

(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2006-500433

(P2006-500433A)

(43) 公表日 平成18年1月5日(2006.1.5)

(51) Int.C1.

F 1

テーマコード(参考)

C09J 153/00 (2006.01) C09J 153/00
C08F 293/00 (2006.01) C08F 293/00
A61L 15/58 (2006.01) A61L 15/06

4C081
4J026
4J040

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-525461 (P2004-525461)	(71) 出願人	591004685 アルケマ フランス国 92800 ピュトー クー ル ミュレ 4-8
(86) (22) 出願日	平成15年7月21日 (2003.7.21)	(74) 代理人	100092277 弁理士 越場 隆
(85) 翻訳文提出日	平成17年3月17日 (2005.3.17)	(72) 発明者	グレ, オリヴィエ フランス国 64230 マゼロル ルウ ト デュ ラック 6
(86) 國際出願番号	PCT/FR2003/002293	(72) 発明者	エル, ブニア, ヌル, エディヌ フランス国 64300 オルテス アヴ ニュ デュ ドクテール デール 24
(87) 國際公開番号	W02004/012625	(72) 発明者	ポワヴェ, シルヴィア フランス国 33000 ボルドー クー ル ドゥ ラ リベラシオン 8ビス
(87) 國際公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	02/09592		
(32) 優先日	平成14年7月26日 (2002.7.26)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】少なくとも一つの親水性ブロックを含むブロックコポリマーをベースにした湿った媒体用接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】湿った媒体中でも優れた接着性を示す、少なくとも一種の親水性ブロックを有するブロックコポリマーをベースにした、少なくとも一種の親水性ブロックとを含むブロックコポリマーをベースとする湿った媒体用の接着剤組成物。

【解決手段】制御されたラジカル重合で作られる、連続相を成す可撓性の撥水性マトリックス(エラストマー)と親水性のナノ領域の形条を有する分散相とから成るコポリマー。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

主成分相を構成する吸水能 W_(A) が 20 % 以下のエラストマー特性を有する少なくとも一種の疎水性ブロック (A) と、副成分相を構成するナノ領域の形状で分散し少なくとも一種のリジッドな親水性ブロック (B) とを有するブロックコポリマーをバインダーとして含むことを特徴とする、湿った媒体中で接着性を有する接着剤組成物。

【請求項 2】

吸水能 W_(A) が 10 % 以下、好ましくは 5 % 以下である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

疎水性ブロック (A) の吸水能 W_(A) と親水性ブロック (B) の吸水能 W_(B) の W_(B) / W_(A) の比が 1 以上、好ましくは 20 以上である請求項 1 または 2 に記載の組成物。 10

【請求項 4】

W_(A) が 5 以下で、W_(B) / W_(A) の比が 20 以上である請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

上記コポリマーが下記一般構造式：

[(A) × - (B)]ⁿ

(ここで、×は 1 ~ 8 であり、n は 1 ~ 3 の整数であり、A および B はそれぞれコポリマーの全重量の 50 ~ 99 重量%、好ましくは 65 ~ 95 重量% および 1 ~ 50 重量%、好ましくは 10 ~ 35 重量% である) 20

を有し、コポリマーの数平均分子量 (M_n) が 5000 ~ 300,000 g / mol で、コポリマーの多分散性指数が 1.1 ~ 3 である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

疎水性ブロック (A) のガラス転移温度 (T_g (A)) が 30 以下、好ましくは -120 ~ 0 である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

親水性ブロック (B) のガラス転移温度 (T_g (B)) が 50 以上、好ましくは 20 ~ 160 である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

疎水性ブロック (A) がブチルアクリレート、ヘキシリルアクリレートのような長鎖アクリレートまたはジエンモノマーを含む群の中から選択される少なくとも一種の疎水性モノマーの重合で得られる請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。 30

【請求項 9】

疎水性モノマーがブチルアクリレートである請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

親水性ブロック (B) がアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミドのような親水性モノマーを含む群の中から選択される少なくとも一種のモノマーの重合で得られる請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

