

(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2013-540839

(P2013-540839A)

(43) 公表日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 290/06</b> (2006.01)	C08F 290/06	4 J 0 3 8
<b>C08F 220/28</b> (2006.01)	C08F 220/28	4 J 1 0 0
<b>D21H 19/58</b> (2006.01)	D21H 19/58	4 J 1 2 7
<b>C09D 5/02</b> (2006.01)	C09D 5/02	4 L 0 5 5
<b>C09D 133/14</b> (2006.01)	C09D 133/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-524489 (P2013-524489)	(71) 出願人	398051154
(86) (22) 出願日	平成23年7月6日 (2011.7.6)		コアテックス・エス・アー・エス
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月15日 (2013.4.15)		フランス国 69730 ジュネ リュ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/001629		アンペール 35
(87) 国際公開番号	W02012/023009	(74) 代理人	100092277
(87) 国際公開日	平成24年2月23日 (2012.2.23)		弁理士 越場 隆
(31) 優先権主張番号	1056658	(74) 代理人	100155446
(32) 優先日	平成22年8月19日 (2010.8.19)		弁理士 越場 洋
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(72) 発明者	シュオ, ジャン-マルク
			フランス国 69480 リュスネ シュ
			マン ペロー 60
		Fターム(参考)	4J038 CC021 CG031 CG141 CH031 CH141
			GA03 MA08 MA10 PC10
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性かつ非水溶性の櫛形 (メタ) アクリルポリマー

## (57) 【要約】

本発明は櫛形構造および(メタ)アクリル骨格を有する非水溶性ポリマーに関する。(メタ)アクリル骨格にはスチレンまたはC1~C4(メタ)アクリルエステルタイプの少なくとも一種の疎水性モノマーと少なくとも一種のヒドロキシまたはメトキシポリアルキレングリコールモノマーとを含む側鎖がグラフトされている。モノマーのレベルは、上記ポリマーが疎水性モノマーとポリアルキレングリコールモノマーの両方を豊富に含み、ポリマーが両親媒性になるようなレベルである。本発明生成物は紙コーティング用分散液で用いられ、ブルックフィールド(登録商標)粘度を増加させ、ACAV粘度を低下させ、保水率を高くすることができ、乾燥抽出物量および/または高速なコーティングに特に適している。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

各モノマーの重量 % が下記である ( a ) ~ ( e ) から成る非水溶性ポリマー :

( a ) 30 ~ 60 % の下記式の少なくとも一種のヒドロキシおよび / またはメトキシポリアルキレングリコールモノマー :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R$

[ ここで、

m および n は 150 以下の整数で、その少なくとも一方はゼロではなく、

EO 基および PO 基はそれぞれエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを表し、

R はメタクリレートまたはメタアクリルウレタン官能基を表し、

R はヒドロキシまたはメトキシ基を表す ]

10

( b ) 20 ~ 60 % のスチレンおよび 1 ~ 4 個の炭素原子を有する ( メタ ) アクリルエステルの中から選択される少なくとも一種の疎水性モノマー、

( c ) 0 . 1 ~ 10 % のアクリルおよび / またはメタクリル酸である少なくとも一種のモノマー、

( d ) 0 ~ 5 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R$  の会合性モノマー

[ ここで、

m および n は 150 以下の整数で、その少なくとも一方はゼロではなく、

EO 基および PO 基はそれぞれエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを表し、

R はメタクリレートまたはメタアクリルウレタン官能基を表し、

R は 8 ~ 32 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアリールまたはアルキルアリール基を表す ]

20

( e ) 0 ~ 5 % の 2 つのエチレン性不飽和基を有するモノマー、

( ただし、( a )、( b )、( c )、( d ) および ( e ) の合計は 100 % である )

## 【請求項 2】

GPC で測定した重量平均モル質量が 1 , 000 , 000 ~ 6 , 000 , 000 g / モルである請求項 1 に記載のポリマー。

## 【請求項 3】

溶液フリーラジカル共重合、直接または逆相乳化重合、懸濁または沈殿ラジカル重合の公知方法で得られるか、制御されたラジカル重合方法、例えば可逆性添加断片移送 (RAFT) として知られる方法、原子移動ラジカル重合 (ATRP) として知られる方法、ニトロオキシド介在重合 (NMP) とよばれる方法で得られるか、コバロキシム介在フリーラジカル重合とよばれる方法で得られる請求項 1 または 2 に記載のポリマー。

