

(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2010-506984

(P2010-506984A)

(43) 公表日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.
C08F 290/06

(2006.01)

F 1
C08F 290/06テーマコード (参考)
4 J 1 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2009-532735 (P2009-532735)
 (86) (22) 出願日 平成19年10月19日 (2007.10.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年6月1日 (2009.6.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/009109
 (87) 国際公開番号 W02008/046652
 (87) 国際公開日 平成20年4月24日 (2008.4.24)
 (31) 優先権主張番号 102006049381.8
 (32) 優先日 平成18年10月19日 (2006.10.19)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591056237
 ジュートーヒェミー アクチェンゲゼルシ
 ャフト
 Sued-Chemie AG
 ドイツ連邦共和国、デー-80333 ミ
 ュンヘン、レンバッハプラッツ 6番
 Lenbachplatz 6, D-8
 0333 Muenchen, Germa
 ny
 (74) 代理人 100105050
 弁理士 鷲田 公一
 (72) 発明者 シュロード マティアス
 ドイツ国 64859 エッパーツハウゼ
 ン オーデンヴァルトリング 35

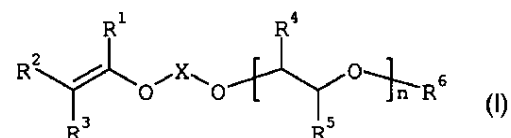
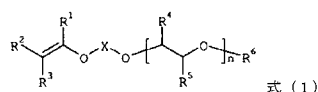
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性グラフトポリマー

(57) 【要約】

本発明は、下記式1で表される少なくとも1つのマクロモノマーと、重合性エチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも1つの他のモノマーとを共重合して得られるグラフトポリマーに関する。

【化1】



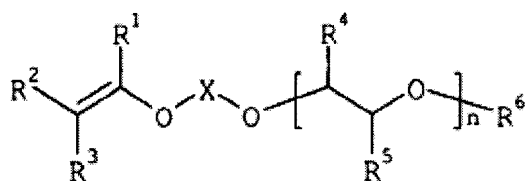
(式中、Xは炭素数1～12の分岐また未分岐の2価アルキレン残基を表し、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、R⁶は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、硫酸基、リン酸基、またはジカルボン酸のモノエステルおよびその塩を表し、nは5～500である)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 1 で表される少なくとも 1 つのマクロモノマーと、重合性エチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも 1 つの他のモノマーとを共重合して得られるグラフトポリマー。

【化 1】



式 (1)

10

(式中、X は炭素数 1 ～ 12 の分岐また未分岐の 2 価アルキレン残基を表し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、硫酸基、リン酸基、またはジカルボン酸のモノエステルおよびその塩を表し、 n は 5 ～ 500 である)

【請求項 2】

前記少なくとも 1 つの他のモノマーの分子量は 5000 g/mol 未満である、請求項 1 に記載のグラフトポリマー。

【請求項 3】

20

サイズ排除クロマトグラフィーによる平均分子量は 5000 ～ 200000 g/mol である、請求項 1 ～ 2 のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【請求項 4】

前記式 1 で表される少なくとも 1 つのマクロモノマーのグラフトポリマー中における割合は少なくとも 1 mol % である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの他のモノマーは (メタ) アクリル酸、その誘導体、およびスチレンから選ばれる、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【請求項 6】

30

前記 (メタ) アクリル酸誘導体は、アルキル基の炭素数が 1 ～ 22 である、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、および (メタ) アクリル酸アルキルアミドから選ばれる、請求項 5 に記載のグラフトポリマー。

【請求項 7】

式 1 で表される少なくとも 1 つのマクロモノマーと、重合性エチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも 1 つの他のモノマーとを用意し、均質相または不均質相でラジカル重合させる、請求項 1 に記載のグラフトポリマーの製造方法。

【請求項 8】

前記式 1 で表される少なくとも 1 つのマクロモノマーおよび前記少なくとも 1 つの他のモノマーの溶液または水性エマルジョンを溶媒または水を用いて調製し、該モノマーをラジカル重合させる、請求項 7 に記載の製造方法。

40

【請求項 9】

ラジカル重合を行うために、重合開始剤を前記溶液または前記水性エマルジョンに添加する、請求項 7 または 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記溶液に連鎖移動剤を添加する、請求項 7 ～ 9 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 11】

分散媒体と、固体と、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のグラフトポリマーとを少なくとも含む分散液。

【請求項 12】

50

前記固体は顔料である、請求項 1 1 に記載の分散液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフトポリマー、該グラフトポリマーの製造方法、およびその分散剤としての使用に関する。

【背景技術】

【0002】

固体を液状媒体に分散するとき、例えば塗料やラッカーを調製するとき、固体は分散されて一次微粒子となり液状分散媒体により濡らされる。かかる一次微粒子は、均質な分散液が得られるように分散媒体中にできるだけ均一に分布しなければならない。また、分散処理後、分散液は安定していなければならない。つまり、一次微粒子が再凝集してより大きな凝集体となり、沈降して分散液が再び分離してはならない。不完全な分散の結果、凝集体が分散液中に残留し、すなわち一次微粒子の凝集が発生し、液体系の粘性上昇、塗料および塗膜の色ズレや光沢の喪失、プラスチックの機械的強度の減少などが生じてしまう。

【0003】

分散に必要なエネルギーおよび分散に掛かる時間を最小限にするために分散剤を使用する。分散剤は界面活性化合物であり、固体表面と分散媒体との界面に作用するため、顔料凝集体を一次粒子に分散することができる。通常、分散媒体と固体の極性は異なるため、固体表面が分散媒体によって直接濡れることはない。分散剤は、通常、ポリマー化合物であり極性の異なる複数のセグメントを有する。そのため、分散剤の一方の極性のセグメントが固体表面と好適に相互作用でき、他方の極性のセグメントが分散媒体と好適に相互作用することができる。極性の異なる複数の領域を形成するために、分散剤は、アニオン性、カチオン性、または中性電荷のセグメントを有することができる。分散剤の他の効果は、立体的障害または同一符号の電荷で帯電された基が互いに反発し合うことにより、分散された一次粒子の再凝集を防ぐことである。

【0004】

特に顔料濃縮物を調製する場合は、顔料濃度はできるだけ高く、すなわちバインダーや溶剤の割合は低くしなければならない。多くの分散剤は、分散媒体中で顔料すなわち固体を十分に安定化することができるにも拘わらず、分散液の粘性の低減能は十分ではない。これは、分散媒体として水を使用する場合に特に問題となる。粉砕物を水に分散させる場合、粘性が著しく上昇することがあるため、得られる分散液の更なる処理を可能とするためには、より多くの分散剤、溶剤または共溶剤を添加しなければならない。しかしながら、これは、分散液における顔料すなわち固体の割合が減少することを意味する。環境保護の観点から、有機溶剤の割合をできるだけ低くしようとする試み、つまり分散溶媒として水だけを使用する試みがなされている。また、コスト面から、分散液に添加する添加剤の数をできるだけ少なくすることが考えられている。したがって、通常は、分散液に消泡剤を添加して分散処理中の泡の形成を抑制する必要がある。多くの添加剤は、たしかに、分散液の一定の特性を向上させるが、同時に、他の特性の悪化も許容しなければならないことが多い。例えば、親水性添加剤を使用した場合、感湿性または耐水性が増加したり減少したりする問題がある。また分散剤は、一般的に親水性セグメントを有するため、例えばラッカーに添加すると、ラッカーの耐湿性を低下させてしまう。

【0005】

分散液から得た塗膜などの耐水性をできるだけ低下させないという要求に加え、分散剤は、着色層の色強度や光沢などの他の比色特性を向上させなければならない。

【0006】

特許文献 1 には、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマー 50～93 重量%と、分子量が 1000～20000 g/mol である、少なくとも 1 つのエチレン性不飽和マクロモノマー 2～25 重量%と、少なくとも 1 つの重合性イミダゾール誘導体 5～25 重量

