

(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2012-503060

(P2012-503060A)

(43) 公表日 平成24年2月2日(2012.2.2)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8K 5/34	(2006.01)	CO8K 5/34	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-527375 (P2011-527375)	(71) 出願人	505005522
(86) (22) 出願日	平成21年9月15日 (2009.9.15)		アルケマ フランス
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月12日 (2011.5.12)		フランス国エフ92700コロンブ、リュ
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/051733		・デスティエンヌ・ドルブ、420
(87) 国際公開番号	W02010/031956	(74) 代理人	110001173
(87) 国際公開日	平成22年3月25日 (2010.3.25)		特許業務法人川口国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	0856270	(72) 発明者	イダルゴ, マニユエル
(32) 優先日	平成20年9月18日 (2008.9.18)		フランス国、エフ-69530・ブリニエ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	ドゥボー, ファビアン
			フランス国、エフ-69005・リヨン、
			リュ・ジヨリヨ・キュリー、41・ウ、ラ
			・クロズリー-パティモン・ウ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規エラストマー材料および該材料を得る方法

(57) 【要約】

本発明は、共有結合を有する永久架橋ブリッジおよび非共有結合を有する架橋ブリッジと鎖間で組み合わされている屈曲性ポリマー鎖を含むエラストマー材料に関する。本発明はまた、このような材料を調製する方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一方で、共有結合を有する永久架橋ブリッジを介して、および他方で、非共有結合を有する架橋ブリッジを介して互いに会合している屈曲性ポリマー鎖を含むエラストマー材料。

【請求項 2】

非共有結合を有する架橋ブリッジが、窒素含有複素環をベースとする会合基を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 3】

前記窒素含有複素環が、イミダゾリジニル、トリアゾリル、トリアジニル、ビスレイルおよびウレイドピリミジル基、好ましくは、イミダゾリジニル基から選択されることを特徴とする、請求項 2 に記載の材料。

10

【請求項 4】

前記ポリマーが、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレン、スチレンとのブタジエンおよびイソブレンのブロックコポリマー、ポリ(スチレン-b-ブタジエン)(SB)、ポリ(スチレン-b-ブタジエン-b-スチレン)(SBS)、ポリ(スチレン-b-イソブレン-b-スチレン)(SIS)、ポリ(スチレン-b-(イソブレン-sta-t-ブタジエン)-b-スチレン)またはポリ(スチレン-b-イソブレン-b-ブタジエン-b-スチレン)(SIBS)、水素化SBS(SEBS)、ポリ(スチレン-b-ブタジエン-b-メチルメタクリラート)(SBM)ならびにこの水素化型(SEBM)、ポリ(メチルメタクリラート-b-ブチルアクリラート-b-メチルメタクリラート)(MAM)、ポリ(スチレン-b-ブチルアクリラート-b-スチレン)(SAS)、スチレン(SBR)およびアクリロニトリル(NBR)とのブタジエンのランダムコポリマーならびにこれらの水素化型、ブチルまたはハロゲン化ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチル/ビニルアルコールコポリマー、エチレン/プロピレンおよびエチレン/プロピレン/ジエン(EPRM)コポリマー、アクリルおよびビニルモノマーとのエチレンのコポリマー、例えば、エチレンおよびビニルアセタートのコポリマー、エチレン、ビニルアセタートおよび無水マレイン酸のコポリマー、エチレンおよびアクリル酸エステルのコポリマー、エチレン、アクリル酸エステルおよび無水マレイン酸のコポリマー、エチレン、アクリル酸エステルおよび官能性アクリル酸エステル、例えば、グリシジルアクリラートまたはメタクリラートのコポリマー、屈曲性アクリルポリマーまたはコポリマー、例えば、メタクリル酸エステルをベースとする樹脂、例えば、ポリブチルアクリラートおよびスチレンとのこのコポリマー、または他のアクリルもしくはビニルモノマーをベースとする樹脂、ジエンエラストマー、ならびにこれらのブレンドから選択されることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の材料。

20

30

【請求項 5】

共有結合を有する架橋ブリッジのパーセントと、非共有結合を有する架橋ブリッジのパーセントとの比が、99/1 から 1/99 の間であり、好ましくは、90/10 から 20/80 の間であることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の材料。

【請求項 6】

屈曲性ポリマーをベースとする架橋材料を調製する方法であって、以下の段階：

40

(a) 前記ポリマーを永久化学架橋させる段階、

(b) 前記ポリマーを、(i) 窒素含有複素環をベースとする会合基をグラフト化させることにより、または(ii) 前記ポリマーの重合の間に、窒素含有複素環をベースとする会合基を担持するモノマーにより官能化させることにより物理架橋させる段階を含む方法。

【請求項 7】

段階 b) を、前記ポリマーを、一方で、窒素含有複素環をベースとする会合基を担持し、および他方で、例えば、アミン、メルカプタン、エポキシ、イソシアナート、無水物、アルコールまたは酸基、好ましくは、アミン基から選択される反応性基を担持する改質剤

50

と反応させることにより実施し、前記反応性基は、前記ポリマーにより担持される反応性官能基、例えば、酸、無水物、アルコール、メルカプタン、アミン、エポキシまたはイソシアナート官能基、好ましくは、無水物官能基と共有結合を形成することを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記窒素含有複素環が、イミダゾリジニル、トリアゾリル、トリアジニル、ビスレイルまたはウレイドピリミジル基、好ましくは、イミダゾリジニル基から選択されることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

会合基を担持するグラフトまたはコモノマーによるポリマーの改質度が、ポリマーに対して 0.1 から 20 重量%の改質剤であることを特徴とする、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 10】

段階 a) および b) (i) を、任意の順序で、または同時に行うことができることを特徴とする、請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

リークタイトシール、断熱材または防音材、タイヤ、ケーブル、外装、フットウェアソール、包装、被覆、パッチ、活性成分を捕捉および解放する系、外傷用医薬材料、弾性クランプカラー、真空管、流体輸送用の管および屈曲性チューブ材、接着用もしくは化粧用組成物、ならびにインク、ワニスまたは塗料配合物から選択される物品の製造における、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の材料の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱不可逆永久化学架橋により得られた、共有結合を有する架橋ブリッジを含み、他方で、ポリマー鎖を改質してこのポリマー鎖を非共有結合を形成することができる会合基の担体とすることにより得られた、特に熱可逆非共有結合を有する架橋ブリッジを含むエラストマー材料に関する。会合基による鎖の改質は、特に、重合の間に使用される官能性モノマーを使用する官能化により、またはグラフト化により実施することができる。