親水性モノマーがジメチルアクリルアミドである請求項 10 に記載の組成物。 40

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物の、パッチまたは人工装具のような医療用途の配合物での使用。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物の、包帯のような医療補助部品用途の配合物での使用。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物の、ラベル用配合物での使用。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を接着剤層として含むパッチ。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を接着剤層として含む人工装具。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を接着剤層として含む包帯。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物を接着剤層として含むラベル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はブロックコポリマー、特に少なくとも一つの親水性ブロックを含むブロックコポリマーと、このコポリマーの接着剤組成物または配合物 (formulations)、特に湿った媒体中でも乾燥時と同様に効果的な接着剤組成物での使用に関するものである。10

本発明の接着剤組成物は湿った媒体中でも使用でき、特に、水中に使用しても粘着性を維持しなければならない皮膚に接着する多くの医療用途（パッチ、人工装具）や医療補助用途（包帯）およびラベル製造で使用できる。

【背景技術】

【0002】

接着剤を湿った媒体中で使用するために現在用いられている解決策はアクリルガム（ホットメルトまたはラテックス）、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロイドン、シリコンまたはポリウレタンのタイプを用いることである。これらの化合物の多くは水素結合、紫外線架橋、過酸化物架橋または湿潤架橋（シランの場合）のような化学架橋を必要とする。20

皮膚と接触する用途で用いられる接着剤組成物でのキーパラメータの1つは生物適合性のない溶媒は使用できないという点にある。従って、全ての解決策は接着剤を溶融状態（ホットメルト）で作るか、生体反応で作るかのいずれかである。

【0003】

溶媒の使用を避ける別の解決策としては使用温度で架橋材料の特徴を有する構造となるブロックコポリマーを用いる方法が考えられる。接着剤組成物の分野で一般的に用いられているブロックコポリマーはスチレン／ジエン型であるが、スチレンおよびジエンモノマーは疎水性であるため、湿った媒体中で基材と接着する際に基材表面と接着剤と接触を水が阻害する。30

完全にアクリル系のコポリマーも考えられる（下記文献参照）が、アクリレートおよびメタクリレートは疎水性であるため湿った媒体中での接着は不可能である。

【非特許文献 1】 Mancinelli P.A., Seminar Proceeding (Pressure Sensitive Tape Council)、1989年5月2~5日、161~181頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、湿った媒体中でも乾燥状態と同様な接着性を有する接着剤組成物で使用可能なブロックコポリマー組成物を見い出すことにある。

【0005】

本出願人は上記課題の解決策は、接着剤組成物において、少なくとも一種の疎水性ブロックと親水性が極めて低いブロックとを有するブロックコポリマーを用いることにあるということを見出した。

【0006】

「親水性が極めて低い」ブロックという用語は以下で定義する吸水能 W が 20% 以下、好ましくは 10% 以下のブロックを意味する。

疎水性ブロックはエラストマー特性を有し、連続相を構成する。一方、親水性ブロックはリジッドで、副成分相（マイナー相、phase minoritaire）を構成し、ナノ領域（nanodomains）で分散している（カプセル状、円筒状または薄片状）。

10

20

30

40

50

【0007】

本出願人は、ブロックコポリマータイプの接着剤の場合には接着を可能にする連続相が一般に疎水性相であるということ、すなわち、真に親水性で且つエラストマー性のモノマーは存在しないということ（毒性を有するために本出願人が研究対象から除いたメトキシエチルアクリレートは除く）、従って、湿った媒体中での接着は困難になるということを先ず確認した。

本出願人は、驚くべきことに、疎水性マトリックス中に親水性ポリマー領域をナノ分散させることによって、湿った媒体中でも材料を接着性にすることができるということを見出した。

【0008】

リジッド相が副成分であるナノ構造を有する親水性の材料では、水がその構造中に急速に浸透し、親水性領域を可塑化する。疎水性エラストマーは平均1～2重量%の水を吸収するが、水を互いに接着される2表面間に閉じ込めることはなく、スポンジの役目をする親水性領域へ向かって水を移動させる。上記可塑化後もナノ構造は維持され、従って、材料の粘弾性特性が維持され、接着性が維持される。