%とを含むモノマー混合物（合計：100重量%）をラジカル重合して得られるイミダゾール基含有分岐ポリマーが記載されている。エチレン性不飽和マクロモノマーはポリマー主鎖の側鎖を形成する。エチレン性不飽和モノマーとしては、炭素数1～22の直鎖または分岐アルコールのアクリレートおよび／またはメタクリレートが好ましく使用される。他の好適なエチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが含まれる。ビニルイミダゾールは、イミダゾール基含有モノマーとして好ましく使用される。前記マクロモノマーは、例えば、炭素数1～22の直鎖または分岐アルコールの（メタ）アクリル酸エステルを、個々の末端（メタ）アクリル基機能を保持させるように重合して得られる。他の好適なマクロモノマーとしては、例えばモノヒドロキシルポリシロキサンと（メタ）アクリル酸との反応により得られる、モノビニル末端ポリジメチルシロキサンが挙げられる。これらのポリマーは例えば、塗料、ペースト、および／または、顔料および／または充填剤を含む成形用化合物を調製する際の分散剤として使用可能である。

10

【0007】

特許文献2には、水溶液系の分散剤として好適なグラフトポリマーが記載されている。ポリマー主鎖は側鎖と比較して疎水性であり、疎水性の（メタ）アクリル酸誘導体モノマーから形成されている。ポリマー主鎖の最大30重量%は、ポリマーの顔料表面への結合力を高める官能基を有するモノマーから形成されている。ポリマー主鎖は親水性側鎖を有しており、これらはアニオン性基を有するか或いは中性のいずれかである。アニオン性側鎖はアニオン性の親水性マクロモノマーから形成されており、これらは（メタ）アクリル酸誘導体の重合により得られ、かかるマクロモノマーは、重合酸基を有するモノマーを2～100重量%を有する。非イオン性側鎖は、重合によりグラフトポリマーの主鎖に取り込まれる末端（メタ）アクリル酸基を有する親水性ポリ（アルキレングリコール）（メタ）アクリル酸マクロモノマーから形成される。ポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールが好ましい。

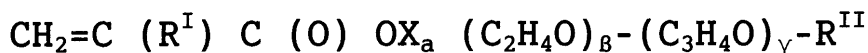
20

【0008】

特許文献3には、側鎖に末端リン酸基を有する塗料用分散剤が記載されている。この分散剤は、リン酸基含有エチレン性不飽和モノマーの共重合により得られる。このリン酸基含有エチレン性不飽和モノマーはポリアルキレンオキシドによりエステル化された（メタ）アクリル酸から誘導され、末端水酸基はリン酸基によりエステル化されるか、或いは末端エポキシ基となっている。このモノマーは下記一般式で表される構造を有する。

30

【化1】



（式中、 α は0または1であり、 $\alpha=1$ のとき、Xは二価アルキル基、二価アリール基または二価アラルキル基を表す。 β および γ は、それぞれ独立して、0～100を表す（ただし、 β 及び γ は同時に0ではない）。 R^{I} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{II} は PO_3H_2 基、水酸基およびエポキシ基から選ばれる基を表す）

40

【0009】

特許文献4には、（A）スルホン基含有不飽和モノマーと、（B）ポリオキシアルキレン鎖を有する非イオン性モノマーと、（C）（i）1分子につき2つの第三級アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーもしくは（ii）1分子につき1つの第三級アルキル基および1つの第二級水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーと、（D）他のエチレン性不飽和モノマーとを重合することにより得られる、分散剤として好適なポリマーが記載されている。好適な前記モノマー（B）は、下記式で表される構造を有するものである。

【化 2】



(式中、 $\text{R}^{\text{I I I}}$ は水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^{\text{I V}}$ は水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を表す。 ε は 6～50 の整数を表し、 δ は 2 または 3 を表す。オキシアルキレン単位 $\text{C}_\delta\text{H}_{2\delta}\text{O}$ について、 δ が 2 であるときまたは 3 であるときの何れの場合も、 ε は δ と同一でも異なってもよい)

【0010】

特許文献 5 には、(a) アルキル基で置換されてもよいスチレン 0～80 mol % と、(b) 長鎖アルコール (アルキル鎖は酸素原子が介在されていてもよい) でエステル化されている (メタ) アクリル酸 0～70 mol % と、(c) 少なくとも 1 つの塩基性窒素原子を有する複素環基を少なくとも 1 つ有する、少なくとも 1 つのモノマー 5～50 mol % と、(d) 架橋可能な基を有するモノマー 0～10 mol % と、他のモノマー 0～20 mol % とを重合して得られる、分散剤として使用可能なポリマーが記載されている。

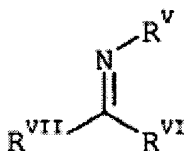
【0011】

特許文献 6 には、顔料分散剤として使用可能なアミン変性ポリマーの製造方法が記載されている。このポリマーは、イソシアネート基含有エチレン性不飽和モノマーを、該イソシアネート基と反応可能な基を有さない他のモノマーと重合させることにより得られる。重合反応中またはその後、イソシアネート基を (1) ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルおよび末端アミノ基含有ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルからなる群から選ばれる化合物、(2) 少なくとも 1 つの第三級アミノ基および前記イソシアネート基と反応可能な官能基を有する化合物、および任意で (3) 前記イソシアネート基と反応可能な官能基を有する他の化合物と反応させる。

【0012】

特許文献 7 には、(a) (i) 官能基としてイソシアネート基、無水物基またはエポキシ基を有するエチレン性不飽和モノマーと (ii) 前記 (i) の官能基と反応可能な官能基を有さない少なくとも 1 つのエチレン性不飽和モノマーとを重合することにより得られる官能化コポリマーと、(b) ポリアルキレングリコールホモポリマー、コポリマー、およびその混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの化合物と、(c) (i) 脂肪族基、芳香族基および置換芳香族基により置換されていてもよいヒドラジド、および (ii) 下記式で表されるイミンからなる群から選択される顔料表面と相互作用可能な基を有する化合物と、を反応させることにより得られる、顔料分散剤が記載されている。

【化 3】



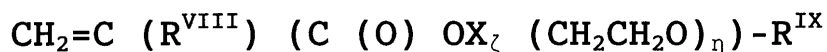
(式中、 R^{V} は OH または NHR' を表し、 R' は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 $\text{R}^{\text{V I}}$ および $\text{R}^{\text{V I I}}$ は同一でも異なってもよく、脂肪族基、芳香族または縮合芳香族基、およびベンゾイル基またはアルカノイル基からなる群から選択される官能基を表す (前記基はアルキル基、アルコキシ基、水酸基またはハロゲン原子により置換されていてもよい))

【0013】

特許文献 8 には、分散剤として水系分散媒体に使用可能なグラフトポリマーが記載されている。このグラフトポリマーは、ポリマー主鎖または側鎖のいずれかが親水性であり、いずれの場合も残りの全ての鎖が疎水性となるように構成されている。ポリマー主鎖および側鎖は、エチレン性不飽和モノマーの重合により得られる。疎水性部はエチレン性不飽和モノマーから得られ、グラフトポリマーの疎水性部分に対して少なくとも 50 重量% は (メタ) アクリル酸の芳香族エステル、(メタ) アクリル酸アミド、およびビニルアリー

ルエステルからなる群から選ばれるモノマーに由来する。グラフトポリマーの親水性部は、アニオン性ポリマー中で、任意で保護されている酸基を有するモノマーから形成される。好適なモノマーは、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸である。好適な保護モノマーは、トリメチルシリル(メタ)アクリレート、1-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-エトキシ(メタ)アクリレート、2-テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレートである。カチオン性グラフトポリマーの場合、カチオン性部分はアミノ基含有モノマーから由来する。好適なモノマーは、N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、4-アミノスチレン、または2-ビニルピリジンである。非イオン性の親水性モノマーは、下記式で表される構造を有する。

【化4】



(式中、 ζ は0または1である。 $\zeta=1$ の場合、Xは2価アルキル基、2価アリール基または2価アラルキル基を表し、 η は1~100であり、 R^{VII} は水素原子またはメチル基を表し、 R^{IX} は水素原子、および炭素数1~4のアルキル基からなる群から選ばれる)

【0014】

特許文献9には、(メタ)アクリルアミドおよび(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる疎水性モノマーと、(メタ)アクリルアミドスルホン酸、(メタ)アクリルアミドジスルホン酸およびスチレンスルホン酸からなる群から選ばれる親水性モノマーとの共重合により得られる分散剤が記載されている。

