

(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
2015年5月14日(14.05.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/068503 A1

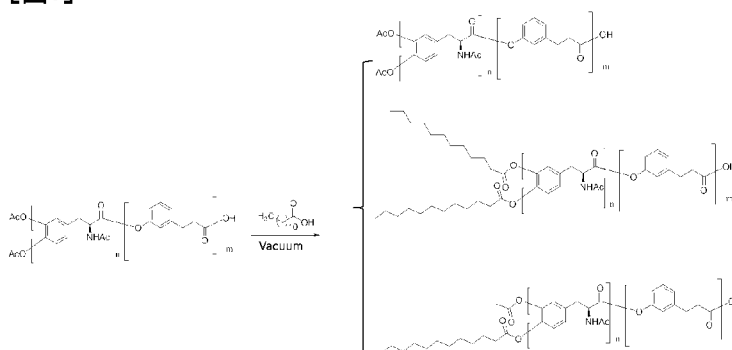
- (51) 国際特許分類:
C08G 63/685 (2006.01) C08G 63/91 (2006.01)
A61L 24/00 (2006.01) C08G 69/44 (2006.01)
C08G 63/83 (2006.01) C09J 167/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076343
- (22) 国際出願日: 2014年10月2日(02.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-229044 2013年11月5日(05.11.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人九州工業大学(KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 金子 大作(KANEKO Daisaku); 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内 Fukuoka (JP). 王思乾 (Wang Siqian); 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 内田 勝(UCHIDA Masaru); 〒1670043 東京都杉並区上荻1丁目24番18号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, 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), ユーロピア (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).

[続葉有]

(54) Title: POLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリマーおよびその製造方法ならびに接着組成物

【図1】



(57) Abstract: Provided is a polymer which has a high adhesion and is alcohol soluble, in particular, ethanol soluble. This polymer is produced by copolymerizing any one or both of a 3-(3-hydroxyphenyl)propionic acid and a 3,4-dihydroxy cinnamic acid, and any one or both of a 3,4-dihydroxyphenylalanine and a 4-hydroxyphenylalanine. Acetic anhydride and apatite are used as a catalyst.

(57) 要約: 高い接着力を有するとともに、アルコール溶解性、特に、エタノール溶解性を有するポリマーを提供する。ポリマーは、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸および3,4-ジヒドロキシ桂皮酸のうちから選ばれるいずれか1つまたは双方と、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンおよび4-ヒドロキシフェニルアラニンのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方をエステル共重合化してなる。無水酢酸およびアパタイトを触媒とする

WO 2015/068503 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリマーおよびその製造方法ならびに接着組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマーおよびその製造方法ならびに接着組成物に関する。

背景技術

[0002] シアノアクリレート系の瞬間接着剤やエポキシ系接着剤等が一般的な接着剤として広く知られている。

これらの接着剤は主に化石燃料由来の原料から合成されたものであり、資源の枯渇が近年の課題となっている。このため、自然界に豊富なバイオマスを利用したポリマー組成物の検討が進められている。

[0003] 本発明者らも、生分解性、高耐熱性および高接着性を併せもつバイオプラスチック接着剤の検討を種々進めている。

この中で、ヒドロカフェ酸またはその誘導体を構成するモノマーとエステル結合可能なカルボキシル基および水酸基を有するモノマーを、エステル化触媒下で無溶媒エステル交換反応して得られる共重合体は、ホットメルトタイプで使用するときの接着強度が、ガラス・炭素・鉄を用いたずり剥離試験において、工業用最強の接着剤と言われるエポキシ樹脂を凌駕する値を示すものである（特許文献1参照）。

[0004] ところで、生体の骨の接合について、通常の骨折の場合ギブスで固定し、また複雑な骨折の場合は一度金属類で固定し、治癒後にそれらを取り除く手術が施されている。

アパタイト（人工骨）と骨の接合に有効な接着剤は無く、ポリメタクリル酸メチル等の樹脂を重合させて接着する方法が主に用いられている（非特許文献1参照）。但し、この場合、約80℃の反応熱を伴うため、周辺の細胞が壊死するおそれがある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開番号W O 2 0 1 2 / 1 0 2 1 7 4 公報

[0006] 非特許文献1：カスタムメイド骨接合材料の開発ガイドライン2010、平成22年11月、経済産業省

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 解決しようとする問題点は、骨接合に用いられる従来の接着剤の生体適合性が十分でない点である。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係るポリマーは、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸および3,4-ジヒドロキシ桂皮酸のうちから選ばれるいずれか1つまたは双方と、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンおよび4-ヒドロキシフェニルアラニンのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方をエステル共重合化してなる。

[0009] また、本発明に係るポリマーは、好ましくは、長鎖アルキル基を導入してなることを特徴とする。

[0010] また、本発明に係るポリマーの製造方法は、上記のポリマーの製造方法であって、無水酢酸およびアパタイトを触媒としてエステル共重合化することを特徴とする。

[0011] また、本発明に係るポリマーの製造方法は、好ましくは、前記アパタイトがヒドロキシアパタイトであることを特徴とする。

[0012] また、本発明に係る接着組成物は、上記のポリマーを含有する。

発明の効果

[0013] 本発明に係るポリマーは、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸および3,4-ジヒドロキシ桂皮酸のうちから選ばれるいずれか1つまたは双方と、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンおよび4-ヒドロキシフェニルアラニンのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方をエステル共重合化したものであるため、高い接着力を有するとともに、アルコール溶解性

、特に、エタノール溶解性を有する。

また、本発明に係るポリマーの製造方法は、無水酢酸およびアパタイトを触媒としてエステル共重合化するので、製造工程が簡易である。

また、本発明に係る接着組成物は、上記のポリマーを含有するため、接着剤として生体に用いるときに、生体適合性に優れる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図1はポリマーに長鎖アルキル基を導入したポリマーの反応スキームの一例を示す図である。

[図2] 図2は3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンを共重合化する反応スキームの例を示す図である。