以下で説明するように、本発明のブロックコポリマーは接着剤組成物に湿った媒体中で急速な接着性と、高水透過性とを与える、しかも、使用が容易で、後硬化もしないということを本出願人は見出した。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の対象は、主成分相を構成する吸水能W(A)が20%以下のエラストマー特性を有する少なくとも一種の疎水性ブロック(A)と、副成分相を構成するナノ領域の形状で分散し少なくとも一種のリジッドな親水性ブロック(B)とを有するブロックコポリマーをバインダーとして含むことを特徴とする、湿った媒体中で接着性を有する接着剤組成物にある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のコポリマーは下記一般式を有する：

$$[(A) \times - (B)]^n$$

(ここで、xは1～8で、nは1～3の整数で、AおよびBはそれぞれコポリマーの全重量の50～99重量%、好ましくは65～95重量%および1～50重量%、好ましくは10～35重量%である)

このコポリマーの数平均分子量(Mn)は5000～300,000g/molであり、コポリマーの多分散性指数は1.1～3である。

本発明では、組成物または配合物の接着力は各ブロックの吸水能(以降、W)の差に依存する。この吸水能は以下で説明する方法で計算され、%で表わされる。

【0011】

Wの決定方法

乾燥したポリマーサンプルの薄い層を作り、それを湿度98%、温度22℃にサーモスタット制御された雰囲気に曝す。次に、吸水率を下記の式で求める：

【0012】

【数1】

$$w(t) = \frac{m(t) - m^0}{m^0} \quad \%$$

【0013】

(ここで、m(t)は時間の関数としてのサンプルの質量を表し、m°は初期湿気質量を表す)

wは長時間後に達するw(t)の平坦域に対応する。

【0014】

10

20

30

40

50

ポリジメチルアクリルアミドの場合、吸水率は 113 %である。一方、ブチルポリアクリレートの吸水率は 1.6 %である。

材料を通る水の拡散はフィックの法則に従う：

【0015】

【数2】

$$w < 0.6 w_{\infty} \text{ の場合}, \frac{w(t)}{w_{\infty}} = \frac{4}{e} * \left(\frac{D^* t}{\pi} \right)^{1/2}$$

【0016】

(ここで、e は試料の厚さを表し、拡散 D は例えばポリジメチルアクリルアミドの場合、
3.10⁻¹³. s⁻¹である) 10

本発明では最適な接着力が W (B) / W (A) 比が 1 以上、好ましくは 10 以上、さらに好ましくは 20 以上のときを得られる。

本発明の好ましい態様では、W (A) は 5 %以下、W (B) / W (A) は 20 以上である。

【0017】

A のガラス転移温度 (Tg(A)) は 30 以下であり、従って、エラストマー特性を有するブロックである。これに対して、B のガラス転移温度 (Tg(B)) は 50 以上でなければならない。Tg(A) は -120 ~ 0 、Tg(B) は 20 ~ 160 であるのが好ましい。 20

本発明のコポリマーは下記文献に記載の乳化重合または塊重合によって有機溶液または水溶液中での通常の重合方法を用いて得ることができる。

【非特許文献 2】 Adhesion & Adhesives, 22, 37 ~ 40 (2002)

【0018】

本発明のコポリマーは溶液状態または塊状態での制御されたラジカル重合 (CRP) で調製されるのが好ましい。

上記以外の製造方法もあるが、それらの方法（例えばアニオン重合）ではアミドのようなモノマーの反応性官能基に対してより敏感になる。CRP の利点はモノマー選択の許容範囲が広い点にある。本出願人はこの理由でこの合成方法を用いた。

【0019】

本発明の好ましい製造方法は下記特許に記載されている：

【特許文献 1】フランス国特許第 F R - A - 2, 789, 991 号公報

【0020】

疎水性ブロック (A) は疎水性モノマー、例えばブチルアクリレートまたはヘキシリアクリレート等のアクリルエステル、共役ジエンを含む群の中から選択される少なくとも一種のモノマーの重合で得られる。ブチルアクリレートを用いるのが好ましい。