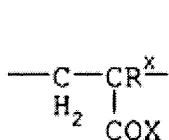
【0015】

特許文献2には、分散剤として水溶液系で使用可能なグラフトポリマーが記載されている。このグラフトポリマーは、アニオン性または非イオン性の親水性側鎖が結合した疎水性ポリマー主鎖を有する。非イオン性側鎖は、(メタ)アクリル酸末端のポリアルキレングリコールを重合によりポリマー主鎖に組み込むことにより、グラフトポリマーへ組み込まれる。

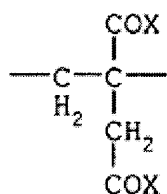
【0016】

特許文献10には、不飽和モノカルボン酸誘導体もしくは不飽和ジカルボン酸誘導体、およびオキシアルキレングリコールアルケニルエーテルにから得られるコポリマーが記載されており、無機バインダーまたはアスファルトバインダー系の水性懸濁液(コンクリート混合物など)の添加剤として好適である。このコポリマーは、少なくとも3つの成分、好ましくは少なくとも4つの成分(a)、(b)、(c)、(d)を含む。25~98.99mol%の量で配合される第1の成分(a)は、モノカルボン酸誘導体またはジカルボン酸誘導体であって、下記一般式Ia、Ib、またはIcで表される。

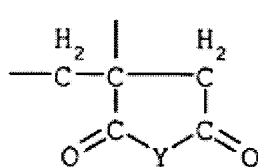
【化5】



Ia



Ib



Ic

【0017】

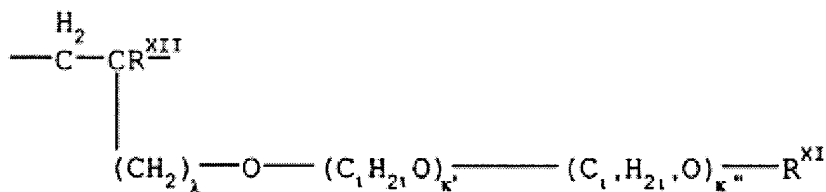
モノカルボン酸誘導体Iaの場合、 R^{X} は水素原子または炭素数1~20の脂肪族炭化水素残基を表す。式IaおよびIbにおいて、Xは $-\text{OM}_\theta$ および/または $-\text{O}-(\text{C}_\text{L}\text{H}_{2\text{L}}\text{O})_\text{K}-\text{R}^{\text{XI}}$ 、または $-\text{NH}-(\text{C}_\text{L}\text{H}_{2\text{L}}\text{O})_\text{K}-\text{R}^{\text{XI}}$ を表す(ただし、Mは水素原子、または1価または2価の金属カチオン、アンモニウムまたは有機アミン残基を表し、Mが1価金属カチオンであるか2価の金属カチオンであるかによって、 θ は0.

5または1である)。R^{XI}は水素原子、炭素数1～20の脂肪族炭化水素残基、脂環式残基または芳香族残基を表す。L=2であり、K=0～200である。

【0018】

1～48.9mol%の量で配合される第2の成分は下記式IIに対応し、オキシアルケニルグリコールアルケニルエーテルに由来する。

【化6】



10

II

(式中、L'は2～4、K'+K''は250～500、λは0～3であり、R^{XI}およびLは前記と同様である。R^{XII}は水素原子又は炭素数1～5の脂肪族炭化水素を表す)

【0019】

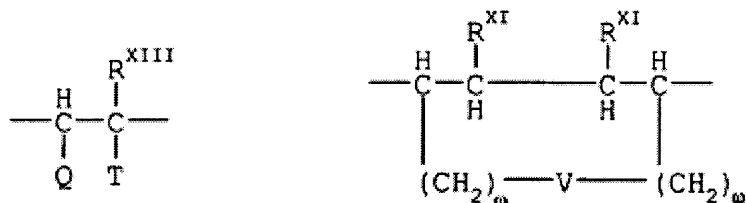
オキシアルケニルグリコール鎖の最も単純かつ簡単な構成単位としてエチレンオキシドを用いた場合、オキシアルケニルグリコール鎖の分子量は少なくとも11000g/molとなる。

20

【0020】

0.01～6mol%の量で配合される第3の成分(c)は、下記式IIIaまたはIIIbに対応する。

【化7】



30

IIIa

IIIb

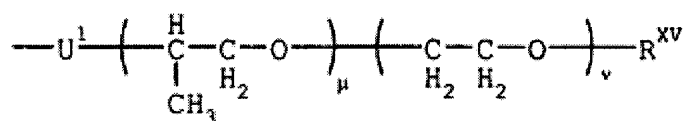
(式中、R^{XIII}は水素原子またはメチル基を表し、Qは-H、-COOM_θ、または-COOR^{XIV}を表す(ただしR^{XIV}は脂肪族炭化水素残基または芳香族炭化水素残基であり、Mおよびθは前記と同様である)

【0021】

T=-COOR^{XIV}の場合、Qは-COOM_θまたは-COOR^{XIV}を表す。さらに、Tは下記式で表される構造を有する。

40

【化8】



(式中、μは1～150、νは0～15である。U¹は-CO-NH-、-O-、または-OCH₂-でありうる)

【0022】

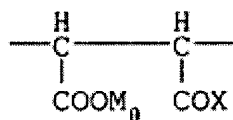
さらに、Tは(CH₂)_ω-V-(CH₂)_ω-CH=CH-R^{XI}(ただしωは0～4でありうる、Vは-O-CO-C₆H₆-CO-O-残基である)でありうる。

50

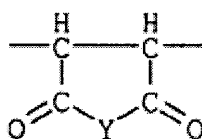
【0023】

0～60mol%の量で配合される第4の成分(d)は、下記式IVaおよび／またはIVbで表される不飽和ジカルボン酸誘導体から由来する。

【化9】



IVa



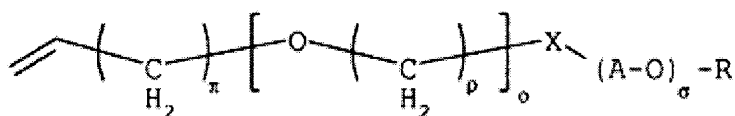
IVb

10

【0024】

特許文献11には、下記式で表される水溶性アリルまたはビニルエーテル存在下で、不水溶性のオレフィン性不飽和化合物を重合して得られる、水性ポリマー分散体が記載されている。

【化10】



20

(式中、oは0または1、xは0または1、pは1～20の整数、Xは0またはN[(A-O)_m-R^{XVI}])、Aは炭素数2～4のアルキレン基、σは5～900の整数、R^{XVI}は水素原子または炭素数1～4のアルキル基である)

【0025】

上記式で表されるマクロモノマーは、乳化重合または懸濁重合に用いられる乳化剤または分散剤として使用可能であり、水不溶性モノマーのエマルジョンに微量添加して使用される。実施例ではマクロモノマーの添加量は約0.1mol%である。マクロモノマーを添加することによって、モノマーからなる液滴が安定化する。マクロモノマーは、その親水性ポリグリコール鎖によりモノマー液滴と液相との界面に主に存在するため、ポリマー中に均質に取り込まれない。したがって、ポリマー中のマクロモノマーの割合は非常に小さいため、ラテックスの崩壊後、ポリマーの物性が重合により取り込まれたマクロモノマーの影響を実質的に受けることはない。エマルジョン中の個々の液滴は、その中でモノマー重合が進行するある種の「マイクロリアクター」を形成する。大まかに言うと、各々の液滴が高分子ポリマー粒子を形成するが、形成されるポリマー粒子の分子量が高いと溶液や分散液の粘性が上昇してしまう。そのため、特許文献11に記載のポリマーは、塗料やワニスなどに使用する分散剤としては好ましくない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0026】

40

【特許文献1】欧州特許出願公開第1081169A1号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第1197536A2号明細書

【特許文献3】国際公開第01/10918号パンフレット

【特許文献4】欧州特許出願公開第1348724A1号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第0311157A1号明細書

【特許文献6】米国特許第5,231,134号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0661357A2号明細書

【特許文献8】欧州特許出願公開第0826751A2号明細書

【特許文献9】国際公開第99/66004号パンフレット

【特許文献10】独国特許出願公開第102004005434A1号明細書

50

【特許文献 1 1】欧州特許出願公開第 1 0 6 9 1 3 9 A 1 号明細書

【非特許文献】

【0 0 2 7】

【非特許文献 1】"Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", Vol. 5, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2003, pages 277-360

【非特許文献 2】Mathias J. Lippok-Lohmer K., Welt der Farben, 10/1997, p.28-30, "Methode zur Messung farbtiefer Pigmente"