[図3] 図3は3,4-ジヒドロキシ桂皮酸と4-ヒドロキシフェニルアラニンを共重合化する反応スキームの例を示す図である。

[図4] 図4は実施例1のPoly(DOPA-co-3HPPA)について赤外分光法で構造解析した結果を示す図である。

[図5] 図5はPoly(DOPA-co-3HPPA)について赤外分光法で構造解析した結果を示す図4とは別の図である。

[図6] 図6はPoly(DOPA-co-3HPPA)について赤外分光法で構造解析した結果を示す図5とはさらに別の図である。

[図7] 図7はPoly(DHHCA-co-Tyrosine)について赤外分光法で構造解析した結果を示す図である。

[図8] 図8はPoly(DHHCA-co-Tyrosine)について赤外分光法で構造解析した結果を示す図7とは別の図である。

[図9] 図9はPoly(DHHCA-co-Tyrosine)について赤外分光法で構造解析した結果を示す図8とはさらに別の図である

[図10] 図10は実施例1のポリマーについて、ガラスーガラスをホットメルトで接着した接着強度結果を示す図である。

[図11] 図11は、実施例1のポリマーをエタノールに溶解したものでガラスーガラスを接着した接着強度結果を示す図である。

[図12]図 1 2 は実施例 1 および実施例 4 のポリマーについて、時間経過による分解率の変化を調べた結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、以下に説明する。

[0016] 本実施の形態例に係るポリマーは、3-（3-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸および3,4-ジヒドロキシ桂皮酸のうちから選ばれるいずれか1つまたは双方と、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンおよび4-ヒドロキシフェニルアラニンのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方をエステル共重合化してなる。

[0017] 共重合は、交互共重合、ランダム共重合、ブロック共重合およびグラフト共重合のうちのいずれであってもよい。

例えば、Poly(DOPA-co-3HPPA)と略称することができるポリマーは、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン (3,4-Dihydroxyphenyl alanine : 略称DOPA) と3-（3-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸 (3-(3-Hydroxyphenyl)propionic acid : 略称3HPPA) の共重合体である。DOPAは、ムール貝などに含まれる接着性アミノ酸であり、抽出可能である。本実施の形態例において、原料モノマーとしてのDOPAは市販試薬として入手することができる。3HPPAはベリー類に豊富に含まれ、抽出可能である。本実施の形態例において、原料モノマーとしての3HPPAは市販試薬として入手することができる。

[0018] また、例えば、Poly(DHCA-co-Tyrosine)と略称することができるポリマーは、3,4-ジヒドロキシ桂皮酸 (3,4-Dihydroxyhydrocinnamic acid : 略称DHCA) とタイロジン (Tyrosine : 4-Hydroxyphenyl alanine チロシンともいう) の共重合体である。DHCAは、シナモンから抽出可能である。本実施の形態例において、原料モノマーとしてのDHCAは市販試薬として入手することができる。タイロジンは、じゃがいもから抽出可能である。本実施の形態例において、原料モノマーとしてのタイロジンは市販試薬と

して入手することができる。

[0019] また、例えば、Poly(DHHC A-co-DOPA)と略称することができるポリマーは、DHHC AとDOPAの共重合体である。また、例えば、Poly(3HPPA-co-Tyrosine)と略称することができるポリマーは、3HPPAとTyrosineの共重合体である。

[0020] 本実施の形態例に係るポリマーは、いずれも、DOPAまたはTyrosineのアミノ基の存在により、アルコール可溶性が付与される。

[0021] また、本実施の形態例に係るポリマーに長鎖アルキル基を導入したポリマーは、芳香族の剛直な主鎖を有するため、ポリマー構造の隙間に水分子が入りやすい。また、ポリマーの隙間を疎水性のアルカリ基で埋めることにより、耐水性言い換えれば分解性を制御することができ、ポリマーは毒性の低いオリゴマーやモノマーに分解される。

長鎖アルキル基原料としては、デカン酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の長鎖カルボン酸を好適に用いることができる。

本実施の形態例に係るポリマーに長鎖アルキル基を導入したポリマーの反応スキームの一例を図1に示す。

[0022] 本実施の形態例に係るポリマーは、いずれも、接着組成物として好適に用いることができる。特に、これらのポリマーは、アルコール可溶性、特にエタノール可溶性を有するため、エタノールに溶解して、例えば骨を接合するときの接着剤として用いると、常温で取り扱うことができるため、生体へ損傷を与えるおそれが少なく、生体適合性（生体親和性といってもよい。）に優れる。

[0023] また、本実施の形態例に係るポリマーに長鎖アルキル基を導入したポリマーは、いずれも、接着組成物として好適に用いることができる。これらのポリマーは、例えば骨を接合するときの接着剤として用いると、生体内で長期間分解されないことが期待できる。

[0024] 以上説明した本実施の形態例に係るポリマーを好適に得ることができる本実施の形態例に係るポリマーの製造方法について、以下に説明する。

[0025] 本実施の形態例に係るポリマーの製造方法は、上記のポリマーの製造方法であって、3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸および3,4-ジヒドロキシ桂皮酸のうちから選ばれるいずれか1つまたは双方と、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンおよび4-ヒドロキシフェニルアラニンうちから選ばれるいずれか1つまたは双方を、無水酢酸およびアパタイトを触媒としてエステル共重合化する。

[0026] 共重合方法は、任意の方法を採用することができるが、塊状重合法または溶液重合法が好ましく、このうち塊状重合法がより好ましい。

例えば、塊状重合法の場合、原料モノマーを必要に応じてアセチル化した後、エステル化反応する。

反応温度は、好ましくは100~300℃、より好ましくは150~200℃である。反応時間は、好ましくは3~30時間、より好ましくは12~24時間である。

3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸と3,4-ジヒドロキシフェニルアラニンを共重合化する反応スキームの例を図2に、および3,4-ジヒドロキシ桂皮酸と4-ヒドロキシフェニルアラニンを共重合化する反応スキームの例を図3に、それぞれ例示する。

[0027] DOPAおよびTyrosineのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方と3HPAAおよびDHCAのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方の配合比率は、質量比で、好ましくは、DOPAおよびTyrosineのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方：3HPAAおよびDHCAのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方=10：90~90：10である。

エステル化触媒として用いる無水酢酸およびアパタイトの量は、原料モノマーの総量100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.1~1質量部である。アパタイトとしてヒドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)を用いることは、好適な実施態様である。

[0028] 本実施の形態例に係るポリマーの製造方法は、ポリマーをワンポイント・

ツーステップのシンプルな方法で得ることができる。

実施例

[0029] 以下、本発明の実施例について説明する。本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0030] <ポリマーの製造>

(実施例1)

