

(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2007-529589

(P2007-529589A)

(43) 公表日 平成19年10月25日(2007.10.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 201/00</b> (2006.01)	C09D 201/00	4 J O 3 8
<b>C09D 5/02</b> (2006.01)	C09D 5/02	4 J O 3 9
<b>C09D 11/00</b> (2006.01)	C09D 11/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2007-503328 (P2007-503328)	(71) 出願人	396023948
(86) (22) 出願日	平成17年3月7日 (2005.3.7)		チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールディング インコーポレーテッド
(85) 翻訳文提出日	平成18年11月2日 (2006.11.2)		Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/050997		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(87) 国際公開番号	W02005/090503		
(87) 国際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)	(74) 代理人	100078662
(31) 優先権主張番号	60/553,755		弁理士 津国 肇
(32) 優先日	平成16年3月17日 (2004.3.17)	(74) 代理人	100075225
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 篠田 文雄
		(72) 発明者	エール, デイビッド・エイ
			アメリカ合衆国、コネチカット 06801、ベテル、ウースター・ストリート 40
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性系のための液体分散ポリマー増粘剤

## (57) 【要約】

開示されるのは、液体分散ポリマーを含む水性ラテックスエマルションコーティング組成物であって、液体分散ポリマーが、疎水性液体キャリアーに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、この液体分散ポリマーが微粒子の形状である組成物である。この親水性ホモポリマー又はコポリマーは、例えば、アクリル酸又はアクリル酸塩から誘導されるモノマー単位を含む。また開示されるのは、会合性液体分散ポリマーであって、液体分散ポリマーが、疎水性液体キャリアーに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、この液体分散ポリマーが微粒子の形状であり、このコポリマーが、会合性モノマーよりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導される少量の会合性モノマー単位を含む、ポリマーである。この会合性液体分散ポリマーは、水性エマルション系用の増粘剤として有用である。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液体分散ポリマーを含む水性ラテックスエマルションコーティング組成物であって、液体分散ポリマーが、疎水性液体キャリアーに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、液体分散ポリマーが微粒子の形状である組成物。

## 【請求項 2】

本質的にセルロース系増粘剤を含まない、請求項 1 記載のコーティング組成物。

## 【請求項 3】

セルロース系増粘剤を含まない、請求項 1 記載のコーティング組成物。

10

## 【請求項 4】

親水性アニオン性ホモポリマー又はコポリマーが、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スチレンスルホン酸ナトリウムよりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導され、親水性非イオン性ホモポリマー又はコポリマーが、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン及び水溶性ヒドロキシ置換アクリル酸又はメタクリル酸エステル類よりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導される、請求項 1 記載のコーティング組成物。

## 【請求項 5】

20

親水性アニオン性ホモポリマー又はコポリマーが、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸アンモニウム塩、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸アンモニウム塩よりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導され、親水性非イオン性ホモポリマー又はコポリマーが、アクリルアミド及びメタクリルアミドよりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導される、請求項 1 記載のコーティング組成物。

## 【請求項 6】

液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約 35%～約 65 重量%の親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、

30

約 10%～約 50 重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約 5%～約 25 重量%の、低 HLB 油中水型界面活性剤と高 HLB 水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物を含む、請求項 1 記載のコーティング組成物。

## 【請求項 7】

液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約 45%～約 58 重量%の非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、

約 20%～約 40 重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約 10%～約 18 重量%の界面活性剤混合物

を含む、請求項 1 記載のコーティング組成物。

40

## 【請求項 8】

液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約 45%～約 58 重量%のアクリル酸とアクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩から誘導されるモノマー単位を含むアニオン性コポリマー、及び

約 22%～約 38 重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約 12%～約 18 重量%の、低 HLB 油中水型界面活性剤と高 HLB 水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物を含む、請求項 1 記載のコーティング組成物。

## 【請求項 9】

液体分散ポリマーが、アクリル酸とアクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩か

50

ら誘導されるモノマー単位を含むアニオン性アクリル酸コポリマーを含み、このアニオン性アクリル酸コポリマー中の酸基の約50%より多くが、塩の形態である、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項10】