30

【背景技術】

【0002】

エラストマー材料は、架橋される場合にこの良好な適用特性の大部分を獲得することは周知である。エラストマーの架橋は、この機械的特性の改善だけでなく、エラストマーを特性決定するエラストマーが弾性および屈曲性を保持する温度範囲の拡大をエラストマーに提供する。

【0003】

従って、例えば、ゴムの木のラテックスから得られた天然ゴムは、寸法安定性および弾性のこの全ての特性を獲得するために架橋させなければならず；架橋させなければ、天然ゴムは大多数の状況においてほとんど使用されない粘着材料である。

40

【0004】

天然ゴムおよびこれを有用にするためのこの架橋は両方とも、コロンブス以前の文明、例えば、マヤに既に知られており、とりわけ、極めて普及していた球技において使用される反発球体の製造において天然ゴムを使用していた。スペイン（メキシコ）名 *hule* の語源である、アステカ言語のナワトル語 *ulli* として知られているこの材料を製造する方法、特にこの材料を架橋させることができる方法は、それにもかかわらず、この文明の崩壊後に失われた。ゴムの化学架橋、特に硫黄による架橋、今日では加硫の名称で知られている方法は、Charles Goodyear 氏の研究に負うところが大きく、氏はその上、反発弾性材料ではなく天然ラテックスから不浸透性被覆を開発することをさらに試みていた。

50

【0005】

化学架橋は、ベースエラストマー材料、例えば、天然ゴムのポリマー鎖間の共有化学結合の確立を特徴とする。このように、ポリマー鎖は、一般にかなり長く、三次元網目を形成するはずであり、この三次元網目は網の出現下で二次元で表されることが多く、このメッシュは、架橋密度（または架橋結合点の密度）により多かれ少なかれ緊密である。架橋密度は、エラストマー化学網目の主要な特性、例えば、引張もしくは圧縮弾性率、硬度、引裂強さ、または破損時の特性（応力、伸び）に対して非常に重要な影響を有する。

【0006】

エラストマー材料を熱不可逆的に永久化学架橋させる方法は多数存在し、この中でも最も広範に使用されるものは、含硫黄化合物をベースとする方法であり、不飽和結合をこの主鎖中に含むエラストマー材料、例えば、天然または合成ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレンおよびこれらのコポリマー、特にスチレン、アクリロニトリルおよびアクリルモノマーとのコポリマーの架橋において使用される。硫黄は、エラストマー材料中に最初から存在している不飽和結合との反応により、2本の鎖の間にモノ-、ビ-またはポリスルフィドブリッジを形成することができる。極めて一般的な別の方法は、ラジカル反応を介して、H・基をポリマー鎖から引き抜き、次いで、こうして作出されたC・基の再結合を介してポリマー鎖を一緒に組み合わせることができる過酸化物による化学架橋の方法である。

10

【0007】

エラストマーを化学架橋させる工業的方法は、多かれ少なかれ複雑な配合物を伴い、この配合物において、例えば、主要な架橋剤、例えば、硫黄または過酸化物の他に、促進剤、充填剤、熱安定剤および放射線安定剤、連鎖停止剤または調節剤などを見出すことができる。

20

【0008】

エラストマーの機械的および熱的特性に関してエラストマーの熱不可逆化学架橋について多くの利点が存在するが、熱不可逆化学架橋は、1回のみ、架橋反応の前に短いこともある時間にわたり加工することしかできない熱硬化性材料を生成するという欠点を伴い、重大な欠点になることもある。このことは、化学架橋が永久であるので、材料が架橋すると、材料をもはや熱機械的に再処理または再循環させることができないからである。

30

【0009】

この重大な欠点を克服するため、20世紀にわたり非永久架橋を有するエラストマー材料を生成させるための新技術が開発された。非永久架橋は、可逆架橋または物理架橋とも称され、永久化学架橋とは全く異なる。非永久架橋を有するエラストマー材料は、従って、ポリマーに用いられる特に慣用の加工技術、例えば、押出、射出成形または種々の成形技術、例えば、回転成形を介して、熱機械的に再処理することができ、熱可塑性エラストマーの一群を形成する。熱可塑性エラストマー材料を得るための最も一般的な手段の1つは、非架橋エラストマータイプの屈曲性セグメントおよび硬質セグメントを交互に、または複数交互に含むブロックコポリマーを製造することである。熱可塑性エラストマーとして使用することができるブロックコポリマーの例は、スチレンブロックコポリマー、例えば、ポリ（スチレン-b-ブタジエン-b-スチレン）（SBS）またはポリ（スチレン-b-イソプレン-b-スチレン）（SIS）である。硬質ブロック、この場合、ポリスチレンブロックは、互いに会合し、使用温度（ガラス転移温度よりも、または硬質ブロックの軟化点よりも低い。）において、屈曲性ブロックにより形成された屈曲性マトリックス内に塊を構成する。この塊は、2種のブロックタイプの比率を調整することにより得られる。このように、材料は、架橋結合点として作用する硬質ブロックのアグリゲートを介して互いに組み合わせられたエラストマー屈曲性鎖の組合せとして挙動する。しかしながら、硬質ブロックは温度を上昇させることにより軟化し得、場合により流動し得るので、材料を破壊することができ、従って、熱機械的に再処理または加工することができる。従って、硬質ブロックにより形成された架橋結合点は、非永久結合点または物理的結合点である。

40

50

【0010】

熱可塑性エラストマーは、非エラストマー熱可塑性マトリックス中に架橋または非架橋エラストマー相の画分を分散させることにより得ることもできる。この複合的な方法により、弾性およびゴム挙動を再加工可能な熱可塑性マトリックスに導入することができる。

【0011】

ベースポリマー鎖内で物理的に架橋させることができる部位を形成させるための別の方法は、この鎖を官能化またはグラフト化により化学的に改質する方法である。この改質は、ベース鎖上に、重合の間に導入される官能性モノマーを使用して官能化させることにより、またはグラフト化、好ましくは、共有グラフト化により、非永久物理的相互作用、例えば、イオン相互作用、水素結合、イオン-双極子相互作用または双極子-双極子相互作用を介して互いに会合することができる自己相補的単位を含めることである。

10

【0012】

ベースエラストマー鎖上に、互いに異なるが、熱可逆化学反応を介して反応することができる相補的単位を導入することもできる。この具体例において、物理架橋が言及されるのではなく、可逆化学架橋が言及され；いずれにしても、この架橋タイプは、厳密な意味での物理架橋と同様、慣用の化学架橋とは異なり、永久ではない。