Poly(DOPA-co-3HPPA)の製造

3, (3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン (DOPA) (東京化成工業株式会社製、商品コード: YB08E) 3.6 g と 3-(3-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸 (AK Scientific社製、商品コード: MFCD00002598) 13.3 g の混合物に無水酢酸 10 g およびヒドロキシアパタイト (純正化学株式会社製、商品コード: 59272-1606) 0.2 g を加え、常圧、150°C の温度で2時間加熱し、3, (3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン (DOPA) およびL-Tyrosine をアセチル化した。ついで、500 Pa 以下の真空引き条件下で180°C の温度で20時間さらに加熱し、エステル共重合化した。

(実施例2)

Poly(DHHCA-co-Tyrosine)の製造

3, 4-ジヒドロキシ桂皮酸 (Sigma-Aldrich社製、商品コード: 102601) 3.6 g とL-Tyrosine (Wako社製、商品コード: WEG2496) 13.3 g の混合物に無水酢酸 10 g およびヒドロキシアパタイト (純正化学株式会社製、商品コード: 59272-1606) 0.2 g を加え、常圧、150°C の温度で2時間加熱し、3, 4-ジヒドロキシ桂皮酸およびL-Tyrosine をアセチル化した。ついで、500 Pa 以下の真空引き条件下で180°C の温度で20時間さらに加熱し、エステル共重合化した。

(実施例3)

Poly(DOPA-co-Tyrosine)の製造

3, (3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン (DOPA) (東京化成

工業株式会社製、商品コード：MFCD00002598) 3.6 gとL-Tyrosine (Wako社製、商品コード：WEG2496) 13.3 gの混合物に無水酢酸10 gおよびヒドロキシアパタイト (純正化学株式会社製、商品コード：59272-1606) 0.2 gを加え、常圧、150℃の温度で2時間加熱し、3, (3, 4-ジヒドロキシフェニル-L-アラニン (DOPA) およびL-Tyrosineをアセチル化した。ついで、500 Pa以下の真空引き条件下で180℃の温度で20時間さらに加熱し、エステル共重合化した。

[0031] (実施例4)

アルキル基導入例

実施例1で製造した各ポリマー1 gに対して、界面活性剤であるラウリル酸 (純正化学株式会社製、商品コード：81071-9001) を0.05 g加え、500 Pa以下の真空引き条件下で180℃で5時間加熱し、エステル共重合化した。

[0032] <ポリマーの構造解析>

実施例1、2で製造したポリマーについて赤外分光法で構造解析した結果を、実施例1のポリマーについて図4～図6に、実施例2のポリマーについて図7～図9に、それぞれ示す。

[0033] <ポリマーの接着性能評価>

実施例1のポリマーについて、ガラス-ガラスをホットメルトで接着した結果を図10に示す。また、実施例1のポリマー1 gをエタノール5 gに溶解したものでガラス-ガラスを接着した結果を図11に示す。図10、11中、横軸のDisplacementは接着部位の変位長さを示す。

接着強度は、ホットメルトの場合で接着強度は10～15 MPaの範囲であり、エタノール溶解の場合で1～10 MPaの範囲である。

[0034] <ポリマーの耐水性能評価>

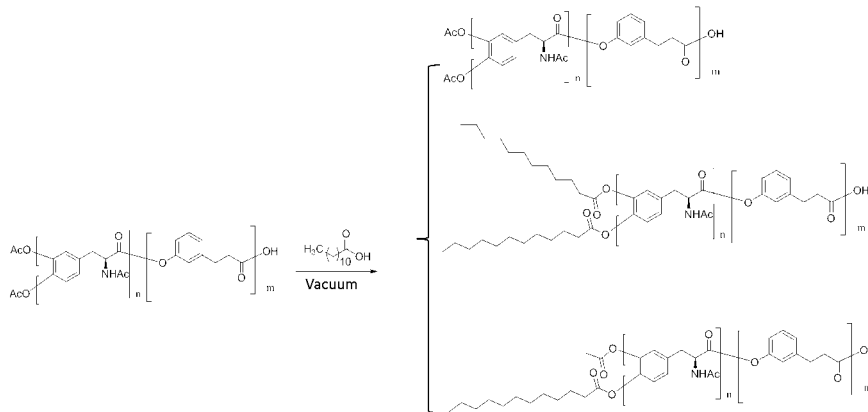
実施例4のポリマーについて、時間経過による分解率の変化を調べた結果を図12に示す。比較として実施例1のポリマーの結果を併せて示す。実施例4のポリマーは実施例1のポリマーに比べて分解による減少率が大幅に抑

制されていることが分かる。

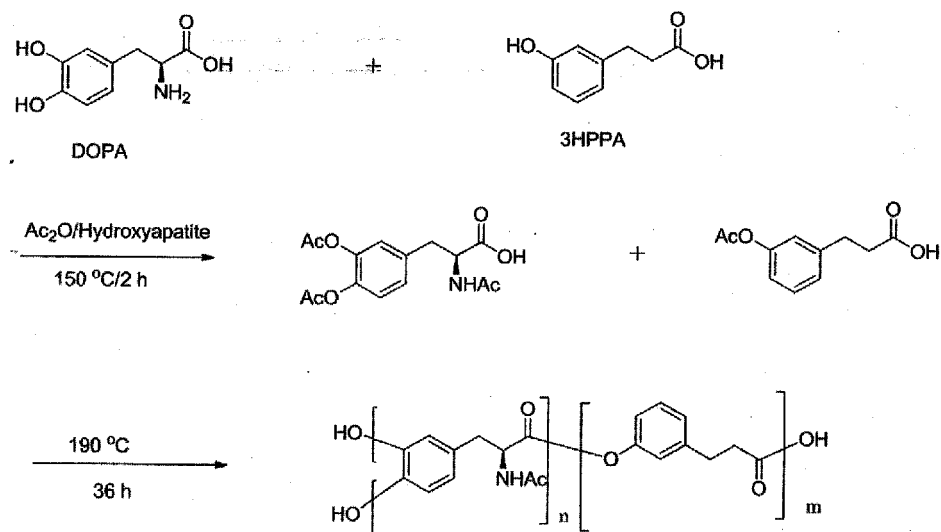
請求の範囲

- [請求項1] 3-（3-ヒドロキシフェニル）プロピオン酸および3, 4-ジヒドロキシ桂皮酸のうちからから選ばれるいずれか1つまたは双方と、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニンおよび4-ヒドロキシフェニルアラニンのうちから選ばれるいずれか1つまたは双方をエステル共重合化してなるポリマー。
- [請求項2] 長鎖アルキル基を導入してなることを特徴とする請求項1記載のポリマー。
- [請求項3] 無水酢酸およびアパタイトを触媒としてエステル共重合化することを特徴とする請求項1または2記載のポリマーの製造方法。
- [請求項4] 前記アパタイトがヒドロキシアパタイトであることを特徴とする請求項3記載のポリマーの製造方法。
- [請求項5] 請求項1または2記載のポリマーを含有する接着組成物。