液体分散ポリマーが、アクリル酸とアクリル酸のナトリウム塩又はアンモニウム塩から誘導されるモノマー単位を含むアニオン性アクリル酸コポリマーを含み、このアニオン性アクリル酸コポリマー中の酸基の約65%～約85%が、そのナトリウム又はアンモニウム塩の形態である、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項11】

水中油型界面活性剤が、エトキシ化脂肪族アルコールである、請求項1記載のコーティング組成物。 10

【請求項12】

液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、約0.5%～約8重量%存在する、請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項13】

会合性液体分散ポリマーであって、液体分散ポリマーが、疎水性液体キャリアーに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、この液体分散ポリマーが微粒子の形状であり、このコポリマーが、会合性モノマーよりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導される少量の会合性モノマー単位を含む、ポリマー。 20

【請求項14】

会合性モノマーが、ステアリルエトキシ(20)メタクリレート、ベヘニルエトキシ(25)メタクリレート、ステアリルエトキシ(10)アリルエーテル、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)アクリレート及びポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノアクリレートよりなる群から選択される、請求項13記載の会合性ポリマー。

【請求項15】

会合性モノマーが、ステアリルエトキシ(20)メタクリレート、ベヘニルエトキシ(25)メタクリレート及びステアリルエトキシ(10)アリルエーテルよりなる群から選択される、請求項13記載の会合性ポリマー。 30

【請求項16】

会合性モノマー単位が、コポリマーの重量に基づいて、コポリマー中に約5重量%未満存在する、請求項13記載の会合性ポリマー。

【請求項17】

会合性モノマー単位が、コポリマーの重量に基づいて、コポリマー中に約2重量%未満存在する、請求項13記載の会合性ポリマー。

【請求項18】

親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーの主要部が、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン及び水溶性ヒドロキシ置換アクリル酸又はメタクリル酸エステル類よりなる群から選択される、エチレン不飽和モノマーから誘導される、請求項13記載の会合性ポリマー。 40

【請求項19】

親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーの主要部が、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸アンモニウム塩、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸アンモニウム塩、アクリルアミド及びメタクリルアミドよりなる群から選択される、エチレン不飽和モノマーエチレン不飽和モノマーから誘導される、請求項13記載の会合性ポリマー。 50

## 【請求項 20】

全組成物の重量に基づいて、  
約 35%～約 65 重量%の親水性非イオン性又はアニオン性コポリマー、  
約 10%～約 50 重量%の疎水性液体キャリアー、及び  
約 5%～約 25 重量%の、低 HLB 油中水型界面活性剤と高 HLB 水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物  
を含む、請求項 13 記載の会合性ポリマー。

## 【請求項 21】

全組成物の重量に基づいて、  
約 45%～約 58 重量%の非イオン性又はアニオン性コポリマー、  
約 20%～約 40 重量%の疎水性液体キャリアー、及び  
約 10%～約 18 重量%の、低 HLB 油中水型界面活性剤と高 HLB 水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物  
を含む、請求項 13 記載の会合性ポリマー。

10

## 【請求項 22】

全組成物の重量に基づいて、  
約 45%～約 58 重量%の、アクリル酸とアクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩から誘導されるモノマー単位の主要部を含むアニオン性コポリマー、及び  
約 22%～約 38 重量%の疎水性液体キャリアー、及び  
約 12%～約 18 重量%の、低 HLB 油中水型界面活性剤と高 HLB 水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物  
を含む、請求項 13 記載の会合性ポリマー。

20

## 【請求項 23】

アクリル酸とアクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩から誘導されるモノマー単位の主要部を含むアニオン性アクリル酸コポリマーを含み、このアニオン性アクリル酸コポリマー中の酸基の約 50%より多くが、塩の形態である、請求項 13 記載の会合性ポリマー。

## 【請求項 24】

アクリル酸とアクリル酸のナトリウム塩又はアンモニウム塩から誘導されるモノマー単位の主要部を含むアニオン性アクリル酸コポリマーを含み、このアニオン性アクリル酸コポリマー中の酸基の約 65%～約 85%が、そのナトリウム又はアンモニウム塩の形態である、請求項 13 記載の会合性ポリマー。