【0013】

特許出願US 6746562は、ベースエラストマー鎖が可逆の様式で化学的に反応することができる単位と、非共有結合、例えば、水素結合を介して物理的に相互作用することができる単位のいずれかとグラフト化した様々な系を記載している。両方の場合において、結果として、熱可逆性であり、従って再処理または再成形または再循環させることができるエラストマー材料が調製される。上記の純粋に物理的な可逆架橋または可逆化学反応をベースとする可逆架橋は、結局のところ、慣用の化学架橋と比較して、特に機械的特性、例えば、クリープ強さおよび十分に広い温度範囲にわたる弾性挙動に関して、化学架橋ゴムの極めて高いレベルの性能を達成することができないという重大な欠点を有する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第6746562号明細書

【発明の概要】

30

【0015】

本出願人は、低、中または高分子量のポリマー鎖を、慣用の化学架橋、従って、永久架橋と、可逆架橋、好ましくは、物理架橋、より好ましくは、水素結合をベースとする穏やかな架橋の両方により架橋させることができることを目下のところ見出した。結果として、永久化学架橋により良好な寸法安定性および良好な機械的特性を有する一方、操作環境のパラメーター、例えば、温度または応力の時間特性などに応じて変化することができる異なる（非永久）架橋形式の導入に起因して、より加工し易く、特定の特性、例えば、調整可能な機械的特性を有する材料が生成される。

【0016】

従って、本発明の主題は、一方で、永久共有結合を有する架橋ブリッジを介して、および他方で、非共有結合を有する架橋ブリッジを介して互いに会合している屈曲性ポリマー鎖を含むエラストマー材料である。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

用語「永久共有結合を有する架橋ブリッジ」は、本発明の意味において、熱不可逆架橋ブリッジを意味するものと理解され、この化学架橋は永久であり；材料が架橋すると、材料をもはや熱機械的に再処理または再循環させることができない。

【0018】

用語「非共有結合を有する架橋ブリッジ」は、本発明の意味において、操作環境のパラメーター、例えば、温度または機械的応力時間の変動に応じて可逆的に解離することがで

50

きる架橋ブリッジを意味するものと理解される。

【0019】

用語「屈曲性ポリマー」は、本発明の意味において、使用温度よりも低いガラス転移温度を示すゴムポリマー、換言すると、使用温度において屈曲性であるポリマー材料を意味するものと理解される。このような材料は、好ましくは、使用温度において測定されたヤング率が10000Paから100000000Paの間であり、好ましくは、50000Paから100000000Paの間である。

【0020】

本発明の別の主題は、本発明による材料を生成させる方法である。

【0021】

前置きとして、表現「の間である」は、本発明において、挙げられている限度を含むものと解釈しなければならないことに留意すべきである。

【0022】

本発明による材料は、屈曲性ポリマー鎖を永久的な、または熱不可逆化学架橋の機序および可逆架橋の機序によりブリッジ化させることにより得ることができる。以下の説明は、本発明により使用することができる屈曲性ポリマー、永久化学架橋ブリッジを形成させるための屈曲性ポリマーの化学架橋、さらに可逆架橋ブリッジを形成させるためのポリマーの官能化またはグラフト化をより詳細に説明する。

【0023】

屈曲性ポリマー

本発明の材料の調製において使用される屈曲性ベースポリマーの中で、非排他的な例として、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレンおよびこれらの水素化型、ポリイソブチレン、スチレンとのブタジエンおよびイソプレンのブロックコポリマー、さらにこれらの水素化型、例えば、ポリ(スチレン-b-ブタジエン)(SB)、ポリ(スチレン-b-ブタジエン-b-スチレン)(SBS)、ポリ(スチレン-b-イソプレン-b-スチレン)(SIS)、ポリ(スチレン-b-(イソプレン-stat-ブタジエン)-b-スチレン)またはポリ(スチレン-b-イソプレン-b-ブタジエン-b-スチレン)(SIBS)、水素化SBS(SEBS)、ポリ(スチレン-b-ブタジエン-b-メチルメタクリレート)(SBM)ならびにこの水素化型(SEBM)、ポリ(メチルメタクリレート-b-ブチルアクリレート-b-メチルメタクリレート)(MAM)、ポリ(スチレン-b-ブチルアクリレート-b-スチレン)(SAS)、スチレン(SBR)およびアクリロニトリル(NBR)とのブタジエンのランダムコポリマーならびにこれらの水素化型、ブチルまたはハロゲン化ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチル/ビニルアルコールコポリマー、エチレン/プロピレンおよびエチレン/プロピレン/ジエン(EPDM)コポリマー、アクリルおよびビニルモノマーとのエチレンのコポリマー、例えば、エチレンおよびビニルアセタートのコポリマー、エチレン、ビニルアセレートおよび無水マレイン酸のコポリマー(ArkemaからOrevac(登録商標)商品名で入手可能)、エチレンおよびアクリル酸エステルのコポリマー、エチレン、アクリル酸エステルおよび無水マレイン酸のコポリマー、エチレン、アクリル酸エステルおよび官能性アクリル酸エステル、例えば、グリシジルアクリレートまたはメタクリレートのコポリマー(ArkemaからLotader(登録商標)商品名で入手可能)、屈曲性アクリルポリマーまたはコポリマー、例えば、メタクリル酸エステルをベースとする樹脂、例えば、ポリブチルアクリレートおよびスチレンとのこのコポリマー、または他のアクリルもしくはビニルモノマーをベースとする樹脂、ジエンエラストマー、さらにこれらのブレンドを挙げることができる。

【0024】

好ましくは、屈曲性ポリマーとして、ゴム体の製造に有利に好適である以下の列記から選択される1種以上のエラストマーが使用される。

【0025】

従って、好ましくは、本発明による屈曲性ポリマーは、1種以上のジエンエラストマー

10

20

30

40

50

を含むことができる。用語「ジエンエラストマー」は、より具体的には以下のものを意味するものと理解される：

(1) 4 から 22 個の炭素原子を有する共役ジエンモノマー、例えば：1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジエチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 3 - エチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - クロロ - 1, 3 - ブタジエン、2 - メチル - 3 - イソプロピル - 1, 3 - ブタジエン、1 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ペンタジエンまたは 2, 4 - ヘキサジエンなどを重合させることにより得られたホモポリマー；