30

## 【請求項 4】

酸の形、場合によって希釈した形で得られる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリマー。

## 【請求項 5】

一種以上の中和剤、好ましくはナトリウムおよびカリウムの水酸化物およびこれらの混合物の中から選択される中和剤を用いて部分的または完全に中和した請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリマー。

## 【請求項 6】

40

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリマーを全重量に対して 0 . 1 ~ 50 重量 % 含む水性分散液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、紙の分野に関するものであり、特に「レオロジー改質剤」および「保水剤」として知られる特定の添加剤に焦点を当てたものである。これらは紙の表面上に塗布される水性配合物のコーティング分散液で用いられる。

## 【0002】

本発明は特に、低剪断勾配下での分散液の粘度を増加させ、高剪断勾配下では粘度を低

50

下させ、しかも、分散液の保水率を改善するという特性を有するポリマー添加剤に関するものである。これらの特性をバランス（妥協させる）することで下記特徴を有する分散液を得ることができる：

- （１）ハンドリングが可能になる（低勾配で粘度が増加）、
- （２）高速または乾燥抽出物が多い分散液で使用可能になる（高勾配での粘度が低下して、ブレード圧力の増加を相殺する）、
- （３）紙に水および水溶性物質がほとんど移行しない（従って、未使用の分散液のレオロジー変化が制限され、コーティングプロセスへ再循環できる）

#### 【０００３】

本発明添加剤は櫛形骨格構造を有する非水溶性の（メタ）アクリルポリマーで、スチレンまたはＣ１～Ｃ４（メタ）アクリルエステルタイプの少なくとも一種の疎水性モノマーと、少なくとも一種のヒドロキシまたはメトキシポリアルキレングリコールモノマーとを含む、側鎖がグラフトされたポリマーである。上記モノマーのレベルは、このポリマーは疎水性モノマーとポリアルキレングリコールモノマーの両方を豊富に含み、ポリマーが両親媒性になるようなレベルである。

#### 【背景技術】

#### 【０００４】

紙シートの製造でのコーティングでは「コーティング分散液」とよばれる水性組成物が原紙の表面上に塗布される。この水性組成物の機能は紙シートに所定の特性、例えば不透明性、光沢、白度、さらにはグラビア印刷またはオフセット印刷プロセスでの印刷適性を与えることである。

#### 【０００５】

その配合物は水、一種以上の無機充填剤、一種以上の水溶性または非水溶性バインダおよび各種添加剤、例えば分散剤、保水剤、光学的光沢剤、レオロジー改質剤等を含む。

#### 【０００６】

分散液のレオロジーで先ず重要なことはコーティングプロセスの供給路中へ容易にポンプ輸送でき、濾過可能で、コーティング時に発泡またはスプラッシュ（splash）がなく、過度に急速に沈殿する傾向のない生成物を得ることである。この必要条件は低剪断勾配下で粘度が増加すること、すなわち、ブルックフィールド（登録商標）粘度測定装置を用いて１００ＲＰＭおよび２５で測定したブルックフィールド）粘度が増加することに対応する（そうでないと分散液は過度に液体である）。

#### 【０００７】

他の重要なレオロジー特徴は毛細管粘度計で測定した２５でのＡＣＡＶ粘度で表される高剪断勾配下の粘度である。この場合には、コーティング後に過剰な分散液をブレードで擦り落とす用途のコーティングプロセスで観察されるのと同じオーダーの高剪断勾配（ $10^5 \sim 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ）を分散液に加える。高剪断勾配下の粘度はブレード圧力が決定的な因子である。この粘度が高ければ高い程、塗布層の重量をコントロールするためにブレード圧力を高くしなければならなくなる。