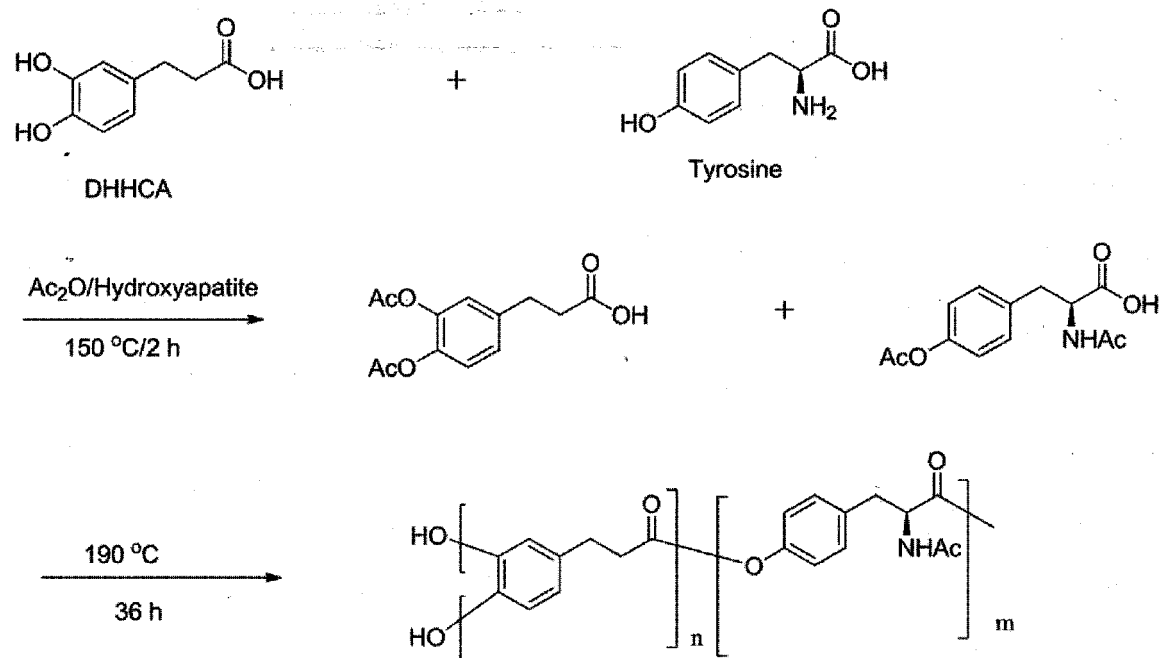
[圖1]



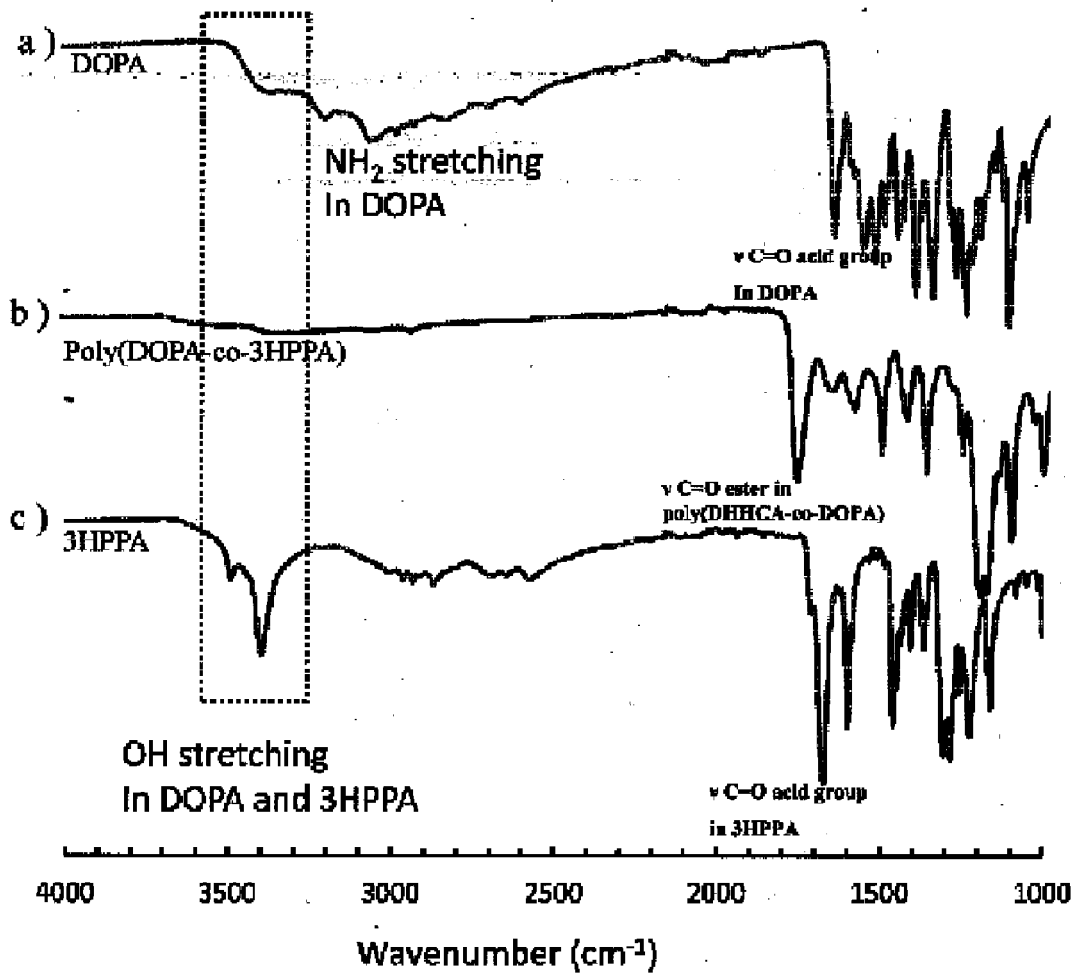
[圖2]