(2) 上記共役ジエンの少なくとも 2 種を互いに共重合させ、または上記共役ジエンの 1 種以上を、以下のものから選択される 1 種以上のエチレン性不飽和モノマーと共重合させることにより得られたコポリマー；

8 から 20 個の炭素原子を有するビニル芳香族モノマー、例えば：スチレン、オルト - 、メタ - またはパラメチルスチレン、「ビニルトルエン」市販混合物、パラ - (tert - ブチル) スチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼンまたはビニルナフタレンなど；

3 から 12 個の炭素原子を有するビニルニトリルモノマー、例えば、アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルなど；

アクリル酸またはメタクリル酸から、1 から 12 個の炭素原子を有するアルコールにより誘導されたアクリル酸エステルモノマー、例えば、メチルアクリラート、エチルアクリラート、プロピルアクリラート、n - ブチルアクリラート、イソブチルアクリラート、2 - エチルヘキシルアクリラート、メチルメタクリラート、エチルメタクリラート、n - ブチルメタクリラートまたはイソブチルメタクリラートなど；

(このコポリマーは、99 から 20 重量% の間のジエン単位および 1 から 80 重量% の間のビニル芳香族、ビニルニトリルおよび / またはアクリル酸エステル単位を含むことができる。)；

(3) エチレンおよび 3 から 6 個の炭素原子を有する - オレフィンを、6 から 12 個の炭素原子を有する非共役ジエンモノマーと共重合させることにより得られた三元コポリマー、例えば、エチレンおよびプロピレンから、上記タイプの非共役ジエンモノマー、例えば、特に、1, 4 - ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジエンにより得られたエラストマー (EPDM エラストマー) など；

(4) 天然ゴム；

(5) イソプテンおよびイソプレン (ブチルゴム) を共重合させることにより得られたコポリマー、さらにこれらのコポリマーのハロゲン化、特に塩素化または臭素化型；

(6) 上記エラストマー (1) から (5) の数種の互いのブレンド。

【0026】

本発明により使用することができるポリマーは、当業者に周知である慣用の重合技術により得ることができる。

【0027】

化学架橋によるポリマーの改質

永久化学架橋は、慣用の手段、例えば、硫黄加硫、過酸化物による架橋または少なくとも 2 本のポリマー鎖中に存在する反応性部位と化学的に反応することができる少なくとも二官能性の架橋剤による架橋により実施される。ポリマー鎖上の反応性部位と少なくとも二官能性の架橋剤の間の考えられる全ての化学的組合せは、この組合せがポリマー鎖間の永久共有結合を有する化学架橋ブリッジの確立を可能にすることを条件として使用される。従って、例えば、カルボン酸タイプの反応性部位を含むベースポリマーについて、適切な架橋剤は、この反応性部位と化学的に反応することができる任意の少なくとも二官能性の分子、例えば、ジアミン、ジオール、ジエポキシ、ジイソシアナートおよびこれらのそれぞれの組合せ、例えば、アルカノールアミンなどであり得る。別の例において、エポキシ (またはグリシジル) タイプの反応性部位を含むベースポリマーについて、架橋剤、エポキシに関して少なくとも二官能性であるものは、例えば、第 1 級アミン、ジアミン、ジ

10

20

30

40

50

オールまたはジカルボン酸であり得る。

【0028】

ポリマー中に可逆会合単位を含めるためのグラフト化または官能化によるポリマーの改質

【0029】

本発明の主題である材料中に、非共有結合を有する架橋ブリッジが存在することにより可能になる可逆架橋は、屈曲性ポリマー鎖上への会合基の導入または包含を要求する。

【0030】

本発明の好ましい形態によれば、確立された可逆会合は、物理的会合であり、本発明のよりいっそう好ましい形態によれば、物理的会合は、水素結合である。

【0031】

好ましくは、本発明の主題である材料中に用いられるポリマーは、このポリマーが窒素含有複素環をベースとする会合基を担持するように改質される。

【0032】

このために、改質剤を、改質すべきポリマーと反応させることができる。より具体的には、ポリマーの改質は、グラフト化により、即ち、前記ポリマーを、一方で、窒素含有複素環をベースとする会合基を担持し、および他方で、例えば、アミン、メルカプタン、エポキシ、イソシアナート、無水物、アルコールまたは酸基、好ましくは、アミン基から選択される反応性基を担持する改質剤と反応させることにより実施することができ、前記反応性基は、前記ポリマーにより担持される反応性官能基、例えば、酸、無水物、アルコール、メルカプタン、アミン、エポキシまたはイソシアナート官能基、好ましくは、無水物またはエポキシ官能基と共有結合を形成する。

【0033】

用語「会合基」は、水素、イオンおよび/または疎水結合を介して互いに会合することができる基を意味するものと理解される。本発明の好ましい形態によれば、会合基は、一般に、5または6個の環員を有する窒素含有複素環、好ましくは、二窒素含有複素環を含む、水素結合を介して会合することができる基である。本発明のこの好ましい形態により使用することができる会合基の例は、イミダゾリジニル、トリアゾリル、トリアジニル、ビスレイルおよびウレイドピリミジル基である。イミダゾリジニル基が好ましい。

【0034】

本発明の主題である材料中に用いられるポリマーを、このポリマーが窒素含有複素環をベースとする会合基を担持するように改質する別の手法は、ポリマー重合の間に、共重合させることができ、従ってこうしてポリマー鎖のこの骨格中に挿入させることができる一方、窒素含有複素環をベースとする前記会合基を担持する官能性モノマーを使用してポリマーを官能化させることである。ポリマー中へのイミダゾリジニル基の導入を可能にするモノマーの例として、エチルイミダゾリドンメタクリラートおよびエチルイミダゾリドンメタクリルアミドを挙げることができる。

【0035】

従って、改質剤は、式(B1)から(B4)のいずれか1つに対応する：

【0036】

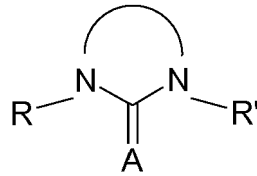
10

20

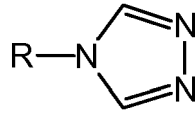
30

40

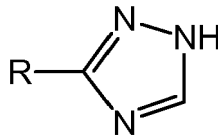
【化 1】



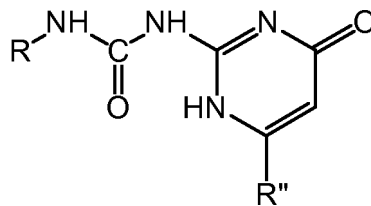
(B1)



(B2)