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 2 8】

10

本発明は、分散剤として使用可能なグラフトコポリマーを提供することを第一の目的とし、かかるグラフトコポリマーを使用することによって、顔料濃度が高く且つ粘性が低いため加工が容易であり、塗料樹脂の色強度や光沢が高く、長期間安定した分散液を形成可能な顔料濃縮物を調製することができる。

【課題を解決するための手段】

【0 0 2 9】

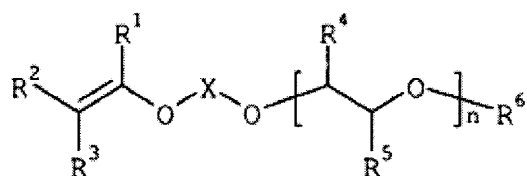
前記目的は、特許請求の範囲に記載の請求項 1 の特徴を有するグラフトコポリマーにより達成される。かかるグラフトコポリマーの有利な実施形態は従属項の主題である。

【0 0 3 0】

よって本発明の主題は、下記式 1 で表される少なくとも 1 つのマクロモノマーと、重合性エチレン性不飽和二重結合を有する少なくとも 1 つの他のモノマーとを共重合して得られるグラフトコポリマーである。

20

【化 1 1】



式 (1)

(式中、X は炭素数 1 ～ 12 の分岐また未分岐の 2 価のアルキレン残基を表し、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、硫酸基、リン酸基、またはジカルボン酸のモノエステルおよびその塩を表し、n は 5 ～ 500 である)

30

【発明を実施するための形態】

【0 0 3 1】

式 1 で表されるマクロモノマーのビニル基の反応性は、その分子サイズや立体障害のために比較的低い。したがって、式 1 で表されるマクロモノマーの反応性は他のモノマーと比較して低く、その多くは重合によってポリマー鎖に取り込まれないだろうと予測された。しかしながら、驚くべきことに、式 1 で表されるマクロモノマーのビニル基は、他のモノマーから形成されるポリマー鎖に取り込まれて分散剤が得られる程度に十分な反応性を有することがわかった。グラフトコポリマー調製時に、グラフトコポリマーの分子量が大きくなり過ぎず顔料粒子などの固体粒子の分散剤として機能可能な程度にグラフトコポリマーを小さく保つように、反応を制御する。本発明に係るグラフトコポリマーの平均分子量は、DIN 55 672 に準拠したサイズ排除クロマトグラフィーによるポリスチレン換算量で、好ましくは 5000 ～ 200000 g/mol、より好ましくは 7500 ～ 100000 g/mol、特に好ましくは 10000 ～ 75000 g/mol である。

40

【0 0 3 2】

ポリアルキレングリコール側鎖が存在するため、グラフトコポリマーは極性溶媒、特に水系溶媒や塗料用樹脂と相溶する。ポリアルキレングリコール側鎖として、ポリエチレ

50

ングリコール鎖および／またはポリプロピレングリコール鎖を使用することが特に好ましい。全ての側鎖を同じポリアルキレングリコールとしてもよいが、異なるポリアルキレングリコール鎖とすることも可能である。また、ポリアルキレングリコール鎖を互いに異なるグリコール、例えばポリエチレン／ポリプロピレングリコールから構成することも可能である。ポリアルキレングリコール鎖の平均鎖長 n は 5 ～ 500、好ましくは 10 ～ 150、特に好ましくは 20 ～ 50 である。

【0033】

式 1 で表されるマクロモノマーのビニル基は、短鎖のアルキル残基で置換されてもよいが、未置換のビニル残基（すなわち $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ）とすることが好ましい。重合中のマクロモノマーの反応性を十分にするためである。

【0034】

ビニル基は、炭素数 1 ～ 12、好ましくは炭素数 2 ～ 6 の分岐または未分岐の 2 価の残基 X を介して、ポリアルキレングリコール鎖に結合している。好ましくは、残基 X は未分岐のアルキレン基である。特に好ましくは、X は n -ブチレン基である。

【0035】

ポリアルキレングリコール鎖の遊離端は水酸基を有しうる。この水酸基はまた、例えばグラフトポリマーの分散性に影響を与えるために変性されてもよい。そのために、水酸基を例えば 2 価酸によりエステル化して、グラフトコポリマーにイオン性基などを導入することが可能である。かかるエステル化には、無機多価酸および有機多価酸の双方が好適に使用される。好適な無機酸は、例えばリン酸または硫酸であり、ポリアルキレングリコール鎖は末端リン酸基または末端硫酸基を有することになる。好適な有機酸は、特に炭素数 2 ～ 10 のジカルボン酸である。好適なジカルボン酸は、例えばコハク酸、マロン酸またはマレイン酸であり、例えば、その無水物を介してモノエステルとしてグラフトコポリマーに容易に導入することが可能である。イオン性基は、プロトン化酸、またはアルカリ金属塩（ナトリウム塩やカリウム塩など）のいずれの形態でも存在することが可能である。イオン性基はまた、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩（テトラエチルアンモニウム塩など）のアンモニウム塩の形態で存在することができる。

【0036】

本発明に係るグラフトコポリマーは、式 1 で表されるマクロモノマーを、少なくとも 1 つの他の重合性エチレン性不飽和モノマーと重合することにより得られる。この少なくとも 1 つの他の重合性エチレン性不飽和モノマーはグラフトコポリマーの主鎖を形成し、この主鎖からポリアルキレングリコール鎖が「櫛」のように突出している。他のモノマーを適宜選択することによって、本発明に係るグラフトコポリマーを分散対象である固体、特に顔料の表面の極性と一致させることが可能となる。

【0037】

前記他のモノマーの選択は特に限定されず、前記少なくとも 1 つの他の重合性エチレン性不飽和モノマーは芳香族基または脂肪族基を有することが可能であり、酸性、塩基性または中性でありうる。前記少なくとも 1 つの他の重合性エチレン性不飽和モノマーは 1 種のみを使用することができるが、複数種を使用することもできる。例えば、複数種使用することによって、固体粒子表面へのグラフトコポリマーの密着を促進する基をポリマー主鎖に導入することができる。

【0038】

前記少なくとも 1 つの他のモノマーとして、好ましくは 1 つまたは 2 つの重合性炭素-炭素二重結合を有する低分子化合物を使用することが可能であるが、マクロモノマーを使用することも可能である。かかるマクロモノマーは低分子化合物から得られたものであり、少なくとも 1 つの重合性炭素-炭素二重結合を有することが好ましい。前記少なくとも 1 つの他のモノマーの分子量は最大で、5000 g/mol、好ましくは 4000 g/mol、特に好ましくは 2500 g/mol である。

【0039】

前記他のモノマーの分子量は、式 1 で表されるマクロモノマーの分子量より大幅に小さ

10

20

30

40

50

いことが特に好ましい。前記他のモノマーの分子量は最大で350 g/molであることが好ましく、300 g/mol未満であることが好ましく、70~250 g/molであることが特に好ましい。マクロモノマーを使用した場合、その分子量は220 g/molよりも大きいことが好ましい。

【0040】

前記他のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸およびその誘導体（特に炭素数1~22の直鎖、分岐または環状の脂肪族アルキル基を有するこれらの酸のエステルおよびアミド）、スチレンおよびその誘導体、および無水マレイン酸からなる群から選ばれることが好ましい。

【0041】

本発明の一実施形態において、前記他のモノマーは、少なくとも50 mol%、好ましくは少なくとも60 mol%、より好ましくは少なくとも70 mol%、特に好ましくは少なくとも80 mol%がアクリル酸またはメタクリル酸由来であり、他の実施形態では前記他のモノマーは、少なくとも90 mol%がアクリル酸またはメタクリル酸由来である。よって、他のモノマーの好ましい群には、アクリル酸、メタクリル酸、およびその誘導体がある。

【0042】

アクリル酸またはメタクリル酸の好ましい誘導体は、アルキル基の炭素数は1~22である、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、および(メタ)アクリル酸アミノアルキルエステルからなる群から選ばれるものであって、さらにヒドロキシアルキル基の遊離水酸基またはアミノアルキル基の遊離アミノ基が炭素数1~4のアルキル基を1つまたは2つ有してもよく、あるいはモノカルボン酸またはジカルボン酸と反応して、ジカルボン酸のエステルまたはモノエステル、モノカルボン酸またはジカルボン酸のアミドまたはイミドを形成してもよい。