親水性ブロック (B) はアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ビニルピロリドン等の親水性モノマーを含む群の中から選択される少なくとも一種のモノマーの重合で得られる。ジメチルアクリルアミドであるのが好ましい。アクリル酸またはメタクリル酸の一価の塩、例えばナトリウムまたはリチウム塩も上記の親水性モノマーに含まれる。 40

【0021】

A および B はそれぞれの吸水能の比が上記定義の範囲内である限り、それぞれ親水性および疎水性モノマーの残留物を含むことができる。

コポリマーのナノ構造化は化学的性質や各ブロックの長さといったパラメータの組合せの結果得られるものである。A と B のどちらを選択してもナノ構造化が維持されることが極めて重要である。ナノ構造化を維持する方法は当業者に公知であり、下記文献を参照することができる。

【非特許文献 3】 G Holden, "Thermoplastic elastomers", 2nd edition, Carl Hanser Verlag, Munchen, Vienna, New York, 1996 50

【0022】

本発明組成物はさらに、本発明組成物の加工に必要な添加物および上記用途で必要とされる添加物を全て含むことができる。これらの添加物の選択方法および用途に応じた加工条件の定義は当業者に周知である。

本発明の全ての態様において、本発明組成物は加工後に後硬化を必要としない。

本発明の接着剤組成物は湿った媒体中で用いることができ、特に、水に通しても粘着しないなければならない、特に皮膚に接着していなければならぬ、湿った媒体中で用いる多くの医療用途（パッチ、人工装具）または医療補助具の用途（包帯）およびラベルの製造で用いることができる。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

10

【実施例】

【0023】

実施例1～9は本発明で、実施例10および実施例11は比較例である。

P D M A - b - P A b u [ポリ(N , N -ジメチルアクリルアミド) - ブロック - n - プチルポリアクリレート]コポリマーはP D M Aブロックを用いて合成した。このP D M Aは制御されたラジカル重合(C R P)で合成した。その制御剤はN - tert - ブチル - 1 - ジエチルホスホノ - 2 , 2 - ジメチルプロピルニトロオキシド(以降、S G 1)を用いた。

【0024】

試薬の精製

ポリ(N , N -ジメチルアクリルアミド)は減圧下または窒素下でデシケーター中に保存した。n - ブチルアクリレートは水素化カルシウム上で低温蒸留し、窒素下で調整目盛付きビュレット中で冷蔵庫に保存した。

アゾ - ビス - イソブチロニトリル(A I B N)はエーテルから再結晶化し、減圧乾燥後、窒素下でフラスコ中で冷蔵庫に保存した。

S G 1(83%および90%)はライブ(livre)として用いた。

沈殿用溶媒は分析用溶媒を精製せずに用いた。

20

【0025】

合成

棒磁石を備えたシュレンク管中に計算重量(下記参照)の高分子開始剤(P D M A)と、S G 1_{exc}とを導入した。シュレンク管をビュレットに接続し、ビュレットを窒素のわずかな超過圧下に置いて所望量のモノマーを添加した。反応媒体を十分に均質化し、3～4回の減圧(シュレンク管を液体窒素に浸漬)/窒素サイクルを与えて痕跡量の酸素を全て除去した。次いで、シュレンク管を110°の油浴に浸漬した。

得られたポリマーをT H Fに溶かし、0°のメタノール/水=2/1混合物から沈殿させ、次いでフリット(4番、0°)に通して濾過した。コポリマーの一部がフリットを通った場合は、濾過液を遠心分離(10,000 r p m、10分、周囲温度)した。

残留物を減圧下に40°(50°を超えない!)で2～3日間オープン乾燥した。

30

【0026】

重量の計算

計算重量のP D M AおよびS G 1はコポリマーの全重量mおよび想定される数平均分子量M_nならびに変換率に依存する。これらの3つのパラメータは最初に選択しなければならない(上記パラグラフ参照)。鎖はS G 1によって「保護」されているが、多分子性指数ができるだけ低く抑えるために過剰なS G 1を添加するのが望ましい。第1ブロックの重量m_{b11}およびS G 1の重量m_{s g 1}は下記のように計算される:

40

(1) 第1ブロックの重量:

【数3】

一般式：

$$m_{\text{let}} = \frac{\overline{M}_{n\text{b}1} \times V_{\text{mono_b}2+\text{solv}} \times d_{\text{mono_b}2} \times \text{conv.}}{M_{n\text{b}1\text{visée}} \times n_{\text{radicaux}}}$$

ここで、 $m_{\text{b}11}$ = ブロック 1 の量 \overline{M}_n = 数平均分子量 $V_{\text{mono_b}2+\text{solv}}$ = ブロックモノマー 2 の量と
溶媒の量とを足した量 $d_{\text{mono_b}2}$ = ブロックモノマー 2 の密度 n_{radicaux} = 開始剤1分子当たりの
ラジカルの数

conv. = 変換度

 $(N_{\text{monomer } t \neq 0} / N_{\text{monomer } t=0})$

10

20

【0027】

ここで、

【数4】

$$m_{\text{PDMA}} = \frac{\overline{M}_{n\text{PDMA}} \times m_{\text{Abu}} \times \text{conv.}}{M_{n\text{Abuvisée}}}$$

【0028】

(2) 過剰 SG 1 の重量：

下記濃度比を用いるのが好ましい。

30

[SG 1_{exc}] / [(高分子 -)開始剤] = 0.2 - 1.0

【数5】

$$m_{\text{SG1}} \approx 293 \times (" \text{ 比 } ") \times m_{\text{PDMA}} / \overline{M}_{n\text{PDMA}}$$

【0029】

得られた生成物の特徴は〔表1〕にまとめてある。

【0030】

用途(応用結果)：

A 接着剤組成物の調製

下記のようにして接着剤を調製した：

40

(1) ジオキサンを用いて調製したコポリマーの15%溶液450μlを陽極処理したアルミニウム(2.5×2.5×0.1cm)に塗布した。この溶液に粘着付与または可塑化用樹脂を当業者に周知な比率で添加してもよい。

(2) この溶媒を周囲温度で2日かけて(ペトリ皿中で)蒸発させた後、50の真空オーブン中でさらに2日かけて完全に乾燥させた。

得られた塗膜は厚さが90±10μmであった。

【0031】

B 接着力の測定方法

乾燥表面と湿った表面でのコポリマーの粘着特性を下記のプローブ粘着試験を用いて測定した：

50

(1) 圧縮段階：公称接触力 F_c が達成されるまでプローブを接着剤に接触させる。

(2) 弛緩段階：接着剤を一定厚さで接触時間 t_c の間、弛緩させる。

(3) 引張段階：プローブを一定の速度 v で離す。

実験は Zwick 社から市販の引張り試験機を用いて行った。モータでプローブを垂直移動させる。プローブは横断ビームに固定した 100 N 力センサーに接続した。この力センサーと位置センサーによって各瞬間 (t) の横断ビームの力と位置が分かる。実験は周囲温度で、 $F_c = 35 \text{ N}$ 、 $t_c = 100 \text{ s}$ 、 $v = 10 \text{ mm/min}$ で行った。

【0032】

用いたプローブはステンレス鋼の平面を有する円筒（直径 7 mm）である。湿った表面の測定ではプローブを蒸留水を入れたビーカーに浸漬してその全表面を水で覆うようにした。10

粘着（タック）曲線は応力 - 歪座標系で結合の分離に関する部分のみを示した。

応力 σ は接触面積で力を正規化して得た。接触面積は実験終了後にプローブが接着剤上に残した痕跡の面積を測定して求めた。 d はプローブの移動量である。

【0033】

粘着エネルギー G は応力 - 歪座標曲線の積分値に対応し、接着剤の結合を破壊するのに供給しなければならないエネルギーを表す。

1. 乾燥媒体中での接着力の測定

結果は〔表1〕に示してある。

上記で調製したサンプル1と、ポリブチルアクリレート（PABU）のホモポリマーとの比較から接着特性を得る上でナノ構造化が重要であることがわかる。Kraton (SBS) タイプのトリプロックコポリマーを原料にした組成物との比較から、上記で調製したジブロックコポリマーの方がトリプロック組成物よりも乾燥媒体中では接着性が低いことがわかる。20