(B3)



(B4)

[式中、

R は、重合性基（会合基を担持する官能性モノマーと共重合させることにより導入する場合）を含む、少なくとも 1 個の反応性基を含む単位を示し、

R' は、水素原子を示し、

R'' は、水素原子または任意の基を示し、

A は、酸素もしくは硫黄原子または -NH 基、好ましくは、酸素原子を示す。]

改質剤の好ましい例は、2 - アミノエチルイミダゾリドン（U D E T A）、1 - （2 - [（2 - アミノエチル）アミノ]エチル）イミダゾリドン（U T E T A）、1 - （2 - [{ 2 - （2 - アミノエチルアミノ）エチル } アミノ] エチル）イミダゾリドン（U T E P A）、N - （6 - アミノヘキシル）- N' - （6 - メチル - 4 - オキソ - 1, 4 - ジヒドロピリミジン - 2 - イル）ウレア（U P y）、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール（3 - A T A）および 4 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール（4 - A T A）である。

【 0 0 3 7 】

本発明における使用には、U D E T A が好ましい。

【 0 0 3 8 】

これらの化合物の幾つかは、ウレアをポリアミンと反応させることにより得ることができる。例えば、U D E T A、U T E T A および U T E P A は、それぞれ、ウレアをジエチレントリアミン（D E T A）、トリエチレンテトラミン（T E T A）およびテトラエチレンペンタミン（T E P A）と反応させることにより調製することができる。

【 0 0 3 9 】

会合基の導入をグラフト化により行う場合、グラフト化プロセスは、反応性官能基を担持する改質剤およびポリマーを反応させることにより実施される。

【 0 0 4 0 】

この段階は、溶融状態で、例えば、押出機または密閉式混合機中で、50 から 300

10

20

30

40

50

、好ましくは、200 から280 の範囲であり得る温度において実施することができる。改質剤は、ポリマー単独とブレンドされ、または予備溶融された改質剤による固体ポリマー粒子の含浸を可能にする添加剤の助けによりブレンドされる。固体ブレンドは、押出機または混合機中に導入する前に、冷蔵して改質剤を固化させることによって、より均質にすることができる。グラフト化させるべきポリマーが溶融し始めた後に、改質剤を押出機または混合機中に計量供給することもできる。グラフト化温度における時間は、30秒間から5時間の範囲であり得る。改質剤は、好ましくは、グラフト化させるべきポリマーであり得るポリマーのマスターバッチの形態で押出機中に導入することができる。この導入法によれば、マスターバッチは、最大30重量%の改質剤を含むことができ；続いて、マスターバッチは、グラフト化操作の間にグラフト化させるべきポリマー中で「希釈」される。

10

【0041】

別の可能性によれば、グラフト化は、溶媒相、例えば、無水クロロホルム中で反応させることにより実施することができる。この例示的な場合（無水クロロホルム）において、反応温度は、5 から75 の範囲であり得、時間は、数分間から数日間の範囲であり、グラフト化前のポリマー濃度は、溶液の全重量に対して1から50重量%の間である。

【0042】

ポリマー上に導入される会合基の数は、永久化学架橋により良好な寸法安定性および良好な機械的特性を有する一方、操作環境のパラメーター、例えば、および温度または応力の時間特性などに応じて変化することができる異なる（非永久）架橋形式の導入に起因してより加工し易く、特定の特性、例えば、調整可能な機械的特性などを有する材料を生成させるのに十分でなければならない。

20

【0043】

この数は、改質剤の量を変えることにより、または反応時間および温度を調整することにより簡易調整することができる。一般に、改質剤の量は、未改質ポリマーの重量に対して0.1から20重量%、より好ましくは、0.5から10重量%を表し、および/またはポリマー鎖当たりの会合基の平均数は1から200の間であることが好ましい。

【0044】

従って、好ましくは、会合基を担持するグラフトまたはコモノマーによるポリマーの改質度は、ポリマーに対して0.1から20重量%の改質剤である。

30

【0045】

好ましい実施形態において、改質後のポリマー鎖当たりの会合基の平均数は、1から200の間である。

【0046】

従って、永久共有結合を有する架橋ブリッジのパーセントと、非共有結合を有する架橋ブリッジのパーセントとの比は、99/1から1/99の間であり、好ましくは、90/10から20/80の間である。

【0047】

グラフト化により改質すべきポリマーにより担持される反応性官能基が無水物官能基である場合、無水物官能基は、酸官能基を環化させることにより前記ポリマー上に作出することができる。この環化プロセスは、有利には、塩基性触媒条件下で実施することができる。好ましい塩基性触媒は、水酸化ナトリウムおよびナトリウムメトキシド NaOCH_3 を含む。環化は、触媒ならびに必要なに応じて光沢を付与し、黄変を減らすための他の添加剤、例えば、滑剤、酸化防止剤、染料および/または光学補正剤（optical corrector）の存在下で、酸基を担持するポリマーを単軸または二軸スクリュウ押出機中に導通させることにより実施することができる。押出温度は、200 から300の間、好ましくは、250 から280 の間であり得る。1回以上の押出通過を実施して所望レベルの環化（例えば、無水グルタル酸の形成）を得ることができる。別の可能性によれば、環化反応は、高真空下で実施することができる。環化度を制御し、得られる無水物官能基のレベルを調整することができ、このレベルは、例えば、0.1から20mo

40

50

1%の範囲であり得る。

【0048】

要するに、物理架橋を作出することができる会合基のベースポリマー中への導入をグラフト化により行う場合、このグラフト化は、上記の永久化学架橋の前、その間またはその後に行うことができる。

【0049】

会合基のこの導入を改質すべき屈曲性ポリマーの鎖の重合の間に官能化により行う場合、慣用の化学架橋は、重合の間またはその後に行うことができる。

【0050】

本発明の別の代替的な形態によれば、改質剤の反応性基、即ち、鎖内物理的結合を作出することができる会合基を導入するために使用される分子は、永久化学架橋をもたらすこともできる。

10

【0051】

この反応性基は：アミン、メルカプタン、エポキシ、イソシアナート、無水物、アルコールまたは酸、好ましくは、アミンであり得る。

【0052】

本発明の別の代替的な形態によれば、改質剤は、永久化学架橋をもたらすこともできる。

【0053】

従って、本発明の具体的な実施形態において、共有結合を有する永久架橋ブリッジおよび非共有結合を有する架橋ブリッジは、改質剤により形成される。

20

【0054】

例として、改質剤として、会合基を構成する複素環により担持される第1級アミン反応性基と第2級アミンの両方により永久化学架橋をもたらすことができるUDETAを挙げることができる。