【0043】

好適な他のモノマーとしては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0044】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートやフェニル(メタ)アクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート（ただし、アリール残基は未置換でもよいし、4-ニトロフェニルメタクリレートのように最大2つの置換基で置換されてもよい）などの炭素数1~22の直鎖、分岐または環状脂肪族アルコールのアルキル(メタ)アクリレート；

【0045】

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、それらの塩、無水コハク酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート（2-ヒドロキシエチルメタクリレートなど）との反応生成物；

【0046】

3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3,4-ジヒドロキシブチルモノメタクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,5-ジメチル-1,6-ヘキサンジオールモノメタクリレートなどの炭素数2~36の直鎖、分岐または環状脂肪族ジオールのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；

【0047】

テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、1-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルオキシメチル(メタ)アクリレート、メトキシメトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジルオキシメ

10

20

30

40

50

チル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、アリルオキシメチル（メタ）アクリレート、1-エトキシブチル（メタ）アクリレート、1-エトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシメチル（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール）メチルエーテル（メタ）アクリレートなどの、エーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、またはポリプロピレングリコール／ポリエチレングリコール（炭素数5～80）モノ（メタ）アクリレート；

【0048】

10

カプロラクトンおよび／またはバレロラクトン変性ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（ヒドロキシ（メタ）クリレートは炭素数2～8の直鎖、分岐または環状脂肪族ジオールから由来していることが好ましい）、マレイン酸と反応させた分子量220～5000 g/molのアルコール開始（alcohol-initiated）カプロラクトンエステルおよび／またはバレロラクトンエステル；

【0049】

N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-トリメチルアンモニウムエチル（メタ）アクリレートクロリド、N，N'-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアミノアルキル（メタ）アクリレート；

【0050】

20

炭素数6～20のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレートなどのハロゲン化アルコール（メタ）アクリレート；

【0051】

2，3-エポキシブチル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどのオキシアルキル（メタ）アクリレート；

【0052】

スチレン、および4-メチルスチレン、4-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸ナトリウム塩などの置換スチレン；

【0053】

30

（メタ）アクリロニトリル；

【0054】

4-ビニルピリジン、1-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]-2-イミダゾリノンなどのエチレン性不飽和複素環；

【0055】

トリプロピレングリコールメタクリレートフォスフェート、エチレングリコールメタクリレートフォスフェートなどのリン酸含有モノマー；

【0056】

カリウム[3-(メタクリロイルオキシ)プロピル]スルフォネート、アンモニウム[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]スルフォネート；

40

【0057】

ビニルアセテートなどの炭素数1～20のカルボン酸のビニルエステル；

【0058】

マレイミド、N-フェニルマレイミド、炭素数1～22の直鎖、分岐または環状脂肪族アルキル基を有するN-置換マレイミド（N-エチルマレイミド、N-オクチルマレイミドなど）；

【0059】

（メタ）アクリルアミド、炭素数1～22の直鎖、分岐または環状脂肪族アルキル基を有する、N-アルキル置換（メタ）アクリルアミドおよびN，N-ジアルキル置換（メタ）アクリルアミド（N（t-ブチル）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド

50

など) ; および

【0060】

(メタ) アクリル酸- (トリメチルシリルエステル)、メタクリル酸- [3- (トリメチルシリル) プロピルエステル] などのシリル基含有 (メタ) アクリレート。

【0061】

他の実施形態において、前記他のモノマーは、スチレンおよび/またはスチレン誘導体を少なくとも2mol%、好ましくは少なくとも4mol%、特に好ましくは少なくとも6mol%含む。一実施形態では、前記他のモノマー中のスチレンおよび/またはスチレン誘導体の割合は30mol%未満、好ましくは20mol%未満である。

【0062】

十分な分散作用を達成するためには、本発明に係るグラフトコポリマーにおける式1で表されるマクロモノマーの割合は、少なくとも1mol%であることが好ましく、少なくとも2mol%であることがより好ましく、一実施形態では少なくとも3mol%である。本発明に係るグラフトコポリマーにおける式1で表されるマクロモノマーの割合は、1~20mol%の範囲から選択されることが好ましく、2~15mol%がより好ましく、3~10mol%が特に好ましい。

【0063】

本発明に係るグラフトコポリマーの主鎖における遊離カルボン酸基の割合は、0~50mol%が好ましく、5~40mol%がより好ましく、10~30mol%が特に好ましい。この割合は、本発明に係るグラフトコポリマーの主鎖へ遊離カルボン酸基を導入するモノマーと、遊離カルボン酸基を導入しない他のモノマーとの割合に依存する。遊離カルボン酸基が存在することによって、固体粒子、特に顔料への本発明に係るグラフトコポリマーの接着力が向上する。これらカルボン酸基は、好ましくはアクリル酸もしくはメタクリル酸を介して、或いは前述のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートと無水コハク酸等との反応生成物を介して、グラフトコポリマーの主鎖に導入される。

【0064】

本発明はさらに、上述のグラフトコポリマーの製造方法に関する。本発明では前記式1で表される少なくとも1つのマクロモノマーと前記他のモノマーを用意し、ラジカル重合させる。そのために、前記式1で表される少なくとも1つのマクロモノマーおよび前記他のモノマーの溶液を溶媒を用いて調製し、均質溶液中でモノマーをラジカル重合させる。また、乳化重合または懸濁重合などの不均質重合を行うこともできる。

【0065】

分散剤として使用できるようにするためには、本発明に係る式1で表されるグラフトコポリマーの分子量は大きすぎではない。したがって、重合反応は、モノマーを溶解可能な好適な溶媒中で行うことが好ましい。重合反応中、グラフトコポリマーの分子量は連鎖停止反応によって所望の範囲に保持される。溶媒としては、沸点が好ましい反応温度範囲内であり、かつ前記式1で表されるマクロモノマーまたは前記他のモノマーの基と反応可能な基を有さない化合物から選択できる。溶媒の沸点で反応が起こるような溶媒を選択することが好ましい。好適な溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンなどのケトン；ブチルアセテート、ペンチルプロピオネートなどのエステル；ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル；N-メチルピロリドン；ケトエステル；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；およびこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0066】

反応は20~200℃の範囲で好適な手法により行う。最初に溶媒または混合溶媒を反応温度まで加熱した後、時間をかけてモノマーまたは混合モノマーを滴下するのが好ましい。滴下時間は、均一な反応が起こるような好適な時間とする。滴下時間は、バッチサイズにも依るが、30分間~6時間が好ましい。

【0067】

ラジカル重合は通常の方法で開始することが可能である。加熱や光照射などによりラジ

10

20

30

40

50

カルを発生させることができるが、通常ラジカル開始剤を混合モノマーに添加してラジカル重合を行う。好適なラジカル開始剤としては、例えば、過酸化ジアルキル、ペルオキシエステル、ペルオキシジカーボネート、過酸化ジアシル、ヒドロペルオキシド、ペルオキシケタルなどの過氧化物；2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)などのアゾ化合物が挙げられる。ラジカル重合温度におけるラジカル開始剤の半減期は約1～30分が好ましい。

【0068】

本発明に係るグラフトコポリマーの分子量を所望の範囲内とするために、連鎖移動剤を反応混合物に添加することが好ましい。好適な連鎖移動剤としては、例えば、オクチルメルカプタン、n-またはtert-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン、ハロゲン化合物、チオサリチル酸、メルカプト酢酸、メルカプトエタノール、ブテン-1-オール、 α -メチルスチレン二量体が挙げられる。メルカプタンが連鎖移動剤として好適に使用される。

【0069】

更なる処理として、まず、ラジカル開始剤を添加して全ての未反応モノマーを分解させる。次いで溶媒を除去して任意で水と置換する。

【0070】

本発明はさらに、分散媒体と、固体と、本発明に係るグラフトポリマーとを少なくとも含む分散溶液に関する。特に好ましくは、塗料やワニスを製造するために、固体として顔料を使用する。

【0071】

分散溶液自体は、分散媒体、固体およびグラフトポリマーを含む分散溶液をグラインドするなどの通常の方法で調製される。好適な分散媒体は、例えば水である。分散溶液は、上記成分以外に、塗料やワニスに通常使用される成分を含むうる。

【実施例】

【0072】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0073】

〔実施例1〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した3口フラスコにトルエン100gを投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート43.96g、メチルメタクリレート22.91g、ブチルメタクリレート24.4g、メタクリル酸14.77g、ジメチルアミノエチルメタクリレート26.98g、平均分子量2000g/molのビニルポリエチレングリコール(商品名VPEG 2000: クラリアント社製 フランクフルト、ドイツ)116.97g、ドデシルメルカプタン1.16g、および2, 2'-ジメチル-2, 2'-アゾジプロピオニトリル(商品名Peroxan^(R) AZDN: Pergan Chemie社製 ボホルト、ドイツ)9.39gの混合物をトルエン70gに溶解した溶液を、約2時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量のPeroxan^(R) AZDNを添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約40重量%にした。

【0074】

〔実施例2〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した3口フラスコにトルエン300gを投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート42.10g、メチルメタクリレート16.06g、ブチルメタクリレート22.81g、メタクリル酸20.72g、ジメチルアミノエチルメタクリレート37.83g、スチレン33.42g、VPEG 2000 328.06g、ドデシルメルカプタン1.

