをホットメルト接着剤の用途に関して評価した。TA instruments (New Castle, DE) のレオメーターモデル AR-G2 により溶融粘度を測定した。結果を図30にまとめる。

#### 【0115】

実施例16：PLAホットメルト接着剤組成物165161-72-2の調製

BrabenderのCAMブレードを備えるタイプ6溶融ミキサーを180℃に加熱し、CAMブレードを速度65rpmでの混合に設定した。CAMブレードを備える混合ボウルに、41.4gのPLA 4060ペレットをゆっくり添加し、CAMブレードを回転させて、全てのポリマーが確実に溶融して十分混合するようにし、その後、次の工程に移った。次いで、J.T.Bakerから入手した試薬等級のトリエタノールアミン0.6gを3mLのプラスチックピペットで5秒毎に数滴ゆっくりと添加した。内容物が視覚的に十分混合されたら、CARBOWAX SENTRYポリエチレングリコール-8000粉末6.0gをゆっくりと添加し、完全に溶解させ、十分混合して溶融ポリマーにした。Momentive (Columbus, OH) から入手した液体エポキシ樹脂EPON 828 3.0gを添加し、完全にブレンドして溶融物にした。最後に、溶融したポリマーに9.0gのHallgreen R-8010をゆっくりと添加し、完全に溶解させ、混合物にした。次いで、分析のために、混合物を混合ボウルからアルミニウムトレイに出した。

#### 【0116】

得られたポリマーを、ホットメルト接着剤としての使用に関して評価した。TA instruments のレオメーターモデル AR-G2 により溶融粘度を測定した。結果を図31にまとめる。

#### 【0117】

実施例17：PLAホットメルト接着剤組成物165161-72-3の調製

BrabenderのCAMブレードを備えるタイプ6溶融ミキサーを180℃に加熱し、CAMブレードを速度65rpmでの混合に設定した。CAMブレードを備える混合ボウルに、41.4gのPLA 4060ペレットをゆっくり添加し、CAMブレードを回転させて、全てのポリマーが確実に溶融して十分混合するようにし、その後、次の工程に移った。次いで、J.T.Bakerから入手した試薬等級のトリエタノールアミン0.6gを3mLのプラスチックピペットで5秒毎に数滴ゆっくりと添加した。内容物が視覚的に十分混合されたら、CARBOWAX SENTRYポリエチレングリコール-8000粉末3.0gをゆっくりと添加し、完全に溶解させ、十分混合して溶融ポリマーにした。Momentive (Columbus, OH) から入手した液体エポキシ樹脂EPON 828 3.0gを添加し、完全にブレンドして溶融物にした。更に、同様にMomentiveから入手した固体エポキシ樹脂EPON 2004 3.0gを添加し、完全にブレンドして溶融物にした。最後に、溶融したポリマーに9.0gのHallgreen R-8010をゆっくりと添加し、完全に溶解させ、混合物にした。次いで、分析のために、混合物を混合ボウルからアルミニウムトレイに出した。