#### 【０００８】

分散液の乾燥抽出物量とコーティング速度とを増加させることは経済的および／または品質上の利点があり、これは最近の傾向にも対応する。しかし、乾燥抽出物量を増加させると剪断下の粘度が増加し、その結果として、必要なブレード圧力の増加につながる。コーティング速度を速くするとブレード上での動的な水の力が増加し、加わる圧力が増加し、それによって分散液が溢流（「発泡」または「ビーズ化」）する。この問題は特許文献１（国際特許第ＷＯ ８４／０４４９１号公報）に報告されている。

#### 【０００９】

水および水溶性物の紙への移行現象を減らすというニーズに上記の２つの必要条件が加わる。すなわち、コーティングプロセスへ再循環される未使用のコーティング分散液のレオロジーの変化を防ぐために、この移行をできるだけ減らすことが試みられている。これは「保水」現象とよばれ、それを高くし、増加させることが求められている。

## 【 0 0 1 0 】

レオロジー改質剤および保水剤に関して、ヒドロキシまたはメトキシポリアルキレングリコールタイプの側鎖を有し、場合によってさらに疎水性モノマー、例えばエチルまたはブチルアクリレートを含む(メタ)アクリル骨格を特徴とする特定のクラスの櫛形ポリマーが最近開発された。これはコアテックス、COATEX) 社が製紙分野でレオコム(Rheocarb、登録商標)の製品ラインとして開発した水溶性ポリマーの水溶液である。

## 【 0 0 1 1 】

コーティング用分散液でのこの構造物の用途に関しては多くの使用特許(下記文献)がある(特許文献2~特許文献6)。このポリマーは無機物質の懸濁液をコーティング分散液中に導入してレオロジーを高くする(特許文献2)。このポリマーは分鎖液のブルックフィールド(登録商標)粘度を増加させる能力の他にその光学的漂白性(特許文献3)および輝度(特許文献4)を向上させる。このポリマーは分散液の保水性を高くする(特許文献5)だけでなく、高剪断勾配下での粘度を増加させる(特許文献6)ことも知られている。

10

## 【 0 0 1 2 】

これらの文献に関しては下記(1)~(5)が指摘できる：

- (1) エチルアクリレートまたはスチレンタイプの疎水性モノマーは常に任意成分である(特に特許文献2、特許文献3、特許文献4および特許文献5に記載されている)、
- (2) その濃度(重量)(存在する場合)は用いるモノマーの全重量の常に20%以下である(特許文献3のテスト番号13では5重量%のエチルアクリレート、特許文献2のテスト番号4~7では4.5重量%~19.5重量%のエチルアクリレート)。
- (3) これらモノマーの役割については言及がなく、その役割に注目しておらず、上記の5つの化合物は上記文献の225のテストの中で例外的なものである。
- (4) 対応する発明の対象ポリマーは常に水溶性ポリマーとして記載されている。
- (5) 特許文献6の実施例はコーティング分散液のACAV粘度が増加し、対応するポリマーは乾燥抽出物量および/または高速コーティングには不適當であるとしている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 1 3 】

【特許文献1】国際特許公開第WO84/04491A1号公報

30

【特許文献2】国際特許公開第WO01/96007A1号公報

【特許文献3】国際特許公開第WO04/044022A1号公報

【特許文献4】国際特許公開第WO04/041883A1号公報

【特許文献5】国際特許公開第WO07/069037A1号公報

【特許文献6】国際特許公開第WO08/149226A1号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 4 】

本発明者は、分散液の保水率を高くし、ブルックフィールド(登録商標)粘度を増加させ、しかも、ACAV粘度を低下させることができるポリマーを開発する研究を続けた結果、スチレンまたはC1~C4アクリルエステルタイプの疎水性モノマーを豊富に含み、ヒドロキシまたはメトキシポリアルキレングリコールモノマーを豊富に含む非水溶性ポリマーである特定クラスの櫛形(メタ)アクリルポリマーを同定することに成功した。

40

## 【 0 0 1 5 】

本発明の対象ポリマーが非水溶性であることを示すことから、本発明のポリマーは(酸の形で水溶性である上記文献に記載のポリマーとは違って)、そのままの形すなわち酸性の形では水に溶けないということを理解した。しかし、本発明ポリマーを塩に変換すると水に溶けるようになる。