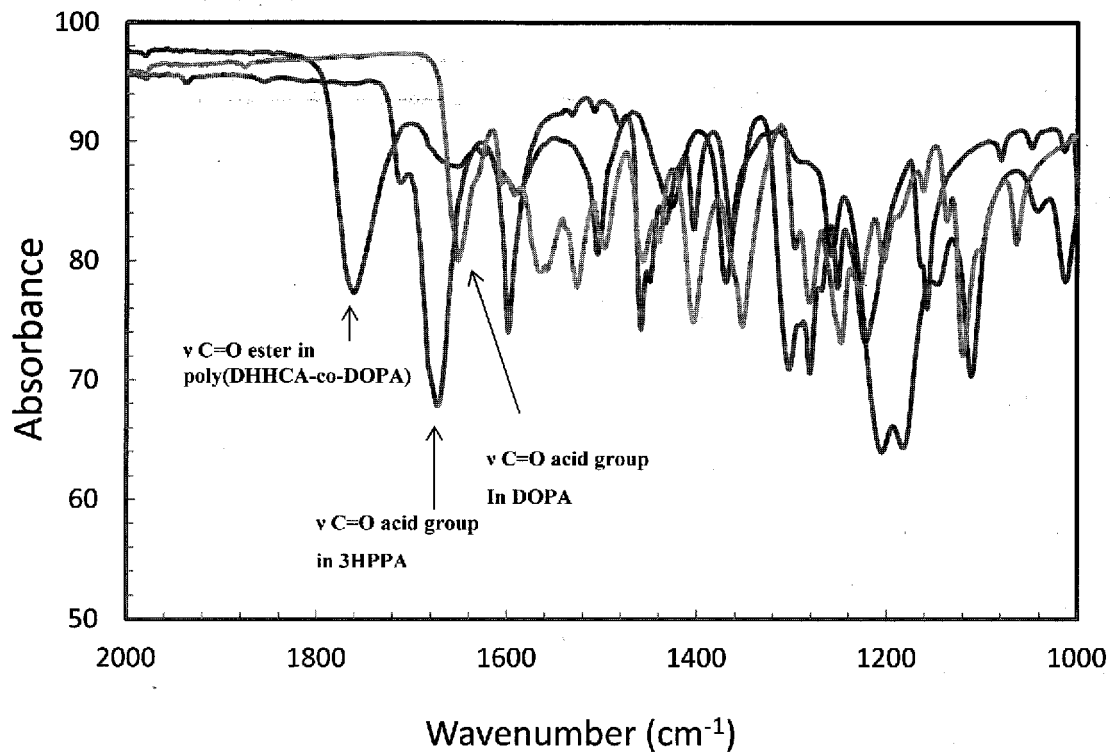
[圖3]



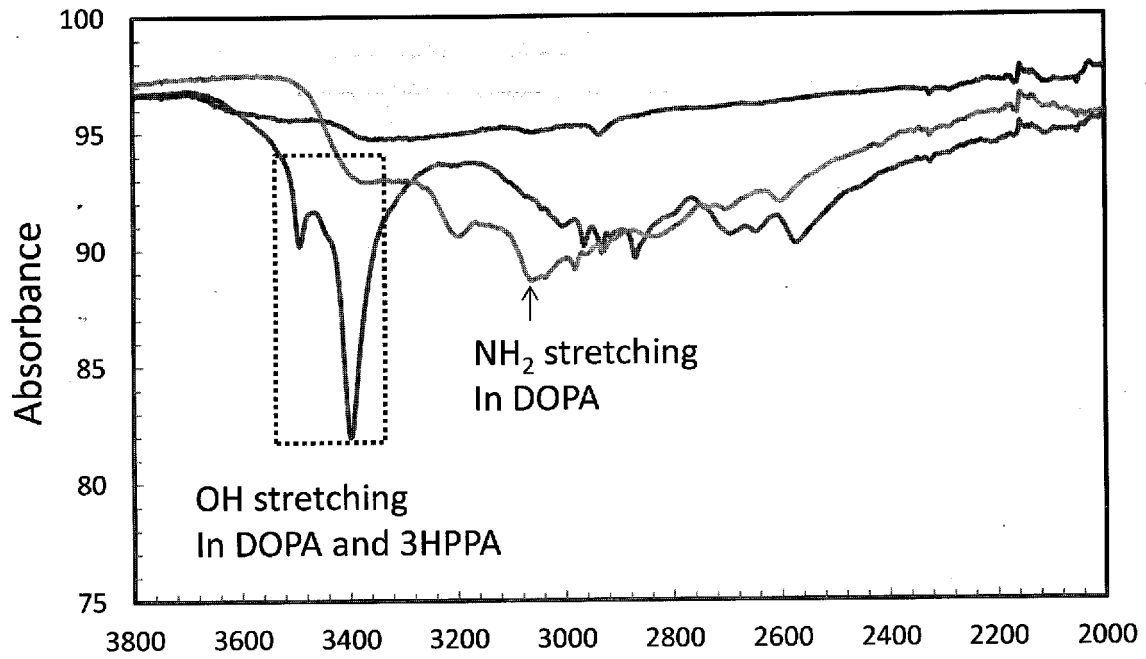
[圖4]