#### 【0118】

得られたポリマーをホットメルト接着剤の用途における使用に関して評価した。レオメーターモデル AR-G2 により溶融粘度を測定した。結果を図32にまとめる。

#### 【0119】

本発明の様々な実施形態について説明してきた。これら及び他の実施形態は、以下の特許請求の範囲内である。

10

20

30

40

50

【図1】

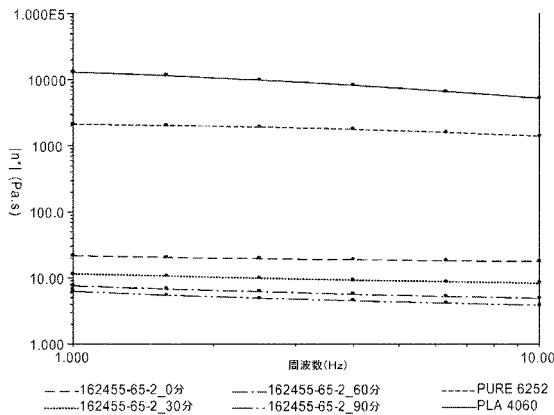


FIG. 1

【図2】

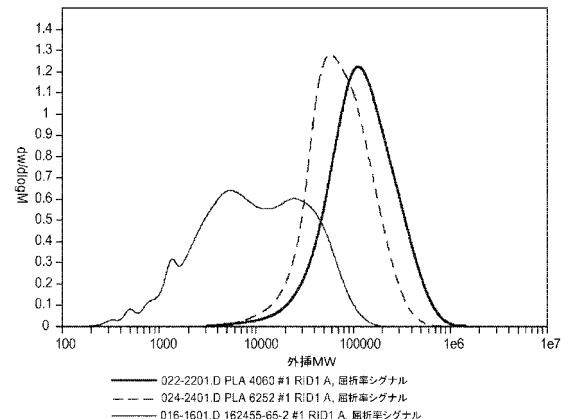


FIG. 2

【図3】

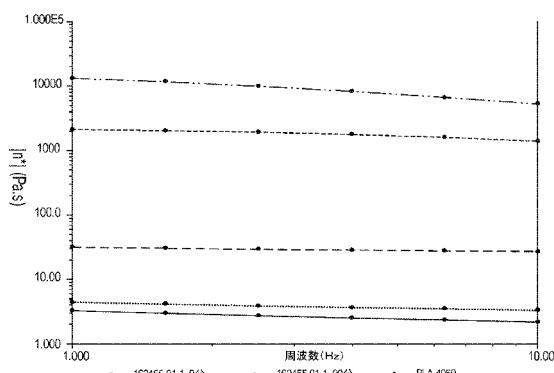


FIG. 3

【図4】

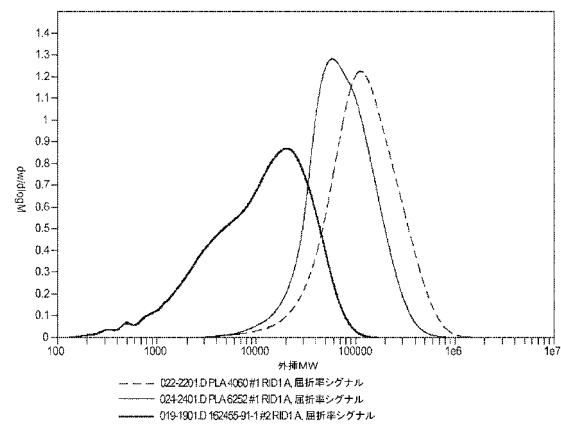


FIG. 4

【図5】

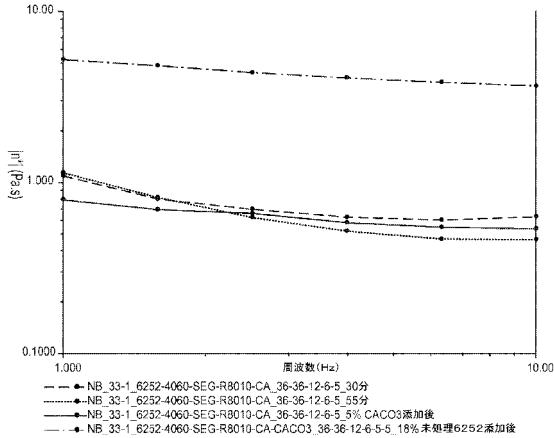


FIG. 5

【図6】

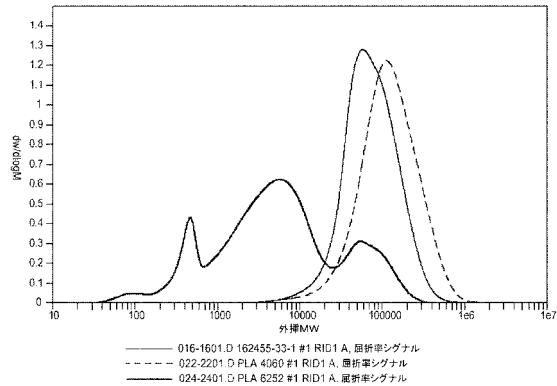


FIG. 6

【図7】

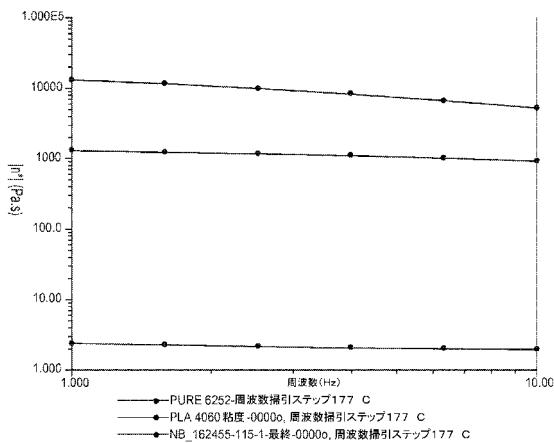


FIG. 7

【図8】

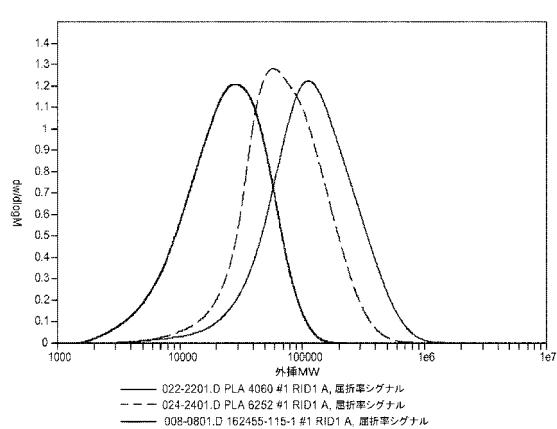


FIG. 8

【図 9】

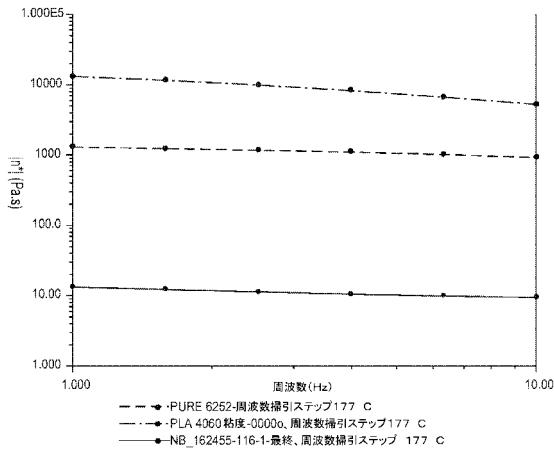


FIG. 9

【図 10】

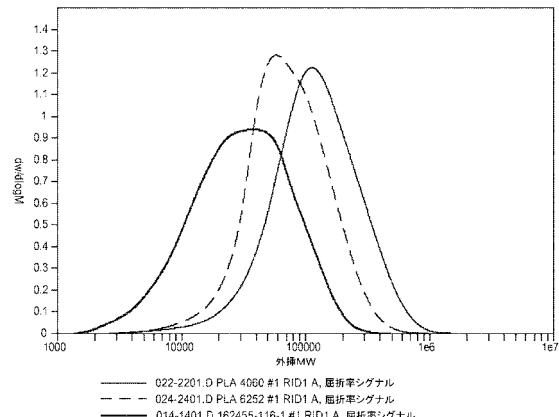


FIG. 10

【図 11】