【0055】

従って、本発明の別の主題は、屈曲性ポリマーをベースとする架橋材料を調製する方法であって、以下の段階：

(a) 前記ポリマーを永久化学架橋させる段階、

(b) 前記ポリマーを、(i) 窒素含有複素環をベースとする会合基をグラフト化させることにより、または(ii) 前記ポリマーの重合の間に、窒素含有複素環をベースとする会合基を担持するモノマーにより官能化させることにより物理架橋させる段階を含む方法である。

30

【0056】

段階a) およびb) (i) は、任意の順序で、または同時に行うことができる。

【0057】

添加剤

本発明による材料は、そのまま、または1種以上の化合物、例えば、油留分、溶媒、無機および有機充填剤、可塑剤、粘着付与樹脂、加工助剤、滑剤、酸化防止剤、抗放射線(抗UV)添加剤、顔料ならびに/もしくは染料との単相もしくは多相ブレンドで使用することができる。

40

【0058】

特に、本発明による材料に添加することができる添加剤は、特に以下のものである：

滑剤、例えば、ステアリン酸およびこのエステル、ワックスエステル、ポリエチレンワックス、パラフィンワックスまたはアクリル系滑剤、染料、

無機または有機顔料、例えば、文献「Plastics Additives and Modifiers Handbook, Section VIII, Colorants」、J. Edenbaum, Ed., Van Nostrand, pages 884 - 954に記載のもの。使用することができる顔料の例として、カーボンブラック、二

50

酸化チタン、白土、金属粒子またはMerckにより販売されているIriodin（登録商標）商標の処理雲母粒子を挙げることができ、

可塑剤、

熱および/またはUV安定剤、例えば、ArkemaからのThermolite（登録商標）を含む、ステアリン酸スズ、ステアリン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウムまたはステアリン酸ナトリウム、

補助安定剤、例えば、エポキシ化天然油、

酸化防止剤、例えば、フェノール系、含硫黄、またはホスファイトの酸化防止剤、

充填剤または補強剤、特にセルロース充填剤、タルク、炭酸カルシウム、雲母または珪灰石、ガラスまたは金属酸化物もしくは水和物、

帯電防止剤、

殺カビ剤または殺生物剤、

発泡部材の製造に使用される発泡剤、例えば、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルまたはジエチルアゾビスイソブチラート、

三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛および臭素化または塩素化リン酸エステルを含む難燃剤、

溶剤、ならびに

これらの混合物。

【0059】

本発明の主題である材料は、種々の物品の製造において、特に圧延、押出、押出ブロー成形、慣用の成形、射出成形、回転成形、熱成形などにより使用することができる。

【0060】

従って、本材料は、ゴム製の任意の物体、例えば、リークタイトシール、断熱材または防音材、タイヤ、ケーブル、外装、フットウェアソール、包装、被覆（塗料、フィルムまたは化粧用製品）、パッチ（化粧用または皮膚医薬用）または活性成分を捕捉および放出する他の系、外傷用医薬材料、弾性クランプカラー、真空管、流体輸送用の管および屈曲性チューブ材ならびに、一般に、弾性挙動を示さなければならない一方、良好な屈曲性、良好な疲労強さ、良好な衝撃強さおよび良好な引裂強さを有する部材を製造するために使用することができる。この材料は、接着剤もしくは化粧用組成物またはインク、ワニスまたは塗料配合物の一部を形成することもできる。

【0061】

本発明のより良好な理解は以下の実施例に照らして得られ、この実施例は、説明の目的のためにのみ挙げられるにすぎず、添付の特許請求の範囲により定義される本発明の範囲を限定する目的を有するものではない。

【実施例】

【0062】

以下の実施例において、化学的および物理的に架橋させるべきベース屈曲性ポリマーは、エチレン、メチルアクリラートおよびグリシジルメタクリラートのコポリマーであり、ArkemaからLotader（登録商標）AX8900の名称で販売されている。このベースポリマーを、充填剤（カーボンブラックおよび炭酸カルシウム）、ポリマーを周囲温度においてより屈曲性にする可塑剤、滑剤および加工助剤を使用して配合する。ベース材料の典型的な配合および成分の機能を表Iに挙げる。

【0063】

10

20

30

40

【表 1】

表 I

製品	機能	ポリマー 100 部当たりの部
Lotader(登録商標)AX8900	ベースポリマー	(100 部)
カーボンブラック N 772	充填剤	30
炭酸カルシウム	充填剤	30
Nycoflex(登録商標)ADB 30	可塑剤	10
ステアリン酸	滑剤/粘着防止剤	1.5
Ofalub(登録商標)SEO	加工助剤	1

10

【0064】

これらの製品を、Brabender(登録商標)またはHaake(登録商標)タイプの密閉式混合機中で、エポキシ化ポリマーの融点(60)よりも高い温度において、ブレンドが均質になるまでブレンドする。続いて、こうして得られたブレンドを、会合基を担持する改質剤、2-アミノエチルイミダゾリドン(UDETA)の様々な量とブレンドし、均質なブレンドが得られるまで混合機に再度導通させる。UDETAの様々な含有量とのブレンドの組成を表IIに示す。

【0065】

【表 2】

表 II

生成物	ブレンド 1(ポリマー100部当たりの部)	ブレンド 2(ポリマー100部当たりの部)	ブレンド 3(ポリマー100部当たりの部)	ブレンド 4(ポリマー100部当たりの部)
Lotader(登録商標)AX8900	(100)	(100)	(100)	(100)
N 772	30	30	30	30
CaCO ₃	30	30	30	30
Nycoflex(登録商標)ADB 30	10	10	10	10
ステアリン酸	1.5	1.5	1.5	1.5
Ofalub(登録商標)SEO	1	1	1	1
UDETA	8.47	4.18	6.27	10