30

## 【請求項 25】

水中油型界面活性剤が、エトキシ化脂肪族アルコールである、請求項 13 記載の会合性ポリマー。

## 【請求項 26】

会合性液体分散ポリマーを含む水性エマルション系であって、  
液体分散ポリマーが、疎水性液体キャリアーに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、この液体分散ポリマーが微粒子の形状であり、  
このコポリマーが、会合性モノマーよりなる群から選択されるエチレン不飽和モノマーから誘導される少量の会合性モノマー単位を含む、エマルション系。

40

## 【請求項 27】

本質的にセルロース系増粘剤を含まない、請求項 26 記載の水性エマルション系。

## 【請求項 28】

セルロース系増粘剤を含まない、請求項 26 記載の水性エマルション系。

## 【請求項 29】

コーティング組成物、接着剤、インキ、顔料分散液及びラテックスよりなる群から選択される、請求項 26 記載の水性エマルション系。

## 【請求項 30】

50

液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、約 0.5% ~ 約 8 重量% 存在する、請求項 26 記載の水性エマルジョン系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラテックス塗料用の増粘剤としての液体分散ポリマーに関する。また、開示されるのは、会合性液体分散ポリマー、及び水性ラテックスエマルジョン系用の増粘剤としてのその使用である。

【0002】

米国特許第4,395,524号は、水性系用の流れ調整剤としてのアクリルアミドとN-置換アクリルアミドの非イオン性及びアニオン性コポリマーを教示している。

【0003】

米国特許第6,365,656号は、ジ-又はトリグリセリド油及び水中油型界面活性剤中に分散しているアクリル系ポリマーである、液体分散ポリマーを開示している。

【0004】

米国特許第4,075,141号は、カルボン酸アミド共重合体の溶液又は分散液に不溶性架橋ポリマー微粒子を加えることにより調製されるコーティング組成物を開示している。

【0005】

ビスカレックス (Viscalex) (登録商標) AT 88 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals)、2000年1月のデータシート) は、脂肪族炭化水素中に支持され、そしてキャリア溶媒を乳化する少量の界面活性剤を含むアクリルコポリマーとして記載されている。これは、例えば、0.5 ~ 1.0% での接着剤及びラテックスにおける使用が記載されている。

【0006】

本発明は、水性ラテックスエマルジョン塗料 (即ち、コーティング配合物又は組成物) 用の増粘剤としての、ある種の液体分散ポリマーの使用を目指している。本発明はまた、新しい会合性液体分散ポリマー、及び水性エマルジョン系、例えば、塗料、接着剤、インキ、顔料分散液、ラテックスなどでの増粘剤としてのその使用を目指している。本発明の増粘剤は、このような系におけるセルロース系増粘剤を完全に置換することができよう。

【0007】

開示されるのは、液体分散ポリマーを含む水性ラテックスエマルジョンコーティング配合物であって、液体分散ポリマーが、疎水性液体キャリアに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、この液体分散ポリマーが微粒子の形状である、配合物である。

【0008】

また開示されるのは、液体分散ポリマーを含む水性ラテックスエマルジョンコーティング配合物であって、本質的にセルロース系増粘剤が存在しない配合物である。例えば、セルロース系増粘剤は、本発明の増粘剤によって完全に置換される。

【0009】

更に開示されるのは、新しい会合性液体分散ポリマーであって、ポリマーが、疎水性液体キャリアに分散されている親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーを含み、水中油型アクチベーター界面活性剤を含み、この液体分散ポリマーが微粒子の形状であり、ここでこのコポリマーは、会合性モノマーよりなる群から選択される少なくとも1種のモノマーから誘導される少量のモノマー単位を含む、ポリマーである。

【0010】

この会合性液体分散ポリマーは、水性ラテックスエマルジョン系用の増粘剤として有用である。この会合性液体分散ポリマーはまた、このような系におけるセルロース系増粘剤を、本質的に全て置換するか、又は完全に置換することができる。

【0011】

本発明の水性ラテックスエマルジョン系は、レオロジー特性が改善しており、流れと均

10

20

30

40

50

展性に優れ、そして薄膜構築が良好である。このラテックスエマルション系はまた、優れた長期安定性を有する。

【0012】

本発明の液体分散ポリマーは、親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、キャリアーとしての疎水性液体、及び水中油型アクチベーター界面活性剤を含む。