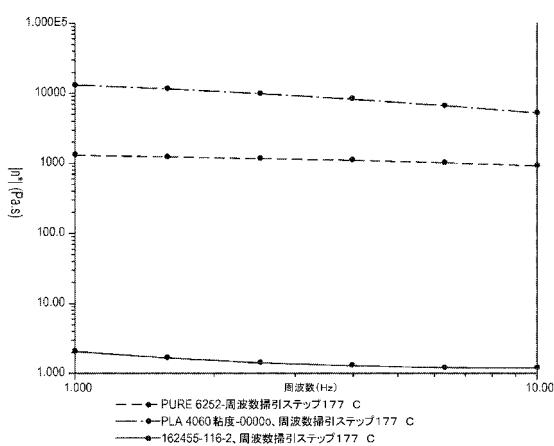


FIG. 11

【図 12】

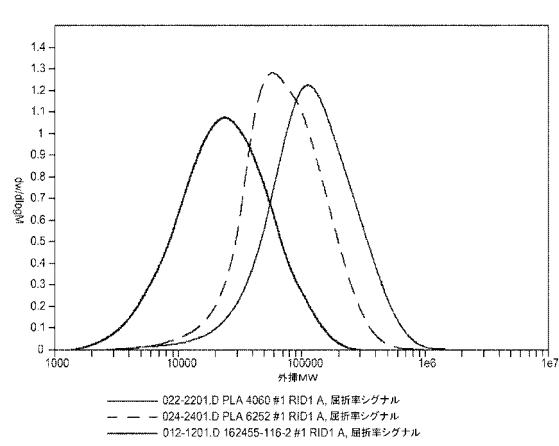


FIG. 12

【図 1 3】

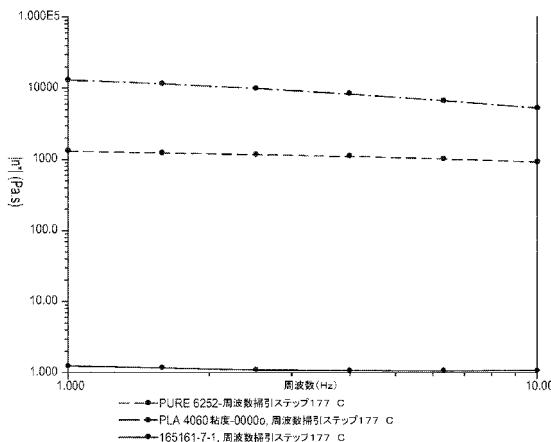


FIG. 13

【図 1 4】

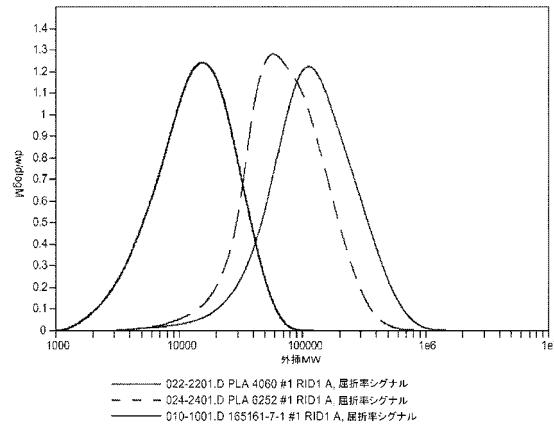


FIG. 14

【図 1 5】

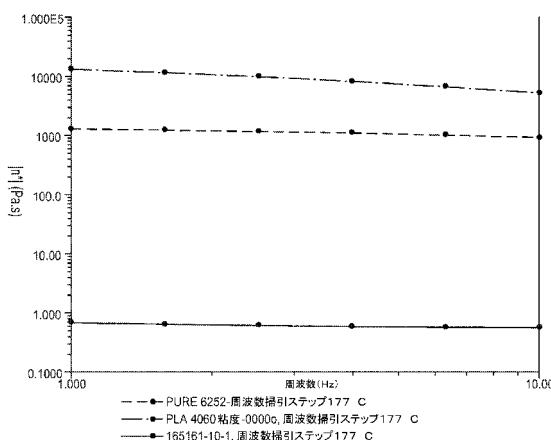


FIG. 15

【図 1 6】

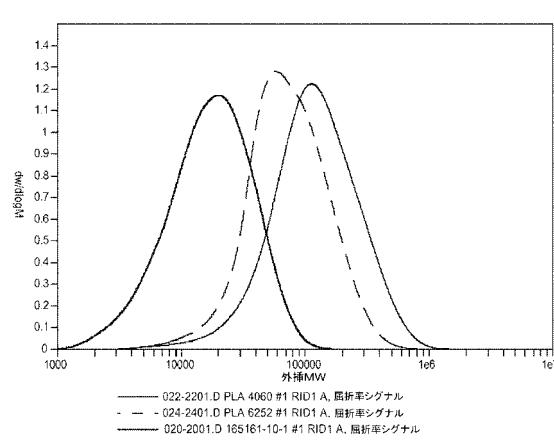


FIG. 16

【図 17】

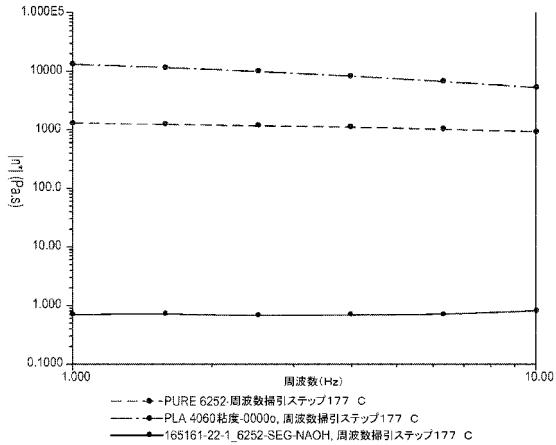


FIG. 17

【図 18】

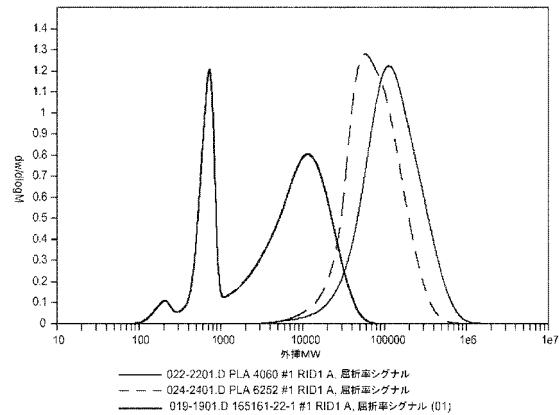


FIG. 18

【図 19】

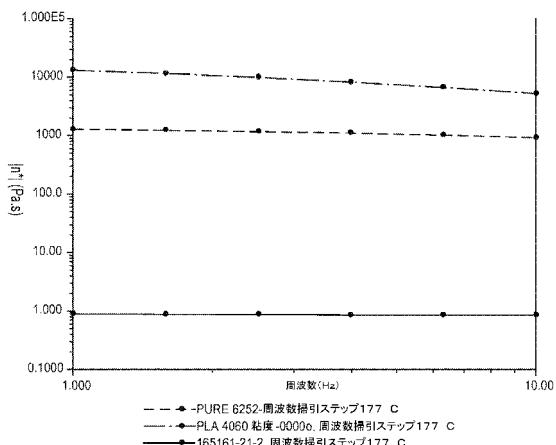


FIG. 19

【図 20】

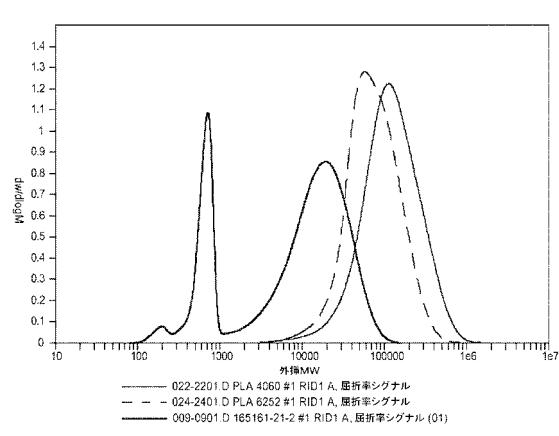


FIG. 20

【図 2 1】

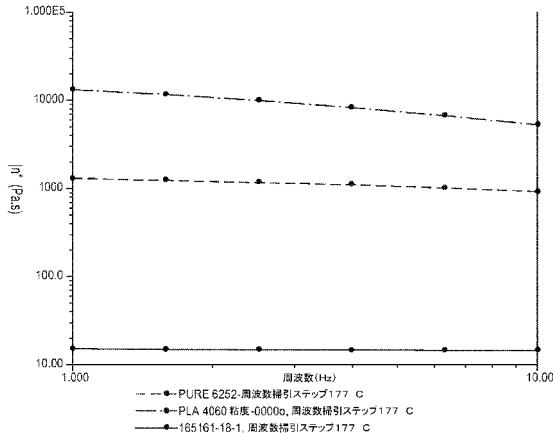


FIG. 21

【図 2 2】

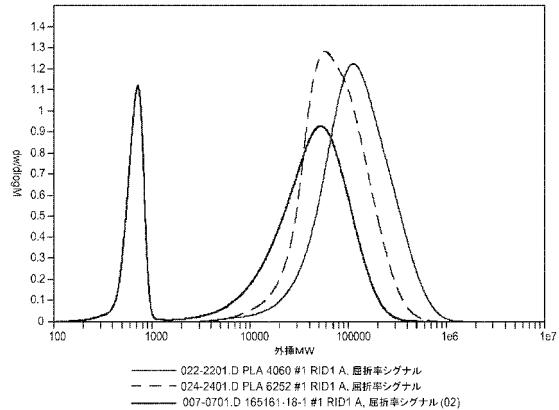


FIG. 22

【図 2 3】

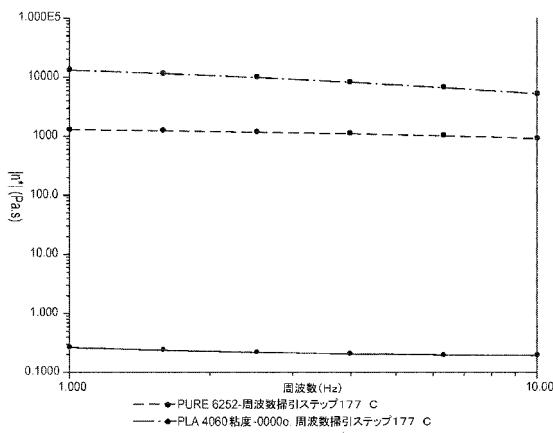