62 g、および Peroxan^(R) AZDN13.17 gの混合物をトルエン170 gに溶解した溶液を、約2時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R) AZDNを添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約40重量%にした。

【0075】

〔実施例3〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した3口フラスコにトルエン240 gを投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート61.00 g、メチルメタクリレート39.73 g、スチレン41.33 g、ヒドロキシエチルメタクリレートとリン酸の反応生成物33.5 g、VPEG 2000 324.59 g、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（商品名 Peroxan^(R) PO: Pergan Chemie社製）34.33 g、および過酸化ジベンゾイル（商品名 Peroxan^(R) BP-25WD、Pergan Chemie社製）6.41 gの混合物をトルエン150 gに溶解した溶液を、約2時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R) POを添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約40重量%にした。

10

20

【0076】

〔実施例4〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した3口フラスコにトルエン125 gを投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート35.92 g、メチルメタクリレート16.84 g、ブチルメタクリレート23.92 g、スチレン23.36 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート35.27 g、VPEG 2000 114.68 g、ドデシルメルカプタン0.92 g、および Peroxan^(R) AZDN18.42 gの混合物をトルエン110 gに溶解した溶液を、約2時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R) AZDNを添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約40重量%にした。

30

【0077】

〔実施例5〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した3口フラスコにトルエン125 gを投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルメタアクリレート17.9 g、メチルメタクリレート12.6 g、スチレン26.2 g、メタクリル酸21.6 g、VPEG 2000 171.6 g、および Peroxan^(R) PO 9.1 gの混合物をトルエン62.5 gに溶解した溶液を、約2時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R) POを添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約40重量%にした。

40

【0078】

〔実施例6〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した3口フラスコにトルエン125 gを投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレー

50

ト 1 4. 2 g、メチルメタクリレート 1 1. 1 g、スチレン 2 3. 0 g、無水コハク酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（50%トルエン溶液）の反応生成物 1 0 1. 9 g、V P E G 2 0 0 0 1 5 0. 8 g、P e r o x a n^(R) P O 2 0. 7 g、および P e r o x a n^(R) B P-2 5 W D 3. 9 g の混合物をトルエン 6 0 g に溶解した溶液を、約 2 時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の P e r o x a n^(R) P O を添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約 4 0 重量%にした。

【0079】

〔実施例 7〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した 3 口フラスコにトルエン 1 2 5 g を投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、メチルメタクリレート 3 0. 5 4 g、スチレン 3 1. 7 7 g、ヒドロキシエチルピリジンと α 、 α -ジメチル- ϵ -カプロラクトン（商品名 T M I : C y t e c I n d u s t r i e s 社製 ウェストパターソン、ニュージャージー州、米国）の反応生成物 1 3 1. 9 6 g、メタクリル酸 8. 7 5 g、V P E G 1 1 0 0（クラリアント社製）1 3 1. 9 7 g、および P e r o x a n^(R) P O 1 3. 2 g の混合物をトルエン 6 2. 5 g に溶解した溶液を、約 2 時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の P e r o x a n^(R) P O を添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約 4 0 重量%にした。

【0080】

〔実施例 8〕

（ポリエステル 1 の合成）

還流冷却器を装着した丸底フラスコ内で、 ϵ -カプロラクトン 3 3 3. 9 g およびデカノール 6 5. 9 g を 1 4 0 °C に約 3 0 分間加熱した。次いで、ジブチルスズオキシド（B u₂ S n O、商品名 F a s c a t^(R) 4 2 0 1 : A t o f i n a C h e m i c a l s 社製 フィラデルフィア、ペンシルベニア州、米国）を添加し、1 5 0 °C に加熱した。固形分 9 8 % を超える無水マレイン酸を添加し、酸価を測定して反応をモニターした。酸価が 5 5 m g K O H / g 未満となった時点で反応を停止して、生成物をフラスコから取り出した。

【0081】

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した 3 口フラスコにトルエン 1 2 5 g を投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート 3 3. 3 0 g、メチルメタクリレート 1 7. 3 5 g、ブチルメタクリレート 6. 1 6 g、スチレン 9. 0 2 g、無水コハク酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（50%トルエン溶液）の反応生成物 9 9. 7 3 g、ポリエステル 1 4 5. 7 2 g、V P E G 2 0 0 0 8 8. 5 9 g、P e r o x a n^(R) P O 2 3. 4 3 g、および P e r o x a n^(R) B P-2 5 W D 5. 2 5 g の混合物をトルエン 7 5 g に溶解した溶液を、約 2 時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の P e r o x a n^(R) P O を添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約 4 0 重量%にした。

【0082】

〔実施例 9〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した 3 口フラスコにトルエン 1 2 5 g を投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレー

10

20

30

40

50

ト 25.94 g、メチルメタクリレート 6.76 g、ブチルメタクリレート 4.80 g、スチレン 7.03 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 31.83 g、ポリエステル 135.62 g、VPEG 2000 138.03 g、ドデシルメルカプタン 0.68 g、および Peroxan^(R) AZDN 5.54 g の混合物をトルエン 70 g に溶解した溶液を、約 2 時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R)

AZDN を添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約 40 重量%にした。

【0083】

10

〔実施例 10〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した 3 口フラスコにトルエン 125 g を投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート 34.61 g、メチルメタクリレート 18.03 g、ブチルメタクリレート 6.40 g、スチレン 9.38 g、無水コハク酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（50%トルエン溶液）の反応生成物 41.46 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 21.24 g、ポリエステル 147.52 g、VPEG 2000 92.08 g、ドデシルメルカプタン 1.00 g、および Peroxan^(R) AZDN 8.13 g の混合物をトルエン 70 g に溶解した溶液を、約 2 時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R) AZDN を添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約 40 重量%にした。

20

【0084】

〔実施例 11〕

攪拌器、滴下ロートおよび還流冷却器を装着した 3 口フラスコにトルエン 125 g を投入し、沸騰するまで加熱し、窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、ブチルアクリレート 25.63 g、メチルメタクリレート 10.02 g、ブチルメタクリレート 4.74 g、スチレン 6.95 g、無水コハク酸と 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（50%トルエン溶液）の反応生成物 30.71 g、ジメチルアミノエチルメタクリレート 15.73 g、ポリエステル 135.19 g、VPEG 2000 136.39 g、ドデシルメルカプタン 0.74 g、および Peroxan^(R) AZDN 6.02 g の混合物をトルエン 70 g に溶解した溶液を、約 2 時間掛けて滴下した。滴下中、フラスコ内の成分を沸騰させた状態で攪拌した。滴下終了時に、固体を分析して変換率を調べ、少量の Peroxan^(R) AZDN を添加して全ての未反応モノマーを反応させて、完全に変換させた。更なる処理として、トルエンを留去して水で置換した。トルエン残査は水性の共沸混合物として除去された。水を添加して、溶液の最終固形分を約 40 重量%にした。

30

【0085】

実施例 1～11 で合成したグラフトポリマーの試験

Byk-Gardner 社製の spectro-guide^(R) 測定装置を用いて比色値を測定した。対応する色強度の計算は、Kubelka-Munk 理論に基づいて行った。かかる理論の詳細は非特許文献 1 に記載されている。