20

30

【0066】

UDETAの添加に起因するレオロジー特性の変化は、材料のペレットについて、ねじりモーメントを様々な温度または様々な時間において測定することを可能にするレオメータにおいて追跡することができる。試験は、パラメータとしての周波数による動的形式において実施することもできる。この配合物へのUDETAの添加は、温度または所与の温度における時間に依りて、ポリマー鎖へのUDETAのグラフト化を伴い得るが、UDETAによりもたらされるポリマー鎖の化学架橋も伴い得るモーメントの増加をもたらす。表IIにおいて、ブレンド1は、UDETAのアミンとポリマーのエポキシ単位との化学量論を示す。ブレンド2から4は、UDETA/エポキシのモル比として表現して、それぞれ、0.5、0.75および1.2の化学量論に対応する。UDETAの第1級アミンとエポキシ単位とのグラフト化反応は迅速であり、中温(典型的には、100 未満)において生じる。UDETAを使用して化学架橋を得るため、第1のエポキシ/UDETA反応の得られた第2級アミンを別のポリマー鎖のエポキシ基と再び反応させなければならない。別の可能性は、第1のエポキシ/UDETA反応後、別の鎖のエポキシとの反応の第2の段階に参与するのがイミダゾリドン環の水素である。全ての場合、第2の反応は緩慢であり、より高温において生じる。水素(物理的)結合を確立させる可能性を取る官能化(UDETAによる簡易グラフト化)に対して化学架橋度を制御するため、ブレン

40

50

ドの化学量論、さらにアニール温度を調整する。種々のブレンドについて温度に応じたレオメータ - におけるモーメントの変化を表 III に示す。

【 0 0 6 7 】

【 表 3 】

表 III

生成物	ブレンド 1 モーメント (dN m)	ブレンド 2 モーメント (dN m)	ブレンド 3 モーメント (dN m)	ブレンド 4 モーメント (dN m)
40°C	29	27	27	30
50°C	16	20	16	15
75°C	17	21	18	15
100°C	19	24	22	16
150°C	25	32	30	19
200°C	28	36	35	20
220°C	23	35	32	15

10

【 0 0 6 8 】

この表は、U D E T A が不足した化学量論 (0 . 5 および 0 . 7 5) を有するブレンドが最大のモーメントをもたらす一方、当量の U D E T A / エポキシおよび過剰の U D E T A を有するブレンドがより低いモーメントを示すことを示す。このことは、0 . 5 および 0 . 7 5 の U D E T A / エポキシを含むブレンドがより化学的に架橋することになり、エポキシ基が過剰であり、より容易に U D E T A と 2 回反応することができるからである。比 1 および 1 . 2 を有するブレンドは本質的に物理的に架橋し、エポキシ基は第 1 の U D E T A グラフト化反応により消費された。極めて大部分に物理架橋を有するブレンド (ブレンド 1 および 4) が高温 (> 2 0 0) におけるモーメントの顕著な降下を示し、このことは、この温度における物理的結合の連続的な解離を明らかにする一方、化学架橋の良好な比率を示すブレンドは、実質的に一定のモーメントまたは低下の少ないモーメントを保持する傾向にあることを指摘することも有利である。これらの実施例は、永久化学架橋および物理架橋を組合せ、用途に合わせて特性が変えられた材料を得るという利点を明示する。

20

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/051733

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J3/24 C08F8/30 C08F220/34 C08G85/00		
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) C08J C08F C08G		
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, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YOUNG-WOOK CHANG; MISHRA J K; JONG-HOON CHEONG; DONG-KOOK KIM E: "Thermomechanical properties and shape memory effect of epoxidized natural rubber crosslinked by 3-amino-1,2,4-triazole" POLYMER INTERNATIONAL, vol. 56, 2007, pages 694-698, XP002520252 page 697, left-hand column -/-	2-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 January 2010		Date of mailing of the international search report 21/01/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Masson, Patrick

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/FR2009/051733

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SCHADEBRODT J ET AL: "NEW THERMOREVERSIBLE AND COMBINED NETWORKS VIA HYDROLILYLATION WITH NEUTRAL PT(II)-COMPLEXES" KAUSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE, HUTHIG VERLAG, HEIDELBERG, DE, vol. 52, no. 9, 1 September 1999 (1999-09-01), pages 555-564, XP000859668 ISSN: 0948-3276 page 560	2-11
A	HILGER C ET AL: "Multiphase thermoplastic elastomers by combination of covalent and association chain structures: 2. Small-strain dynamic mechanical properties" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 31, no. 5, 1 May 1990 (1990-05-01), pages 818-823, XP024115355 ISSN: 0032-3861 [retrieved on 1990-05-01] page 819, right-hand column; figure 1	2-11
X	CHINO K; ASHIURA M: "Thermoreversible cross-linking rubber using supramolecular hydrogen-bonding networks" MACROMOLECULES, vol. 34, no. 26, 18 December 2001 (2001-12-18), pages 9201-9204, XP002520253 scheme itable 1	2-11
A	US 2008/175139 A1 (DIPIETRO RICHARD ANTHONY [US] ET AL) 24 July 2008 (2008-07-24) claims	2-11
X	US 2004/059060 A1 (CHINO KEISUKE [JP] ET AL) 25 March 2004 (2004-03-25) examples	2-11
A	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 2005, NAKAMURA K-I ET AL: "Polymer networks with thermoreversible crosslinks" XP002520254 Database accession no. E2006159817172 abstract -/--	2-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2009/051733

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	& POLYMER PREPRINTS, JAPAN - 54TH SPSJ SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES - POLYMER PREPRINTS, JAPAN 2005 SOCIETY OF POLYMER SCIENCE JP, vol. 54, no. 2, 2005, page 3668, ----- US 2004/010090 A1 (CHINO KEISUKE [JP] ET AL) 15 January 2004 (2004-01-15) page 2, paragraph 14-23 page 4, paragraphs 52,53 page 10, paragraphs 134,135 -----	2-11
X	DE 101 31 659 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 10 January 2002 (2002-01-10) page 18, paragraph 136-140 -----	2-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2009/051733

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)	
This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:	
1. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. <input checked="" type="checkbox"/>	Claims Nos.: 1 (completely); 4-5, 11 (in part) because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: See annex sheet
3. <input type="checkbox"/>	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)	
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:	
1. <input type="checkbox"/>	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. <input type="checkbox"/>	As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. <input type="checkbox"/>	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. <input type="checkbox"/>	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Remark on Protest	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2009/051733

Continuation of Box II.2**Claims 1 (entirely); 4, 5 & 11 (in part)**

Claims 1 and 11 relate to a very wide variety of materials, yet only a very small number of the claimed materials are supported in accordance with PCT Article 6 and disclosed in accordance with PCT Article 5. In the present case, the claims are so lacking in support and the disclosure in the description is so limited that it is not possible to carry out a meaningful search covering the full range of claimed subject matter (PCT International Search and Preliminary Examination Guidelines, 9.19 and 9.23). Consequently, the search was directed to the parts of the claims that are properly supported and disclosed, i.e. the parts relating to the materials wherein the cross-linking bridges having non-covalent bonds include associative nitrogenous-heterocyclic groups (claim 2 and examples). Consequently, no search was carried out in respect of claim 1, whereas claims 4, 5 and 11 were limited to the subject matter of claim 2.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the policy of the EPO when acting as International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This applies whether or not the claims were amended after receipt of the search report or during any Chapter II procedure. The applicant is reminded that if the application proceeds to the regional phase before the EPO an additional search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guidelines, Part C, VI, 8.2), as long as the problems which led to the declaration under PCT Article 17(2) have been resolved.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2009/051733