## 【 0 0 1 6 】

上記文献には記載されておらず、ACAV粘度に関する特許文献6の記載に反するので

50

、本発明者の特定の選択が上記の３つの特性を高めることができるということは予期し得ないことである。この改良は従来のポリマーまたは他の添加剤では達成できなかったこと、すなわち、ブルックフィールド（登録商標）粘度が増加し、しかも、分散液のＡＣＡＶ粘度が低下し、この改良が添加剤を全く含まない同じ分散液によって達成されるということとは一つの妥協点である。このような成果はこれまで達成されたことがなかったものである。

#### 【００１７】

この意味で本発明対象のポリマーは低剪断勾配増粘剤および高剪断勾配下での剪断減粘剤として有利に挙動する。さらに、本発明ポリマーは極めて効果的な保水剤でもあることがわかった。これらの結果から本発明ポリマーは乾燥抽出物量および／または高速塗布用のコーティングプロセスに理想的な候補になる。分散液のレオロジー特性をこのレベルまで達成したものは未公開のフランス特許出願第ＦＲ １０５２６０５号に記載のものだけである。しかし、この特許では用量が大きく、保水性の維持はない。

10

#### 【００１８】

特に、本発明対象の生成物は非水溶性ポリマー粒子の水性分散液の形である。このポリマー自体は下記の（ａ）～（ｅ）から成ることを特徴とする（使用したモノマーの全重量に対する重量％で表し、モノマー（ａ）～（ｅ）の重量％の合計は１００％である）：

（ａ）３０～６０％の第１のヒドロキシおよび／またはメトキシポリアルキレングリコールモノマー、

（ｂ）スチレンおよび１～４個の炭素原子を有する（メタ）アクリルエステルから選択される２０～６０％の第２の疎水性モノマー、

20

（ｃ）アクリルおよびメタクリル酸から選択される０．１～２０％の第３のカルボン酸モノマー、

（ｄ）０～１０％の「会合性」とよばれる第４のモノマー（任意成分）、

（ｅ）０～５％の「架橋」とよばれる第５のモノマー（任意成分）。

#### 【００１９】

疎水性モノマー（ｂ）を２０％以上にするることによって本発明ポリマーは従来技術に記載のポリマーに対して新規性を有する。また、これによって本発明の対象生成物は非水溶性特性になる。ヒドロキシおよび／またはメトキシポリアルキレングリコールを３０％以上にすると特に既存のラテックスに対する新規性が保証され、安定化される（特に特許文献７、８を参照）。

30

【特許文献７】欧州特許第１ ９ ８ １ ９ ２ ０ Ａ １ 公 報

【特許文献８】国際特許第 ９ ４ ２ ４ ２ ０ ２ Ａ １ 号 公 報

#### 【００２０】

コーティング用分散液の分野での上記の複雑な技術的課題を解決することができる新規で進歩性のある構造物となったのは上記の全てのパーセンテージを選択したことによる。

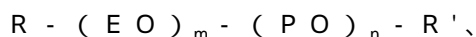
【課題を解決するための手段】

#### 【００２１】

本発明の第１の対象は、下記の（ａ）～（ｅ）から成る非水溶性ポリマーにある（各モノマーの重量％を表す）：

40

（ａ）３０～６０％の下記式の少なくとも一種のヒドロキシおよび／またはメトキシポリアルキレングリコールモノマー：



[ ここで、

mおよびnは１５０以下の整数で、その少なくとも一方はゼロではなく、

EO基およびPO基はそれぞれエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを表し、

Rはメタクリレートまたはメタクリルウレタン官能基を表し、

R'はヒドロキシまたはメトキシ基を表す ]

（ｂ）２０～６０％のスチレンおよび１～４個の炭素原子を有する（メタ）アクリルエステルから選択される少なくとも一種の疎水性モノマー、

50

(c) 0.1 ~ 10 % のアクリルおよび / またはメタクリル酸である少なくとも一種のモノマー、

(d) 0 ~ 5 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  の会合性モノマー

[ ここで、

m および n は 150 以下の整数で、その少なくとも一方はゼロではなく、

EO 基および PO 基はそれぞれエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドを表し、

R はメタクリレートまたはメタクリルウレタン官能基を表し、

R' は 8 ~ 32 個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖のアルキルまたはアリールまたはアルキルアリール基を表す ]