40

【0086】

試験 1：有機着色顔料を用いた色強度および光沢度の評価

下記表 1 に列挙する水系顔料ペースト濃縮物を、実施例 5 および 7 のグラフトポリマー、および市販の分散剤（商品名 Disperbyk 190：BYK-Chemie 社製 ベーゼル、ドイツ）を使用して調製した。これらの着色顔料ペースト濃縮物をデコレート用白色塗料（Decorator's white paint）に配合し、得られた装飾用塗料を 200 μm ドクターナイフでボール紙（商品名 byk charts^(R)：Byk-Gardner 社製 ゲレストリート、ドイツ）に塗布した。分散液の品質を評

50

価するため、色強度および光沢度を市販の分散剤を使用したものと比較して測定した。

【0087】

顔料ペーストは下記顔料を使用して調製した。

Helio gen^(R) Green L9361 (BASF社製 ルードビッヒス
ハーフェン、ドイツ)

Hostaperm^(R) Pink E (クラリアント社製)

Hostaperm^(R) Ruby D3B (クラリアント社製)

Helio gen^(R) Blue L6989F (BASF社製)

Novoperm^(R) Red F5RK (クラリアント社製)

【0088】

【表1】

	L9361	Pink E	D3B	L9689F	F5RK
顔料	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
分散剤	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
水	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5
Tego Foamex ^(R) 830 注1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
AMP 90 注2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表1：顔料ペースト濃縮物の組成

注1：Tego Chemie Service社 エッセン、ドイツ

注2：2-アミノ-2-メチレン-1プロパノール：August Chemie社製 イッペンビューレン、ドイツ

【0089】

着色顔料ペースト濃縮物をデコレート用白色塗料（商品名Opus 1、白色、光沢あり：J. W. Ostendorf社製 クースフェルト、ドイツ）に1：25の割合で配合した。各着色塗料の色強度および光沢度を表2a、2bに示す。

【0090】

【表2】

	L9361	Pink E	D3B	L9689F	F5RK
実施例5	0.8	6.4	0	12.7	2.2
実施例7	2.2	3.2	1.0	11.9	9.5

表2a：実施例5および7における各着色塗料の色強度増加分

【0091】

【表3】

	L9361	Pink E	D3B	L9689F	F5RK
実施例5	0.1	19.3	0.8	0.5	4.8
実施例7	1.1	12.0	3.0	1.6	0.4

表2b：実施例5および7における各着色塗料の光沢度増加分

【0092】

試験2：無機着色顔料を用いた色強度および光沢度の評価

表3に列挙した顔料ペースト凝縮物を実施例6のグラフトポリマーを用いて調製し、白色顔料に配合した後、前記試験1と同様にボール紙上に塗布し、色強度および光沢度を測定した。なお、顔料ペースト濃縮物は下記顔料から調製した。

【0093】

Bayferrox^(R) 130 M : Lanxess 社 レーヴァークーセン ドイツ

Bayferrox^(R) 3920 : Lanxess 社

Sicopal^(R) L 1120 : BASF 社 ルードヴィッヒハーフェン ドイツ

Sicopal^(R) L 1600 : BASF 社

【0094】

【表4】

	L 1120	L 1600	130M	3920
顔料	50	50	60.5	60.5
分散剤	17.5	17.5	13.5	13.5
水	32.5	32.5	24.5	24.5

10

表3：顔料ペースト濃縮物の組成

【0095】

着色顔料ペースト濃縮物をデコレート用白色塗料（商品名Opus 1、白色、光沢あり）に1：10の割合で配合して前記と同様にボール紙へ塗布した後、色強度と光沢度を測定した。結果を表4a、4bに示す。

20

【0096】

【表5】

	L 1120	L 1600	130M	3920
実施例6	7.9	11.9	5.2	2.6

表4a：実施例6における各着色塗料の色強度増加分

【0097】

【表6】

	L 1120	L 1600	130M	3920
実施例6	3.1	3.5	11.0	1.4

30

表4b：実施例6における各着色塗料の光沢度増加分

【0098】

試験3：カーボンブラック顔料を用いた色強度および光沢度の評価

表5に示す顔料ペースト濃縮物を実施例2、6、11のグラフトポリマーを用いて調製し、無着色バインダー（商品名Necowel^(R) 5088 : Ashland-Sudchemie-Kernfest 社製 ヒルデン ドイツ）と配合した。得られた塗料を試験1と同様にガラス板に塗布した。顔料ペースト濃縮物は下記のカーボンブラック顔料を用いて調製した。

40

【0099】

FW 200 : Degussa 社 デュッセルドルフ ドイツ

FW 285 : Degussa 社

【0100】

【表 7】

	FW 200	FW 285
顔料	1 2	1 2
分散剤	2 4	2 4
水	6 3	6 3
AMP 90	pH 7 まで添加	pH 7 まで添加

表 5：顔料ペースト濃縮物の組成

【0101】

顔料ペースト濃縮物は 1：25 の割合で無着色バインダーと配合した。黒さ My、ブルーシフト ddM、および光沢度に基づいて分散液の品質を評価した。かかる比色分析は非特許文献 2 に基づいて行った。結果を表 6 a、6 b、6 c に示す。

【0102】

【表 8】

実施例の化合物	顔料	dMY
実施例 2	FW 200	0. 1
実施例 6	FW 285	0. 4
実施例 11	FW 285	0. 1

表 6 a：各着色塗料の黒さ dMY

【0103】

【表 9】

実施例の化合物	顔料	ddM
実施例 2	FW 200	0. 8
実施例 6	FW 285	0. 3
実施例 11	FW 285	0. 5

表 6 b：各着色塗料のブルーシフト ddM

【0104】

試験 4：白色顔料を用いた色強度および光沢度の評価

酸化チタン顔料を樹脂ベース（商品名 Necowell^(R) 5088：Ashland-Sudchemie-Kernfest 社製 ヒルデン ドイツ）に配合してデコレート用塗料を調製した。組成を下記表 7 に示す。白色顔料として下記の顔料を用いた。

【0105】

Titanium oxide 2160：Kronos Worldwide 社 ダラス 米国

Titanium oxide 2190：Kronos Worldwide 社

Titanium oxide 2310：Kronos Worldwide 社

【0106】

【表 10】

Necowell 5088	80
分散剤	3
顔料	20
Nuodex Webcombi AQ ^{注3}	1

表 7：デコレート用塗料の組成

10

20

30

40

50

注³：Elementis Specialties社 ハイットタウン ニュージャージー州 米国

【0107】

試験1と同様にデコレート用塗料をボード紙に塗布した。標準分散剤を添加したサンプルを基準として光沢度の差を測定し、分散液の品質を評価した。結果を表8a、8bに示す。

【0108】

【表11】

	2130	2190	2310
実施例1	4. 1	3. 8	3. 5
実施例2	4. 4	4. 7	4. 2
実施例6	1. 8	2. 7	3. 4
実施例8	2 2. 0	2. 1	0. 8
実施例9	2. 8	1 3. 8	2. 7
実施例10	1. 4	1. 9	1. 6
実施例11	1. 7	2. 1	2. 3

10

表8a：各白色顔料の光沢度増加分

20

【0109】

また、上記白色顔料ペーストを試験3の黒色塗料に配合した。色強度として白色化度を測定した。黒色塗料の白色化されるほど、白色化度、すなわち色強度が高い。

【0110】

【表12】

	2160	2190	2310
実施例1	2. 1	0. 8	2. 4
実施例2	2. 8	6. 0	1 1. 3
実施例6	3. 5	0. 8	8. 5
実施例8	5. 9	1 3. 8	4. 4
実施例9	8. 1	1 5. 9	1 1. 2
実施例10	0. 1	1. 9	1. 5
実施例11	0. 6	0. 7	7. 0

30

表8b：各白色顔料の色強度（白色化度）増加分

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/009109

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F290/06 C08F261/06 C08F283/06 C08L51/08 C09D151/08 C08F290/14		
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) C08F C09D C08L C09J		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 849 840 A (MARUHASHI MOTOKAZU [JP] ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) column 3, lines 15-22 column 3, line 27 - column 8, line 32; claim 1 examples	1-12
Y	EP 0 826 751 A (DU PONT [US]) 4 March 1998 (1998-03-04) claims 1,12,27	1-12
Y	EP 1 069 139 A (CLARIANT GMBH [DE]) 17 January 2001 (2001-01-17) abstract page 2, lines 27-51; claims 1-13	1-12
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 Januar 2008		Date of mailing of the international search report 21/02/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammond, Andrew