【0034】

2. 湿った媒体中での接着力の測定

結果は〔表1〕に示してある。

表1で比較すると、コポリマー2または3をベースにした組成物の方がSBSをベースにした基準組成物よりも良く結合することがわかる。

凝集性 = cohesive

接着性 = adhesive

【0035】

【表1】

表 1: 試験した化合物の特徴と、得られた結果

試験番号	接着力の結果			乾燥媒体 弾性率 (G/cm ²)	湿った媒体 弾性率 (G/cm ²)
	コポリマー Mn	多分散性指数	タイプ		
1	83 000	1.20	120	凝集性	
2	73 000	1.29	120	凝集性	245
3	158 000	1.40	380	接着性	125
4	54 400		100	凝集性	
5	63 000		100	凝集性	
6	72 000		110	凝集性	
7	94 000		180	凝集性	
8	75 000		120	凝集性	
9	85 000		135	凝集性	
10: SBS			600	接着性	25
11: PABu	65 000	1.2	40		

10

20

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT			International Application No PCT/FR 03/02293
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J153/00 A61K9/70 A61F13/02 G09F3/10			
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 7 C09J C08F C08L			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	US 2002/010267 A1 (KLAERNER ET AL) 24 January 2002 (2002-01-24) paragraph '0100!; example 13	1,5-10	
X	DE 197 04 714 A (BASF AG) 31 July 1997 (1997-07-31) page 8, line 1; claim 1	1	
X	US 6 410 005 B1 (GALLEGUILLOS RAMIRO ET AL) 25 June 2002 (2002-06-25) column 21, lines 18-24 column 22, lines 25-62	1	
X	US 2002/013414 A1 (RAMESH ET AL) 31 January 2002 (2002-01-31) paragraphs '0014!, '0054!	1	
	-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
Special categories of cited documents :			
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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	
"E" earlier document but published on or after the International filing date		"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	
"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)		"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.	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report	
25 February 2004		03/03/2004	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Meulemans, R	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/FR 03/02293
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/28932 A (SYMYX TECHNOLOGIES INC) 11 April 2002 (2002-04-11) paragraphs '0004!, '0031! - '0044!; claim 1 -----	1
X	US 6 262 206 B1 (KRAMER ANDREAS ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) column 12, lines 22-33; example B15 -----	1,8,9
X	EP 0 286 376 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 12 October 1988 (1988-10-12) claims 12-17 -----	1
A	DE 100 36 804 A (TESA AG) 7 February 2002 (2002-02-07) claims 1,5 -----	1
A	WO 02/051947 A (BREMSE WOLFGANG ;LESSEK PAUL (US); BASF CORP PLEASE SEE GENERAL A) 4 July 2002 (2002-07-04) page 7, lines 2-12 -----	
A	US 2001/044498 A1 (SCHWOB JEAN-MARIE ET AL) 22 November 2001 (2001-11-22) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 03/02293

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2002010267	A1	24-01-2002	AU 3733800 A AU 5785400 A CA 2377739 A1 EP 1165625 A1 EP 1208126 A1 WO 0053640 A1 WO 0102452 A1 US 2002013430 A1 US 6692914 B1 US 2002001845 A1 US 2002061988 A1		28-09-2000 22-01-2001 11-01-2001 02-01-2002 29-05-2002 14-09-2000 11-01-2001 31-01-2002 17-02-2004 03-01-2002 23-05-2002
DE 19704714	A	31-07-1997	DE 19704714 A1		31-07-1997
US 6410005	B1	25-06-2002	AU 5632000 A BR 0015897 A CA 2412260 A1 CN 1454224 T CZ 20030133 A3 EP 1290050 A1 WO 0196429 A1		24-12-2001 06-05-2003 20-12-2001 05-11-2003 16-04-2003 12-03-2003 20-12-2001
US 2002013414	A1	31-01-2002	DE 10029803 A1 AU 7965401 A WO 0196428 A1 US 2003229173 A1 US 2002010254 A1 US 2002132921 A1		03-01-2002 24-12-2001 20-12-2001 11-12-2003 24-01-2002 19-09-2002
WO 0228932	A	11-04-2002	AU 9653001 A WO 0228932 A2		15-04-2002 11-04-2002
US 6262206	B1	17-07-2001	AU 8440798 A DE 69812633 D1 DE 69812633 T2 WO 9903894 A1 EP 0996643 A1 JP 2001510208 T TW 404954 B US 2001008928 A1 US 2001039315 A1		10-02-1999 30-04-2003 23-10-2003 28-01-1999 03-05-2000 31-07-2001 11-09-2000 19-07-2001 08-11-2001
EP 0286376	A	12-10-1988	JP 1026619 A JP 2553134 B2 DE 3878959 D1 DE 3878959 T2 EP 0286376 A2 US 5314962 A		27-01-1989 13-11-1996 15-04-1993 14-10-1993 12-10-1988 24-05-1994
DE 10036804	A	07-02-2002	DE 10036804 A1 WO 0210307 A2 EP 1311648 A2 US 2003190467 A1		07-02-2002 07-02-2002 21-05-2003 09-10-2003
WO 02051947	A	04-07-2002	BR 0114925 A CA 2436592 A1 EP 1358284 A2 WO 02051947 A2		23-12-2003 04-07-2002 05-11-2003 04-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 03/02293