FIG. 23

【図 2 4】

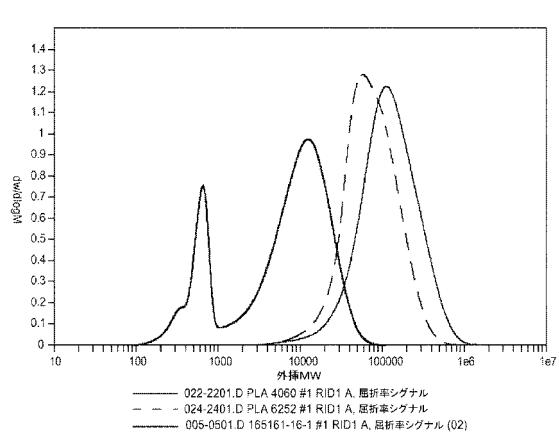


FIG. 24

【図 2 5】

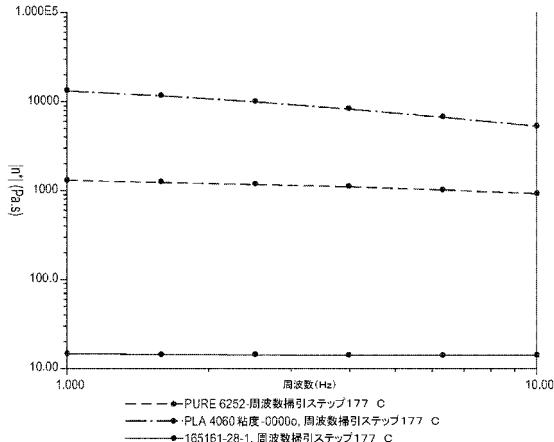


FIG. 25

【図 2 6】

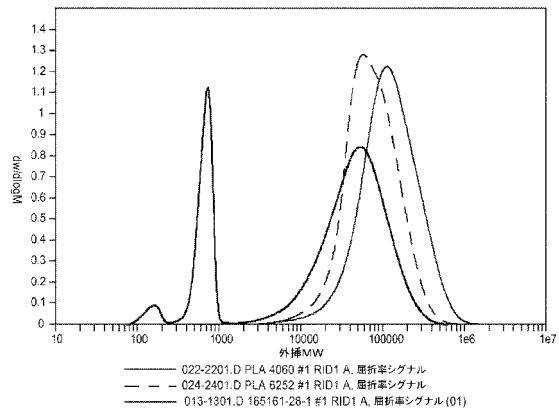


FIG. 26

【図 2 7】

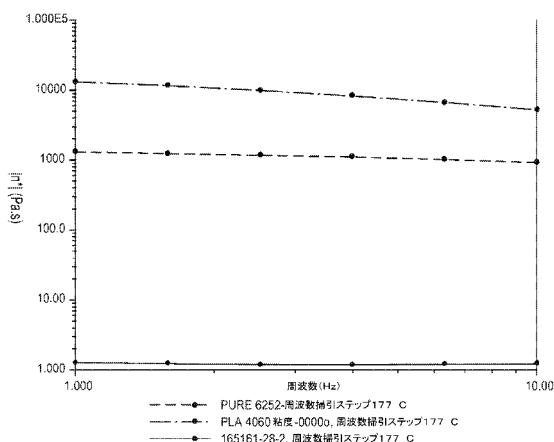


FIG. 27

【図 2 8】

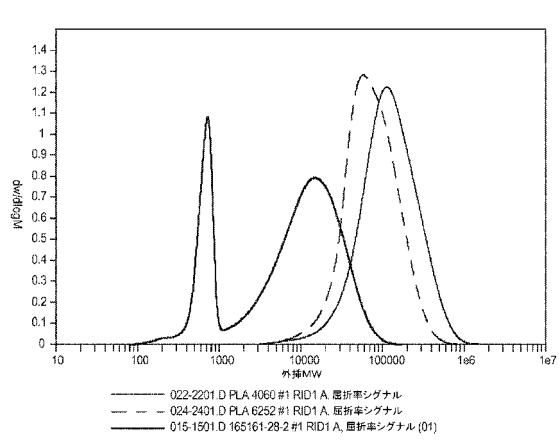


FIG. 28

【図 29】

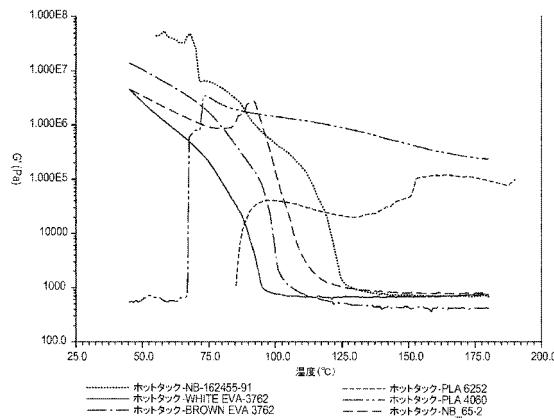


FIG. 29

【図 30】

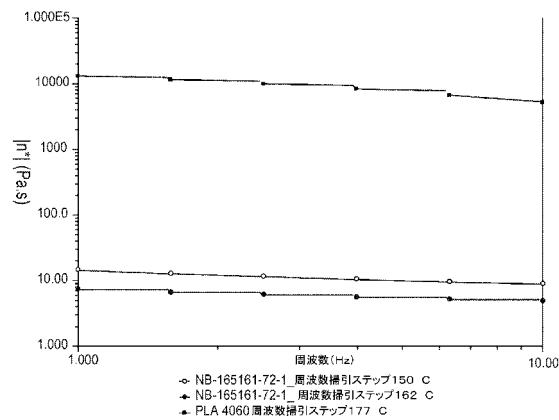


FIG. 30

【図 31】

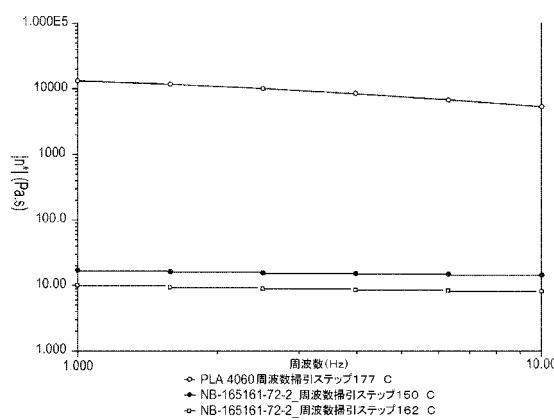


FIG. 31

【図 32】

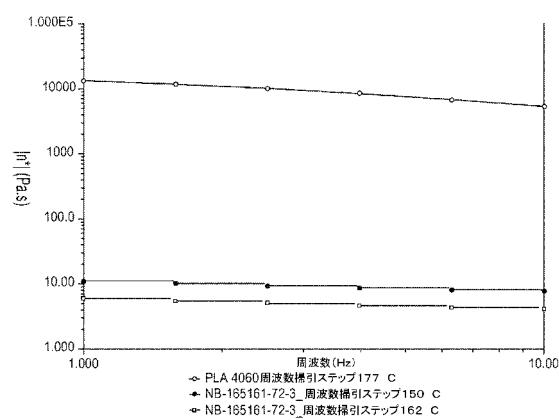


FIG. 32

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/022489
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>C09J 167/04(2006.01)i, C09J 11/06(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09J 167/04; C09J 163/00; C08G 63/08; C08G 61/04; C09J 11/06		