(e) 0 ~ 5 % の 2 つのエチレン性不飽和基を有するモノマー、

ただし、(a)、(b)、(c)、(d) および (e) の合計は 100 % である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

この構成は新規であるが、特許文献 7 および特許文献 9 に記載の公知の触媒系を用いた従来の重合法で得ることができる。

【特許文献 9】欧州特許第 0 8 1 9 7 0 4 A 1 号公報

【0023】

本発明ポリマーはさらに、GPC で測定した重量平均モル質量が 1,000,000 ~ 6,000,000 g / モルであることを特徴とする。その測定方法は特許文献 5 に記載を参照されたい。

【0024】

このポリマーは公知の溶液フリーラジカル共重合、直接乳化重合または逆相乳化重合、適当な溶剤中の懸濁または沈殿ラジカル重合方法で得られる。あるいは、制御されたラジカル重合方法、例えば可逆性添加断片移送 (RAFT) よばれる方法、原子移動ラジカル重合 (ATRP) としてよばれる方法、ニトロオキシド介在重合 (NMP) とよばれる方法またはコバロキシム介在フリーラジカル重合とよばれる方法で得られる。

【0025】

本発明ポリマーは酸の形、場合によって希釈した形で得られる。このポリマーはナトリウムおよびカリウムの水酸化物およびこれらの混合物の中から好ましく選択される一種以上の中和剤を用いて部分的または完全に中和することもできる。

【0026】

本発明の第 2 の対象は、全重量に対して 0.1 ~ 50 重量 % の上記のポリマーを含む水性分散液にある。

本発明ポリマーはブルックフィールド (登録商標) 粘度を増加させ、ACAV 粘度を低下させ、しかも、保水率を高めることができる紙のコーティング用分散液で用いられる。

【0027】

本発明の水性分散液は特に下記 (1) ~ (3) を含む :

(1) 100 乾燥重量部の無機物質に対して 3 ~ 20 乾燥重量部、好ましくは 5 ~ 15 乾燥重量部のバインダ、

(2) 100 乾燥重量部の無機物質に対して 0.1 ~ 2 乾燥重量部、好ましくは 0.1 ~ 1.5 乾燥重量部の上記ポリマー、

(3) コーティング用分散液の全重量に対して 20 ~ 80 重量 % の量の水。

【0028】

当業者はコーティング用分散液の通常の組成物で使用する他の添加剤、例えば殺生物剤、消泡剤、光学的光沢剤および光学的光沢剤媒体 (これらに限定されるものではない) を添加できる。

【0029】

上記分散液はさらに、天然または合成の炭酸カルシウム、カオリン、タルクおよびこれらの物質の混合物から選択される無機物質を含む。

バインダは水溶性バインダ、特にデンプンまたは合成ラテックスポリマーバインダ、例

10

20

30

40

50

えばスチレン - アクリルおよびスチレン - ブタジエンまたはこれらの混合物またはこれらのバインダの混合物から選択される。

#### 【 0 0 3 0 】

また、いわゆる「高乾燥抽出量」分散液に対応する特定の変形例では、分散液は 2 0 ~ 3 5 重量 % の水を含む。

上記特性を有する紙コーティング用分散液で使用した時の上記ポリマーの機能は、ブルックフィールド（登録商標）粘度を増加させ、A C A V 粘度を低下させ、しかも、保水剤でもあるという機能である。

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 3 1 】

以下の各テストでは下記（ 1 ）～（ 4 ）から成るコーティング用分散液を調製した：

（ 1 ）OMYA社から商品名Setacarb（登録商標）HGで市販の100乾燥重量部の炭酸カルシウム（乾燥抽出物78%）、

（ 2 ）DOW CHEMICALS社から商品名DL 966で市販の（炭酸カルシウムの乾燥重量に対して）8乾燥重量部のスチレン - ブタジエンラテックス（乾燥抽出物50%溶液）、

（ 3 ）CLARIANT社から商品名Mowiol（登録商標）4-98で市販の（炭酸カルシウムの乾燥重量に対して）0 . 5 乾燥重量部のポリビニルアルコール（乾燥抽出物25.2%溶液）、