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02051947	A		US 2003229173 A1	11-12-2003
			US 2002132921 A1	19-09-2002
US 2001044498	A1	22-11-2001	EP 1383813 A2	28-01-2004
			WO 02068486 A2	06-09-2002
			WO 02068550 A2	06-09-2002
			WO 02068487 A2	06-09-2002
			AU 7295900 A	26-03-2001
			BR 0013695 A	16-07-2002
			CA 2382853 A1	08-03-2001
			CN 1378563 T	06-11-2002
			EP 1208119 A1	29-05-2002
			WO 0116187 A1	08-03-2001
			JP 2003527458 T	16-09-2003
			NO 20021013 A	02-05-2002
			US 2003162896 A1	28-08-2003
			US 2001034428 A1	25-10-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02293

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09J153/00 A61K9/70 A61F13/02 G09F3/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09J C08F C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/010267 A1 (KLAERNER ET AL) 24 janvier 2002 (2002-01-24) alinéa '0100!; exemple 13'	1,5-10
X	DE 197 04 714 A (BASF AG) 31 juillet 1997 (1997-07-31) page 8, ligne 1; revendication 1	1
X	US 6 410 005 B1 (GALLEGUILLOS RAMIRO ET AL) 25 juin 2002 (2002-06-25) colonne 21, ligne 18-24 colonne 22, ligne 25-62	1
X	US 2002/013414 A1 (RAMESH ET AL) 31 janvier 2002 (2002-01-31) alinéas '0014!, '0054!	1
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25 février 2004

03/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Meulemans, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR 03/02293

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 02/28932 A (SYMYX TECHNOLOGIES INC) 11 avril 2002 (2002-04-11) alinéas '0004!, '0031! - '0044!; revendication 1 -----	1
X	US 6 262 206 B1 (KRAMER ANDREAS ET AL) 17 juillet 2001 (2001-07-17) colonne 12, ligne 22-33; exemple B15 -----	1,8,9
X	EP 0 286 376 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 12 octobre 1988 (1988-10-12) revendications 12-17 -----	1
A	DE 100 36 804 A (TESA AG) 7 février 2002 (2002-02-07) revendications 1,5 -----	1
A	WO 02/051947 A (BREMSE WOLFGANG ; LESSEK PAUL (US); BASF CORP PLEASE SEE GENERAL A) 4 juillet 2002 (2002-07-04) page 7, ligne 2-12 -----	
A	US 2001/044498 A1 (SCHWOB JEAN-MARIE ET AL) 22 novembre 2001 (2001-11-22) le document en entier -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