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 Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: HMA, L-lactide, D-lactide, meso-lactide, epoxy resin, molecular weight reducing agent, citric acid, bio-based plasticizer, biodegradable, renewable, citroflex, hallgreen, polydispersity, PLLA, PDLA		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95-10577 A1 (H.B. FULLER LICENSING & FINANCING INC.) 20 April 1995 See abstract; column 4, lines 20-37; column 5, lines 24-27; column 12, lines 10-19; claims 17, 21, 41, 42; and table 2.	1-27
A	WO 94-10257 A1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 11 May 1994 See abstract; column 3, line 36 - column 5, line 2; and claims 1-3.	1-27
A	JP 3330390 B2 (MITSUI CHEMICALS INC.) 30 September 2002 See paragraphs [0003] and [0004]; and claims 1, 2, 9, 10.	1-27
A	US 5952405 A (SCHOENBERG, JULES E. et al.) 14 September 1999 See abstract; and claims 1, 2.	1-27
A	EP 0741177 B1 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL INVESTMENT HOLDING CORPORATION) 03 March 1999 See abstract; paragraphs [0007]-[0010]; and claims 1-3.	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
Date of the actual completion of the international search 28 July 2015 (28.07.2015)		Date of mailing of the international search report <b>28 July 2015 (28.07.2015)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongga-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer CHO, Han Sol Telephone