（ 4 ）BAYER社から商品名Blancophor（登録商標）Pで市販の（炭酸カルシウムの乾燥重量に対して）0 . 5 乾燥重量部の光学的光沢剤（固体）。

#### 【 0 0 3 2 】

上記分散液の乾燥抽出物はその全重量の 7 2 % に設定され、その p H は水酸化ナトリウムを添加して 8 . 6 に調整した。各分散液で下記の特徴を求めた：

（ 1 ）2 5 、 1 0 0 R P M でのブルックフィールド（登録商標）粘度、

（ 2 ）2 5 、 1 0 <sup>6</sup> s<sup>-1</sup> の剪断勾配での A C A V 粘度、

（ 3 ）保水率（GRADEK社から市販のAAGWR型装置を用い、特許文献 1 0 に記載の方法に従って測定）

【特許文献 1 0 】フランス特許出願第05 12797号公報

#### 【 0 0 3 3 】

#### テスト番号 1

このテストは対照例で、添加剤は用いない。

#### テスト番号 2

このテストは特許文献 5 に記載のポリマーによる従来例である。

このテストは下記（ 1 ）と（ 2 ）から成るコポリマー 0 . 1 5 乾燥重量部で実施する（各モノマーの重量 % で表す）：

（ 1 ）6 % のアクリル酸と、1 . 8 % のメタクリル酸、

（ 2 ）9 2 . 2 % の式： $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' はメチル基を表し、 $m = 113$ 、 $n = 0$  ]

分子量は特許文献 5 に記載の方法で求め、2 5 0 , 0 0 0 g / モルである。

#### 【 0 0 3 4 】

#### テスト番号 3

このテストは特許文献 5 に記載のポリマーによる従来例である。

このテストは下記（ 1 ）および（ 2 ）から成るコポリマー 0 . 1 5 乾燥重量部を実施する（各モノマーの重量 % で表す）：

（ 1 ）1 5 % のアクリル酸と、5 % のメタクリル酸、

（ 2 ）8 0 % の式： $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' はメチル基を表し、 $m = 113$ 、 $n = 0$  ]

分子量は特許文献 5 に記載の方法によって求め、9 7 0 , 0 0 0 g / モルである。

#### 【 0 0 3 5 】

#### テスト番号 4

このテストは特許文献 5 に記載のポリマーによる従来例である。

このテストは下記 ( 1 ) および ( 2 ) から成るコポリマー 0 . 1 5 乾燥重量部を実施する ( 各モノマーの重量 % で表す ) :

( 1 ) 3 0 % のアクリル酸と、5 % のメタクリル酸、

( 2 ) 6 5 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' はメチル基を表し、 $m = 113$ 、 $n = 0$  ]

分子量は特許文献 5 に記載の方法によって求め、1 , 8 5 0 , 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 3 6 】

#### テスト番号 5

このテストは特許文献 5 に記載のポリマーによる従来例である。

このテストはテスト番号 4 で実施したコポリマーを 1 乾燥重量部使用する。

10

【 0 0 3 7 】

#### テスト番号 6

このテストは本発明である。このテストは下記 ( a ) ~ ( c ) から成るコポリマーを 1 乾燥重量部使用する ( 各モノマーの重量 % で表す ) :

( a ) 3 4 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' はメチル基を表し、 $m = 113$ 、 $n = 0$  ]、

( b ) 5 8 % のエチルアクリレート、

( c ) 8 % のアクリル酸、

分子量は特許文献 5 に記載の方法によって求め、3 8 , 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 3 8 】

20

#### テスト番号 7

このテストは本発明である。このテストは下記 ( a ) ~ ( c ) から成るコポリマーを 1 乾燥重量部使用する ( 各モノマーの重量 % で表す ) :

( a ) 3 8 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' は水素を表し、 $m = 70$ 、 $n = 30$  ]、

( b ) 5 4 % のエチルアクリレート、

( c ) 8 % のアクリル酸、

分子量は特許文献 5 に記載の方法で求め、4 5 , 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 3 9 】

#### テスト番号 8

30

このテストは本発明である。このテストは下記 ( a ) ~ ( c ) から成るコポリマーを 1 乾燥重量部使用する ( 各モノマーの重量 % で表す ) :