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008175139 A1	24-07-2008	US 2008186612 A1	07-08-2008
US 2004059060 A1	25-03-2004	NONE	
US 2004010090 A1	15-01-2004	DE 10330291 A1	05-02-2004
		JP 4076381 B2	16-04-2008
		JP 2004035822 A	05-02-2004
DE 10131659 A1	10-01-2002	US 2002022700 A1	21-02-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/051733

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. C08J3/24	C08F8/30	C08F220/34 C08G85/00
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) C08J C08F C08G		
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 cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	YOUNG-WOOK CHANG; MISHRA J K; JONG-HOON CHEONG; DONG-KOOK KIM E: "Thermomechanical properties and shape memory effect of epoxidized natural rubber crosslinked by 3-amino-1,2,4-triazole" POLYMER INTERNATIONAL, vol. 56, 2007, pages 694-698, XP002520252 page 697, colonne de gauche ----- -/--	2-11
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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		*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
E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date		*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
L document pouvant jeter 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)		*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
O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens		*A* document qui fait partie de la même famille de brevets
P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
15 janvier 2010		21/01/2010
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 Fax: (+31-70) 340-3015		Fonctionnaire autorisé Masson, Patrick

3

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/051733

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	SCHADEBRODT J ET AL: "NEW THERMOREVERSIBLE AND COMBINED NETWORKS VIA HYDROLILYLATION WITH NEUTRAL PT(II)-COMPLEXES" KAUTSCHUK UND GUMMI - KUNSTSTOFFE, HUTHIG VERLAG, HEIDELBERG, DE, vol. 52, no. 9, 1 septembre 1999 (1999-09-01), pages 555-564, XP000859668 ISSN: 0948-3276 page 560	2-11
A	HILGER C ET AL: "Multiphase thermoplastic elastomers by combination of covalent and association chain structures: 2. Small-strain dynamic mechanical properties" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, vol. 31, no. 5, 1 mai 1990 (1990-05-01), pages 818-823, XP024115355 ISSN: 0032-3861 [extrait le 1990-05-01] page 819, colonne de droite; figure 1	2-11
X	CHINO K; ASHIURA M: "Thermoreversible cross-linking rubber using supramolecular hydrogen-bonding networks" MACROMOLECULES, vol. 34, no. 26, 18 décembre 2001 (2001-12-18), pages 9201-9204, XP002520253 scheme 1 tableau 1	2-11
A	US 2008/175139 A1 (DIPIETRO RICHARD ANTHONY [US] ET AL) 24 juillet 2008 (2008-07-24) revendications	2-11
X	US 2004/059060 A1 (CHINO KEISUKE [JP] ET AL) 25 mars 2004 (2004-03-25) exemples	2-11
A	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; 2005, NAKAMURA K-I ET AL: "Polymer networks with thermoreversible crosslinks" XP002520254 Database accession no. E2006159817172 abrégé -/--	2-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/FR2009/051733
--

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	& POLYMER PREPRINTS, JAPAN - 54TH SPSJ SYMPOSIUM ON MACROMOLECULES - POLYMER PREPRINTS, JAPAN 2005 SOCIETY OF POLYMER SCIENCE JP, vol. 54, no. 2, 2005, page 3668, ----- US 2004/010090 A1 (CHINO KEISUKE [JP] ET AL) 15 janvier 2004 (2004-01-15) page 2, alinéa 14-23 page 4, alinéas 52,53 page 10, alinéas 134,135 -----	2-11
X	DE 101 31 659 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 10 janvier 2002 (2002-01-10) page 18, alinéa 136-140 -----	2-11

3

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième suite) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2009/051733**Cadre n° II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)**

Le rapport de recherche internationale n'a pas été établi en ce qui concerne certaines revendications conformément à l'article 17.2)a) pour les raisons suivantes :

1. Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration chargée de la recherche internationale n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir :

2. Les revendications n^{os} 1 (complètement); 4-5, 11 (en partie) parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier :
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210

3. Les revendications n^{os} parce qu'elles sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre n° III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. Comme toutes les taxes additionnelles exigées ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. Comme toutes les revendications qui se prêtent à la recherche ont pu faire l'objet de cette recherche sans effort particulier justifiant des taxes additionnelles, l'administration chargée de la recherche internationale n'a sollicité le paiement d'aucunes taxes de cette nature.

3. Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}:

4. Aucune taxes additionnelles demandées n'ont été payées dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}:

- Remarque quant à la réserve
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant et, le cas échéant, du paiement de la taxe de réserve.
- Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant mais la taxe de réserve n'a pas été payée dans le délai prescrit dans l'invitation.
- Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

Demande internationale No. PCT/FR2009 /051733

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 1(complètement); 4-5, 11(en partie)

Les revendications 1 et 11 présentes ont trait à une très grande variété de matériaux. Un fondement et exposé au sens de l'article 6 et 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces matériaux revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible(Directives du PCT, 9.19 et 9.23). Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux matériaux dans lesquels les ponts réticulants à liaison non covalente comprennent des groupes associatifs à base d'hétérocycle azotés (revendication 2 et exemples). Par conséquent, la revendication 1 n'a pas été recherchée et les revendications 4, 5 et 11 ont été limitées à l'objet de la revendication 2.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT).Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche.Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.2) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2009/051733

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008175139 A1	24-07-2008	US 2008186612 A1	07-08-2008
US 2004059060 A1	25-03-2004	AUCUN	
US 2004010090 A1	15-01-2004	DE 10330291 A1	05-02-2004
		JP 4076381 B2	16-04-2008
		JP 2004035822 A	05-02-2004
DE 10131659 A1	10-01-2002	US 2002022700 A1	21-02-2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J002 AC031 AC061 AC091 BB071 BB151 BN151 BP011 BP031 EU106 EU136
EU166 EU186 FD010 FD020 FD060 FD090 FD130 FD170 FD320 GB01
GC00 GG00 GH01 GJ01 GL00 GN01