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/009109

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 197 536 A (DU PONT [US]) 17 April 2002 (2002-04-17) claims 9,7	1-12
A	WO 2005/075529 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MORARU BOGDAN [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE] 18 August 2005 (2005-08-18) abstract; claims 1-19	1-12
A	WO 01/10918 A (DU PONT [US]) 15 February 2001 (2001-02-15) claims 1-9 abstract	1-12
A	US 7 064 179 B1 (MELDAL MORTEN [DK] ET AL) 20 June 2006 (2006-06-20) column 5, lines 40-45; claims 1-11; figures 1-3 column 4, line 38 - column 5, line 50	1-12
A	WO 02/098926 A (UNIV LIEGE [BE]; BERTRAND OLIVIER [CA]; JEROME ROBERT [BE]; GAUTIER SA) 12 December 2002 (2002-12-12) abstract; claims 1-33	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/009109

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5849840	A	15-12-1998	NONE	
EP 0826751	A	04-03-1998	DE 69728827 D1 DE 69728827 T2 JP 3172696 B2 JP 10087768 A US 6117921 A	03-06-2004 13-01-2005 04-06-2001 07-04-1998 12-09-2000
EP 1069139	A	17-01-2001	JP 2001064332 A US 6391923 B1	13-03-2001 21-05-2002
EP 1197536	A	17-04-2002	AU 766474 B2 AU 5420801 A BR 0105365 A CA 2352470 A1 CN 1346858 A JP 3556189 B2 JP 2002179978 A KR 20020025729 A NZ 512857 A TW 245787 B US 6599973 B1	16-10-2003 11-04-2002 30-07-2002 27-03-2002 01-05-2002 18-08-2004 26-06-2002 04-04-2002 28-02-2003 21-12-2005 29-07-2003
WO 2005075529	A	18-08-2005	AU 2005209997 A1 BR PI0507444 A CA 2554763 A1 CN 1997679 A DE 102004005434 A1 EP 1711544 A2 JP 2007523235 T KR 20070028310 A US 2007161724 A1	18-08-2005 10-07-2007 18-08-2005 11-07-2007 25-08-2005 18-10-2006 16-08-2007 12-03-2007 12-07-2007
WO 0110918	A	15-02-2001	AT 284906 T AU 6398300 A CA 2378837 A1 DE 60016758 D1 DE 60016758 T2 EP 1200492 A1 JP 2003506536 T US 6433117 B1	15-01-2005 05-03-2001 15-02-2001 20-01-2005 08-12-2005 02-05-2002 18-02-2003 13-08-2002
US 7064179	B1	20-06-2006	AT 282057 T AU 766181 B2 AU 5849899 A CA 2345332 A1 CZ 20011037 A3 DE 69921850 D1 DE 69921850 T2 WO 0018823 A2 EP 1137690 A2 ES 2232176 T3 HU 0103572 A2 JP 2002525405 T NO 20011554 A NZ 511315 A	15-11-2004 09-10-2003 17-04-2000 06-04-2000 15-08-2001 16-12-2004 27-10-2005 06-04-2000 04-10-2001 16-05-2005 28-01-2002 13-08-2002 27-03-2001 26-09-2003
WO 02098926	A	12-12-2002	AU 2002317800 A1	16-12-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT*Information on patent family members*

International application No

PCT/EP2007/009109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02098926	A	EP 1425315 A2 JP 2004538132 T	09-06-2004 24-12-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/009109

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C08F290/06 C08F290/14	C08F261/06	C08F283/06 C08L51/08 C09D151/08
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C09D C08L C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 849 840 A (MARUHASHI MOTOKAZU [JP] ET AL) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Spalte 3, Zeilen 15-22 Spalte 3, Zeile 27 - Spalte 8, Zeile 32; Anspruch 1 Beispiele	1-12
Y	EP 0 826 751 A (DU PONT [US]) 4. März 1998 (1998-03-04) Ansprüche 1, 12, 27	1-12
Y	EP 1 069 139 A (CLARIANT GMBH [DE]) 17. Januar 2001 (2001-01-17) Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 27-51; Ansprüche 1-13	1-12
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts
11. Januar 2008		21/02/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Hammond, Andrew

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/009109

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 197 536 A (DU PONT [US]) 17. April 2002 (2002-04-17) Ansprüche 9,7	1-12
A	WO 2005/075529 A (CONSTR RES & TECH GMBH [DE]; MORARU BOGDAN [DE]; HUEBSCH CHRISTIAN [DE]) 18. August 2005 (2005-08-18) Zusammenfassung; Ansprüche 1-19	1-12
A	WO 01/10918 A (DU PONT [US]) 15. Februar 2001 (2001-02-15) Ansprüche 1-9 Zusammenfassung	1-12
A	US 7 064 179 B1 (MELDAL MORTEN [DK] ET AL) 20. Juni 2006 (2006-06-20) Spalte 5, Zeilen 40-45; Ansprüche 1-11; Abbildungen 1-3 Spalte 4, Zeile 38 - Spalte 5, Zeile 50	1-12
A	WO 02/098926 A (UNIV LIEGE [BE]; BERTRAND OLIVIER [CA]; JEROME ROBERT [BE]; GAUTIER SA) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Zusammenfassung; Ansprüche 1-33	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/009109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5849840	A	15-12-1998	KEINE	
EP 0826751	A	04-03-1998	DE 69728827 D1	03-06-2004
			DE 69728827 T2	13-01-2005
			JP 3172696 B2	04-06-2001
			JP 10087768 A	07-04-1998
			US 6117921 A	12-09-2000
EP 1069139	A	17-01-2001	JP 2001064332 A	13-03-2001
			US 6391923 B1	21-05-2002
EP 1197536	A	17-04-2002	AU 766474 B2	16-10-2003
			AU 5420801 A	11-04-2002
			BR 0105365 A	30-07-2002
			CA 2352470 A1	27-03-2002
			CN 1346858 A	01-05-2002
			JP 3556189 B2	18-08-2004
			JP 2002179978 A	26-06-2002
			KR 20020025729 A	04-04-2002
			NZ 512857 A	28-02-2003
			TW 245787 B	21-12-2005
			US 6599973 B1	29-07-2003
WO 2005075529	A	18-08-2005	AU 2005209997 A1	18-08-2005
			BR P10507444 A	10-07-2007
			CA 2554763 A1	18-08-2005
			CN 1997679 A	11-07-2007
			DE 102004005434 A1	25-08-2005
			EP 1711544 A2	18-10-2006
			JP 2007523235 T	16-08-2007
			KR 20070028310 A	12-03-2007
			US 2007161724 A1	12-07-2007
WO 0110918	A	15-02-2001	AT 284906 T	15-01-2005
			AU 6398300 A	05-03-2001
			CA 2378837 A1	15-02-2001
			DE 60016758 D1	20-01-2005
			DE 60016758 T2	08-12-2005
			EP 1200492 A1	02-05-2002
			JP 2003506536 T	18-02-2003
			US 6433117 B1	13-08-2002
US 7064179	B1	20-06-2006	AT 282057 T	15-11-2004
			AU 766181 B2	09-10-2003
			AU 5849899 A	17-04-2000
			CA 2345332 A1	06-04-2000
			CZ 20011037 A3	15-08-2001
			DE 69921850 D1	16-12-2004
			DE 69921850 T2	27-10-2005
			WO 0018823 A2	06-04-2000
			EP 1137690 A2	04-10-2001
			ES 2232176 T3	16-05-2005
			HU 0103572 A2	28-01-2002
			JP 2002525405 T	13-08-2002
			NO 20011554 A	27-03-2001
			NZ 511315 A	26-09-2003
WO 02098926	A	12-12-2002	AU 2002317800 A1	16-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/009109

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02098926 A		EP 1425315 A2 JP 2004538132 T	09-06-2004 24-12-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J127 AA05 AA06 BB021 BB042 BB072 BB101 BB151 BB252 BC021 BC151
BD132 BD211 BE21Y BE211 BE39Y BE392 BF12X BF122 BF18Y BF181
BF47X BF472 BG10Y BG101 BG14Y BG141 BG18X BG18Y BG182 CB054
CB124 CB141 CB142 CB143 CB152 CB153 CB154 CC094 CC154 CC164
CC232 CC273 CC293 FA07 FA51 FA53