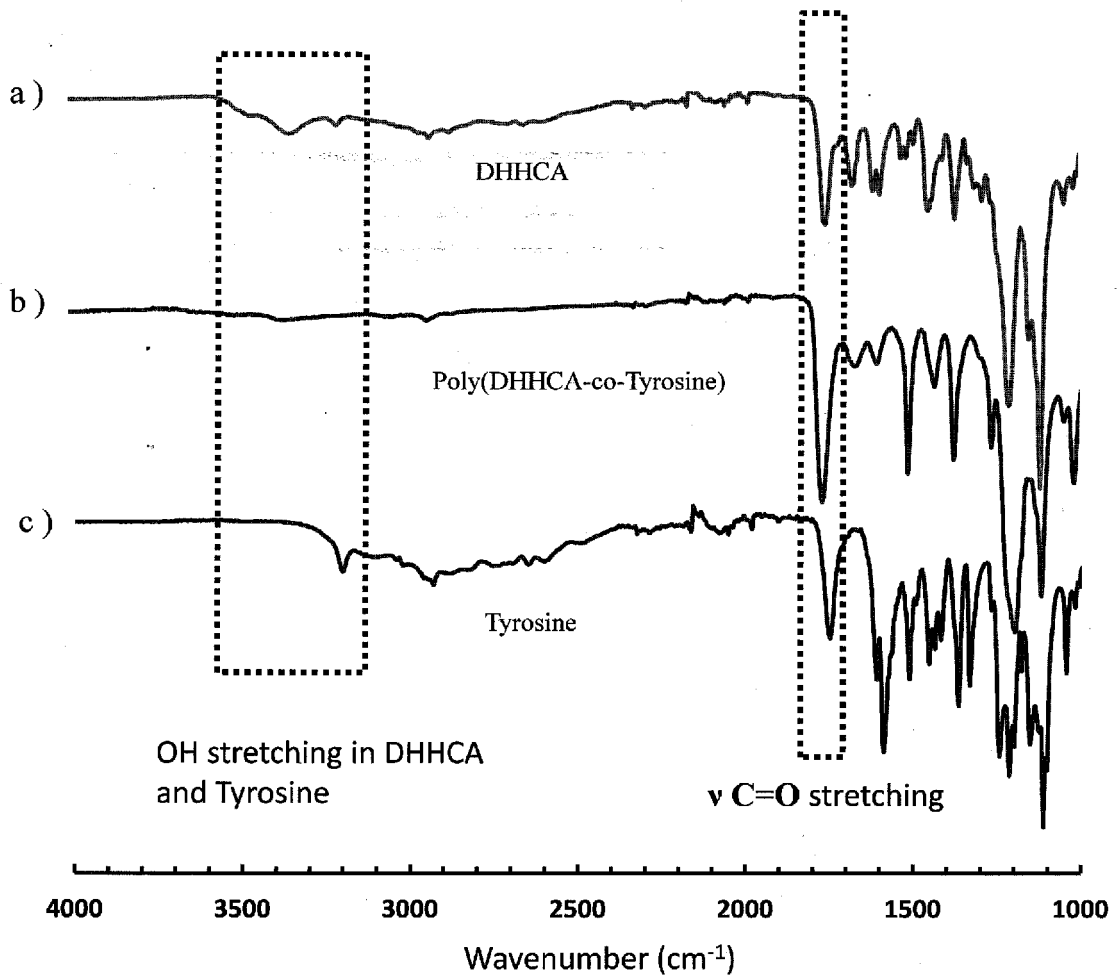
[圖5]



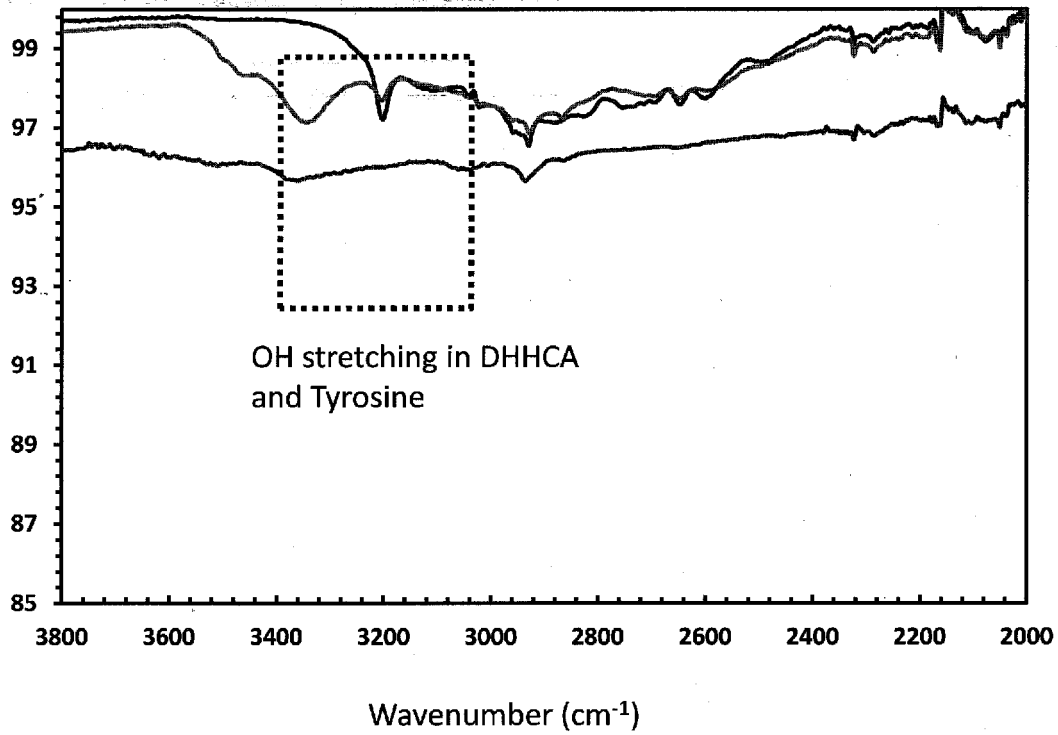
[図6]



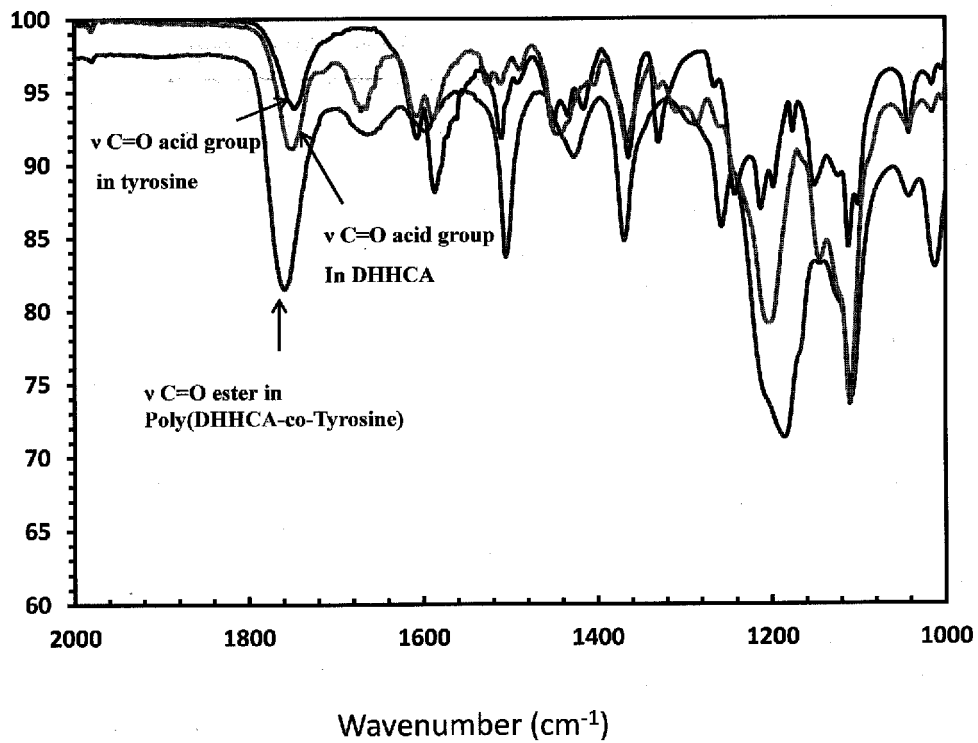
[図7]