RENSEIGNEMENTS RELATIFS AUX MEMBRES DE FAMILLES DE BREVETS

Demande Internationale N°
PCT/FR 03/02293

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2002010267	A1	24-01-2002	AU	3733800 A	28-09-2000	
			AU	5785400 A	22-01-2001	
			CA	2377739 A1	11-01-2001	
			EP	1165625 A1	02-01-2002	
			EP	1208126 A1	29-05-2002	
			WO	0053640 A1	14-09-2000	
			WO	0102452 A1	11-01-2001	
			US	2002013430 A1	31-01-2002	
			US	6692914 B1	17-02-2004	
			US	2002001845 A1	03-01-2002	
			US	2002061988 A1	23-05-2002	
DE 19704714	A	31-07-1997	DE	19704714 A1	31-07-1997	
US 6410005	B1	25-06-2002	AU	5632000 A	24-12-2001	
			BR	0015897 A	06-05-2003	
			CA	2412260 A1	20-12-2001	
			CN	1454224 T	05-11-2003	
			CZ	20030133 A3	16-04-2003	
			EP	1290050 A1	12-03-2003	
			WO	0196429 A1	20-12-2001	
US 2002013414	A1	31-01-2002	DE	10029803 A1	03-01-2002	
			AU	7965401 A	24-12-2001	
			WO	0196428 A1	20-12-2001	
			US	2003229173 A1	11-12-2003	
			US	2002010254 A1	24-01-2002	
			US	2002132921 A1	19-09-2002	
WO 0228932	A	11-04-2002	AU	9653001 A	15-04-2002	
			WO	0228932 A2	11-04-2002	
US 6262206	B1	17-07-2001	AU	8440798 A	10-02-1999	
			DE	69812633 D1	30-04-2003	
			DE	69812633 T2	23-10-2003	
			WO	9903894 A1	28-01-1999	
			EP	0996643 A1	03-05-2000	
			JP	2001510208 T	31-07-2001	
			TW	404954 B	11-09-2000	
			US	2001008928 A1	19-07-2001	
			US	2001039315 A1	08-11-2001	
EP 0286376	A	12-10-1988	JP	1026619 A	27-01-1989	
			JP	2553134 B2	13-11-1996	
			DE	3878959 D1	15-04-1993	
			DE	3878959 T2	14-10-1993	
			EP	0286376 A2	12-10-1988	
			US	5314962 A	24-05-1994	
DE 10036804	A	07-02-2002	DE	10036804 A1	07-02-2002	
			WO	0210307 A2	07-02-2002	
			EP	1311648 A2	21-05-2003	
			US	2003190467 A1	09-10-2003	
WO 02051947	A	04-07-2002	BR	0114925 A	23-12-2003	
			CA	2436592 A1	04-07-2002	
			EP	1358284 A2	05-11-2003	
			WO	02051947 A2	04-07-2002	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 03/02293

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02051947	A	US 2003229173 A1 US 2002132921 A1	11-12-2003 19-09-2002
US 2001044498	A1 22-11-2001	EP 1383813 A2 WO 02068486 A2 WO 02068550 A2 WO 02068487 A2 AU 7295900 A BR 0013695 A CA 2382853 A1 CN 1378563 T EP 1208119 A1 WO 0116187 A1 JP 2003527458 T NO 20021013 A US 2003162896 A1 US 2001034428 A1	28-01-2004 06-09-2002 06-09-2002 06-09-2002 26-03-2001 16-07-2002 08-03-2001 06-11-2002 29-05-2002 08-03-2001 16-09-2003 02-05-2002 28-08-2003 25-10-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MD,MG,MK,MN,MW,M X,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ナレ , フレデリック

フランス国 33800 ボルドー リュ ジネ - ドゥ - 口 - リオ 20

(72)発明者 ファブル , パスカル

フランス国 33000 ボルドー ケ デ シャルトロン 81

(72)発明者 パポン , エリック

フランス国 フランス国 33350 サン マニエ ドゥ カステイヨン ペル(番地なし)

(72)発明者 ニヤヌ , イヴ

フランス国 33400 タランス リュ デュ ジェネラル シャンズィ 86

(72)発明者 シエルホルス , ケ

フランス国 33000 ボルドー リュ サン レミ 49

F ターム(参考) 4C081 AA03 AA12 BB04 CA08 CA10 CA15 CC02 DA02

4J026 HA11 HA22 HA32 HA35 HA38 HB11 HB22 HB32 HB38 HB45

HE05

4J040 DF021 DF091 DM001 LA01