No. +82-42-481-5580 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No. <b>PCT/US2015/022489</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 95-10577 A1	20/04/1995	AT 187477 T AU 689130 B2 AU 7604894 A DE 69422053 D1 DE 69422053 T2 EP 0723572 A1 EP 0723572 A1 EP 0723572 B1 JP 09-505615 A JP 9505615 T KR 10-1996-0704992 A US 5700344 A US 5753724 A US 6365680 B1	15/12/1999 26/03/1998 04/05/1995 13/01/2000 29/06/2000 31/07/1996 25/08/1999 08/12/1999 03/06/1997 03/06/1997 09/10/1996 23/12/1997 19/05/1998 02/04/2002
WO 94-10257 A1	11/05/1994	AU 5133293 A AU 659353 B2 CA 2126849 A1 CA 2126849 C EP 0618948 A1 JP 07-502069 A KR 10-1994-0703900 A US 5252646 A US 5312850 A	24/05/1994 11/05/1995 11/05/1994 12/01/1999 12/10/1994 02/03/1995 12/12/1994 12/10/1993 17/05/1994
JP 3330390 B2	30/09/2002	JP 05-339557 A	21/12/1993
US 5952405 A	14/09/1999	EP 0899274 A1	03/03/1999
EP 0741177 B1	03/03/1999	DE 69601590 D1 DE 69601590 T2 EP 0741177 A2 EP 0741177 A3 US 5574076 A	08/04/1999 21/10/1999 06/11/1996 19/03/1997 12/11/1996

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,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

(72)発明者 カドマ，イグナティアス エー。

アメリカ合衆国，ミネソタ州，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 チャン，チエン チャン

アメリカ合衆国，ミネソタ州，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 クランドール，マイケル ディー。

アメリカ合衆国，ミネソタ州，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 ウー，ヨン ケー。

アメリカ合衆国，ミネソタ州，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 ED011 HB30 JA08 JB01 KA31 MB09 PA30