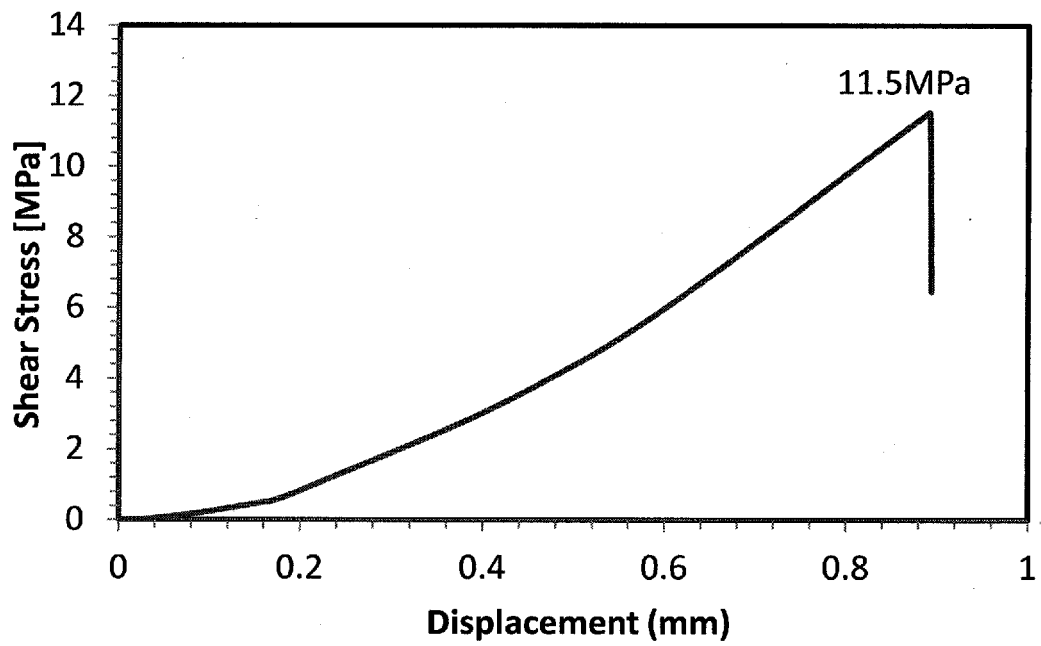
[図8]



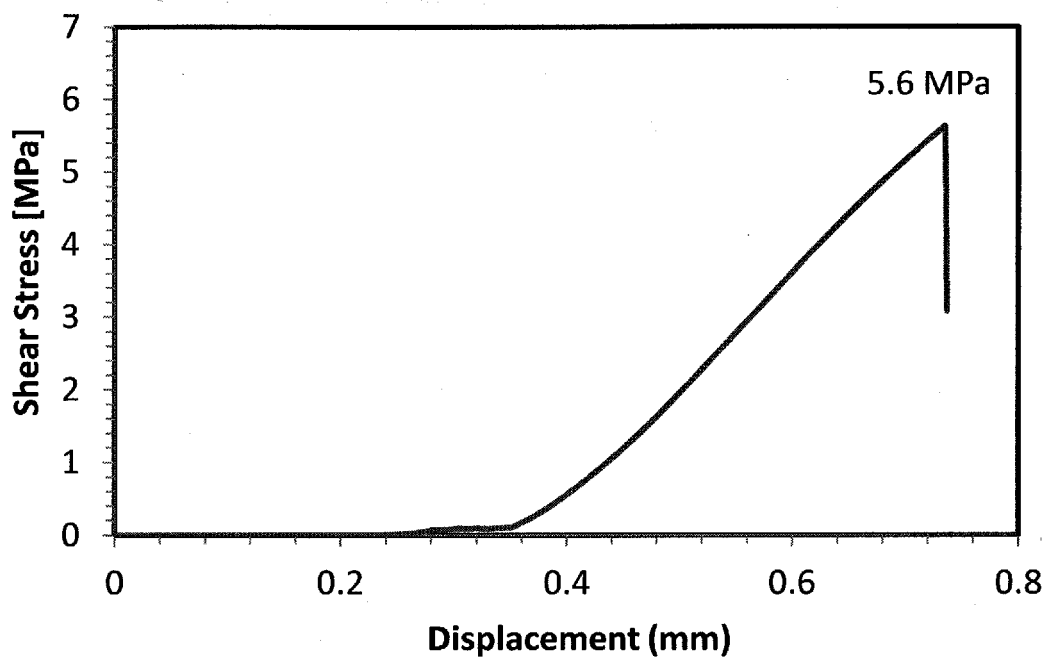
[図9]