( a ) 4 0 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' は水素を表し、 $m = 70$ 、 $n = 30$  ]、

( b ) 5 5 % のエチルアクリレート、

( c ) 5 % のアクリル酸、

分子量は特許文献 5 に記載の方法で求め、3 9 , 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 4 0 】

#### テスト番号 9

40

このテストは本発明である。このテストは下記 ( a ) ~ ( c ) から成るコポリマーを 1 乾燥重量部使用する ( 各モノマーの重量 % で表す ) :

( a ) 4 4 % の式 :  $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$  のモノマー [ ここで、R はメタクリレート基を表し、R' は水素を表し、 $m = 70$ 、 $n = 30$  ]、

( b ) 4 8 % のエチルアクリレート、

( c ) 8 % のアクリル酸、

分子量は特許文献 5 に記載の方法で求め、5 1 , 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 4 1 】

#### テスト番号 1 0

このテストは本発明である。このテストは下記 ( a ) ~ ( c ) から成るコポリマーを 1 乾燥重量部使用する ( 各モノマーの重量 % で表す ) :

50



- (a) 43%の式： $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$ のモノマー[ここで、Rはメタクリレート基を表し、R'は水素を表し、 $m = 50$ 、 $n = 50$ ]、  
 (b) 48%のエチルアクリレート、  
 (c) 9%のアクリル酸、

分子量は特許文献5に記載の方法で求め、54,000g/モルである。

#### 【0042】

##### テスト番号11

このテストは本発明である。このテストは下記(a)～(c)から成るコポリマーを1乾燥重量部使用する(各モノマーの重量%で表す)：

- (a) 40%の式： $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$ のモノマー[ここで、Rはメタクリレート基を表し、R'は水素を表し、 $m = 70$ 、 $n = 30$ ]、  
 (b) 51%のスチレン、  
 (c) 9%のアクリル酸、

分子量は特許文献5に記載の方法で求め、60,000g/モルである。

#### 【0043】

結果は[表1]に示す。

【表1】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	対照例	従来例	従来例	従来例	従来例	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明
Bk100 (mPa.s)	515	1100	1200	1260	8900	1150	1100	1190	1230	1210	1200
ACAV $10^6 s^{-1}$ (mPa.s)	253	270	280	300	450	200	180	198	205	200	200
保水率 (g/m <sup>2</sup> )	146	98	90	88	55	101	94	95	85	90	95

#### 【0044】

この表は、従来技術に記載された量とほぼ同じ量を使用した従来例のポリマー(テスト番号1～4)は、ブルックフィールド(登録商標)粘度が増加し、保水率が向上するが、ACAV粘度が対照例の粘度よりはるかに高くなることを示している。

従来例のポリマーの量を過剰量にした場合(0.15重量部の化合物を使用したテスト番号2～4と比較して、1重量部の化合物を使用したテスト番号5)には、両粘度に大きな増加が見られるが、既に述べたように、この増加は高剪断勾配(ACAV粘度)では相殺されることが分かる。

#### 【0045】

本発明ポリマー(テスト番号6～11)は、ブルックフィールド(登録商標)粘度が増加し、しかも、保水率が従来例(テスト番号1～5)の保水率とほぼ同じレベルに向上する。

この成果がACAV粘度の上昇を制限しただけでなく、対照例のレベル以下のレベルへ低下する程度に達成されたことは注目に値する。

従って、本発明のコポリマーは高速および/または高乾燥抽出物量のコーティングに特に適している。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2011/001629

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F290/06 C09D155/00 D21H19/56  
ADD.

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 D21H

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, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 530 950 B1 (ALVARADO ANGELICA [US] ET AL) 11 March 2003 (2003-03-11) table 6	1,3,4
X	----- EP 1 160 265 A1 (ROHM & HAAS [US]) 5 December 2001 (2001-12-05) claims 1,11	1
X	----- WO 2007/069037 A1 (COATEX SAS [FR]; DUPONT FRANCOIS [FR]; SUAU JEAN-MARC [FR]) 21 June 2007 (2007-06-21) cited in the application claims 1, 8, 11-17	1-6
	-----	

☐ 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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 October 2011