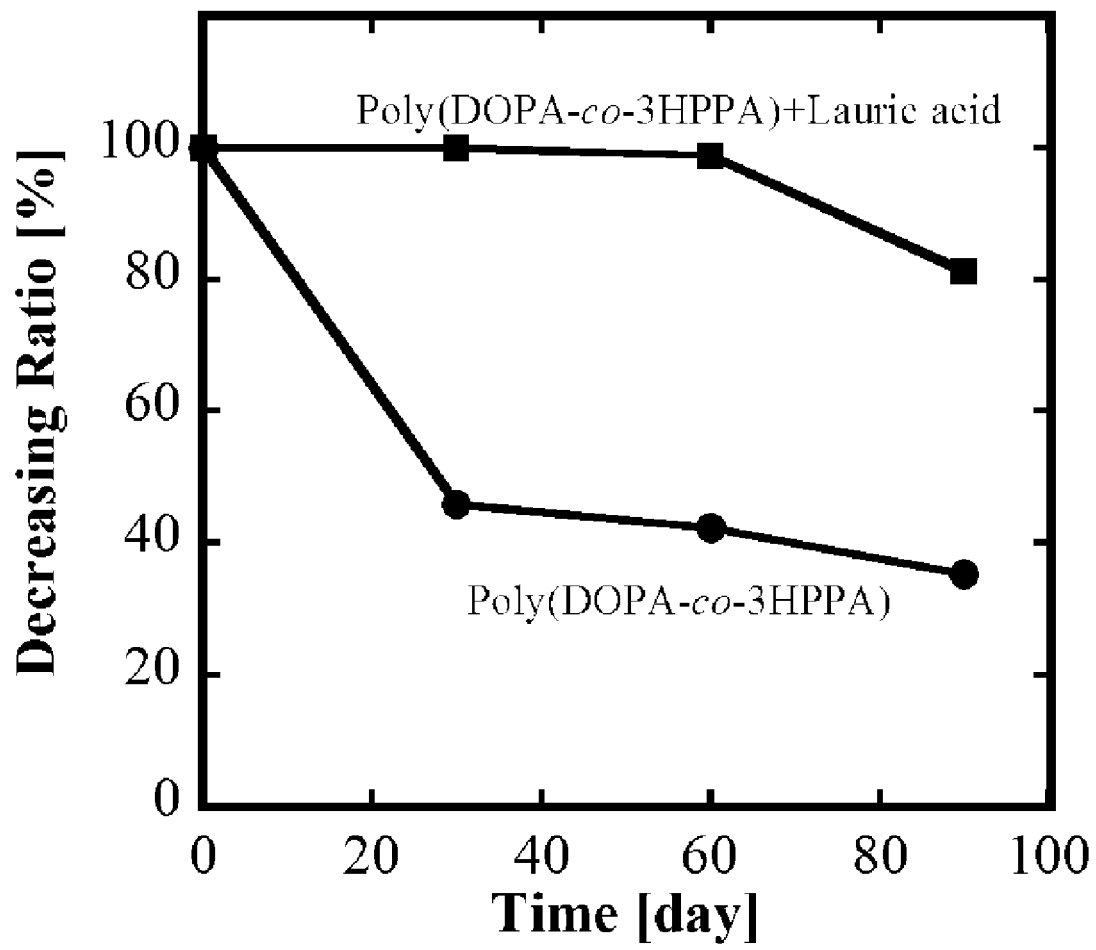
[10]



[11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076343

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G63/685(2006.01)i, A61L24/00(2006.01)i, C08G63/83(2006.01)i, C08G63/91(2006.01)i, C08G69/44(2006.01)i, C09J167/04(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08G63/00-64/42, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width:33%;">1922-1996</td> <td style="width:33%;">Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td style="width:33%;">1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus/REGISTRY (STN)</i></p>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2007-517776 A (Spherix Inc.), 05 July 2007 (05.07.2007), entire text & WO 2005/056708 A2</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2004-175894 A (Ricoh Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), entire text (Family: none)</td> <td align="center">1-5</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2007-527871 A (Northwestern University), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text & WO 2005/118831 A2 & US 2005/0288398 A1 & US 2006/0009550 A1 & US 2006/0241281 A1 & US 2010/0330025 A1</td> <td align="center">1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2007-517776 A (Spherix Inc.), 05 July 2007 (05.07.2007), entire text & WO 2005/056708 A2	1-5	A	JP 2004-175894 A (Ricoh Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), entire text (Family: none)	1-5	A	JP 2007-527871 A (Northwestern University), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text & WO 2005/118831 A2 & US 2005/0288398 A1 & US 2006/0009550 A1 & US 2006/0241281 A1 & US 2010/0330025 A1	1-5
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP 2007-517776 A (Spherix Inc.), 05 July 2007 (05.07.2007), entire text & WO 2005/056708 A2	1-5												
A	JP 2004-175894 A (Ricoh Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), entire text (Family: none)	1-5												
A	JP 2007-527871 A (Northwestern University), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text & WO 2005/118831 A2 & US 2005/0288398 A1 & US 2006/0009550 A1 & US 2006/0241281 A1 & US 2010/0330025 A1	1-5												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%;"> <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> </td> <td style="width:50%;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<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>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</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>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 16 October, 2014 (16.10.14)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 28 October, 2014 (28.10.14)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-294292 A (Ruisu O Burujio), 25 December 1991 (25.12.1991), entire text (Family: none)	1-5
A	Shogo KINUKAWA et al., "Development of Biomimetic Strong Adhesives from a Component of Cinnamon", Bio Industry, 12 July 2013 (12. 07.2013), vol.30, no.7, pages 58 to 64	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G63/685(2006.01)i, A61L24/00(2006.01)i, C08G63/83(2006.01)i, C08G63/91(2006.01)i, C08G69/44(2006.01)i, C09J167/04(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. C08G63/00-64/42, C09J1/00-5/10, C09J9/00-201/10

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 1971-2014年
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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)
 CAplus/REGISTRY (STN)

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 2007-517776 A (スフェリックス, インコーポレイテッド) 2007.07.05, 全文 & WO 2005/056708 A2	1-5
A	JP 2004-175894 A (株式会社リコー) 2004.06.24, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2007-527871 A (ノースウエスタン ユニバーシティ) 2007.10.04, 全文 & WO 2005/118831 A2 & US 2005/0288398 A1 & US 2006/0009550 A1 & US 2006/0241281 A1 & US 2010/0330025 A1	1-5

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 16.10.2014	国際調査報告の発送日 28.10.2014
--------------------------	--------------------------

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) 鈴木 亨 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	3 5 5 6
---	---	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-294292 A (ルイス オー. ブルジオ) 1991. 12. 25, 全文 (ファ ミリーなし)	1-5
A	絹川翔悟, 他, シナモン抽出物を用いた高強度生物模倣接着剤の開 発, Bio Industry, 2013. 07. 12, 第 30 巻, 第 7 号, 第 58 頁-第 64 頁	1-5