Date of mailing of the international search report

08/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Degrendel, Magali

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2011/001629

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6530950	B1	11-03-2003	AT 226837 T	15-11-2002
			AU 2412500 A	01-08-2000
			CA 2359494 A1	20-07-2000
			DE 60000677 D1	05-12-2002
			DE 60000677 T2	03-07-2003
			EP 1140242 A1	10-10-2001
			JP 2002534220 A	15-10-2002
-----				
EP 1160265	A1	05-12-2001	AU 4391001 A	06-12-2001
			BR 0102153 A	13-02-2002
			CA 2347441 A1	30-11-2001
			CN 1325911 A	12-12-2001
			JP 2002003551 A	09-01-2002
			MX PA01005221 A	06-08-2002
-----				
WO 2007069037	A1	21-06-2007	AR 059395 A1	09-04-2008
			AU 2006325096 A1	21-06-2007
			CA 2628548 A1	21-06-2007
			CN 101331274 A	24-12-2008
			EP 1966441 A1	10-09-2008
			FR 2894998 A1	22-06-2007
			JP 2009519382 A	14-05-2009
			KR 20080083138 A	16-09-2008
			MA 30155 B1	02-01-2009
			US 2009170982 A1	02-07-2009
			ZA 200804545 A	28-04-2010
-----				

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2011/001629

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08F290/06 C09D155/00 D21H19/56  
ADD.

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)  
C08F D21H

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, WPI Data, CHEM ABS Data

## 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 6 530 950 B1 (ALVARADO ANGELICA [US] ET AL) 11 mars 2003 (2003-03-11) tableau 6 -----	1,3,4
X	EP 1 160 265 A1 (ROHM & HAAS [US]) 5 décembre 2001 (2001-12-05) revendications 1,11 -----	1
X	WO 2007/069037 A1 (COATEX SAS [FR]; DUPONT FRANCOIS [FR]; SUAU JEAN-MARC [FR]) 21 juin 2007 (2007-06-21) cité dans la demande revendications 1, 8, 11-17 -----	1-6



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 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)

"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

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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 octobre 2011

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/11/2011

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) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Degrendel, Magali

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/IB2011/001629

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6530950	B1	11-03-2003	AT 226837 T	15-11-2002
			AU 2412500 A	01-08-2000
			CA 2359494 A1	20-07-2000
			DE 60000677 D1	05-12-2002
			DE 60000677 T2	03-07-2003
			EP 1140242 A1	10-10-2001
			JP 2002534220 A	15-10-2002
-----				
EP 1160265	A1	05-12-2001	AU 4391001 A	06-12-2001
			BR 0102153 A	13-02-2002
			CA 2347441 A1	30-11-2001
			CN 1325911 A	12-12-2001
			JP 2002003551 A	09-01-2002
			MX PA01005221 A	06-08-2002
-----				
WO 2007069037	A1	21-06-2007	AR 059395 A1	09-04-2008
			AU 2006325096 A1	21-06-2007
			CA 2628548 A1	21-06-2007
			CN 101331274 A	24-12-2008
			EP 1966441 A1	10-09-2008
			FR 2894998 A1	22-06-2007
			JP 2009519382 A	14-05-2009
			KR 20080083138 A	16-09-2008
			MA 30155 B1	02-01-2009
			US 2009170982 A1	02-07-2009
			ZA 200804545 A	28-04-2010
-----				

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 125/04	(2006.01)	C 0 9 D 125/04	
C 0 9 D 133/06	(2006.01)	C 0 9 D 133/06	
C 0 9 D 133/02	(2006.01)	C 0 9 D 133/02	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

F ターム(参考) 4J100 AB02P AJ02R AL03P AL08Q AL08S BA03Q BA04S BA05Q BA08Q BA08S  
 BA09Q BA09S BA17H CA03 CA05 CA06 CA31 DA01 EA06 FA08  
 FA17 FA19 FA20 FA21 HA31 HB39 JA13  
 4J127 AA05 AA09 BB021 BB101 BB221 BC021 BC151 BC161 BD221 BG10Y  
 BG101 BG12Y BG121 BG14Y BG141 CA02 CB061 CB122 CB141 FA10  
 4L055 AG71 AG97 AH36 AH50 EA30