【0013】

本発明の会合性液体分散ポリマーは、同じ三種類の成分を含み、ここで非イオン性又はアニオン性コポリマーは更に、会合性モノマーよりなる群から選択される少なくとも1種のモノマーから誘導されるモノマー単位を含む。本発明によれば、これらのコポリマーは、

10

【0014】

本発明の会合性液体分散ポリマーは、親水性非イオン性又はアニオン性コポリマーを含み、このコポリマーは、非イオン性及びアニオン性モノマーよりなる群から選択されるモノマーの主要部から誘導され、会合性モノマーよりなる群から選択されるモノマーの非主要部から誘導される。

【0015】

「から誘導されるモノマー単位」という用語は、これらがポリマー又はコポリマーの一部であるときの重合モノマーを意味する。同様に、「モノマーから誘導されるポリマー」という用語は、反応（重合）モノマーから作られたポリマーを意味する。

20

【0016】

本発明の非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマーは、エチレン不飽和モノマーから調製される。非イオン性ポリマーは、非イオン性モノマーから調製（誘導）され、アニオン性ポリマーは、アニオン性モノマーから、又は非イオン性とアニオン性モノマーとの混合物から調製される。

【0017】

親水性アニオン性ホモポリマー又はコポリマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩若しくはアンモニウム塩、スチレンスルホン酸ナトリウムよりなる群から選択される、エチレン不飽和モノマーから誘導され、ここで親水性非イオン性ホモポリマー又はコポリマーは、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン及び水溶性ヒドロキシ置換アクリル酸又はメタクリル酸エステル類よりなる群から選択される、エチレン不飽和モノマーから誘導される。

30

【0018】

親水性アニオン性ホモポリマー又はコポリマーは、好ましくは、アクリル酸、アクリル酸ナトリウム塩、アクリル酸アンモニウム塩、メタクリル酸、メタクリル酸ナトリウム塩、メタクリル酸アンモニウム塩よりなる群から選択され、親水性非イオン性ホモポリマーは、好ましくは、アクリルアミド及びメタクリルアミドから選択される。

【0019】

アクリル酸は、最も好ましいアニオン性モノマーである。

40

【0020】

本発明のポリマー又はコポリマーにおいて、カルボン酸基は、少なくとも約50%、有利には約65%～約85%がアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、特にナトリウム塩又はアンモニウム塩の形態である。

【0021】

本発明のコポリマーは、上記モノマーの2つ以上から誘導されるモノマー単位を含む。

【0022】

アニオン性コポリマーを製造するためにブレンドモノマーを使用するならば、アニオン性モノマーの量は、好ましくはこのブレンドの60重量%を超え、通常はブレンドの少なくとも80重量%である。好ましいアニオン性ポリマーは、全部がアニオン性モノマーか

50

ら形成される。

【0023】

この会合性モノマーは、既知であり、そしてエチレン不飽和両親媒性モノマー、例えば、ステアリルエトキシ(20)メタクリレート、ベヘニルエトキシ(25)メタクリレート、ステアリルエトキシ(10)アリルエーテル、ポリ(エチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)アクリレート及びポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルモノアクリレートである。括弧内の数は、反復エトキシ単位の数意味する。

【0024】

好ましくはこの会合性モノマーは、ステアリルエトキシ(20)メタクリレート、ベヘニルエトキシ(25)メタクリレート、ステアリルエトキシ(10)アリルエーテルよりなる群から選択される。

【0025】

この会合性モノマーは、コポリマーの重量に基づいて、コポリマー中に少量存在する。例えば、この会合性モノマーは、コポリマーの重量に基づいて、約5重量%未満存在する。例えば、この会合性モノマーは、コポリマーの重量に基づいて、約3重量%未満、約2重量%未満、約1重量%未満、又は約0.5重量%未満存在する。例えば、この会合性モノマーは、コポリマーの重量に基づいて、コポリマー中に約0.1%~約0.5%存在する。この会合性モノマーは、コポリマーの重量に基づいて、例えば、約0.1%~約1重量%、約0.1%~約2重量%、約0.1%~約3重量%、又は約0.1%~約5重量%存在する。例えば、この会合性モノマーは、コポリマーの重量に基づいて、コポリマー中に約0.1%、0.2%、0.3%、0.4%又は約0.5重量%存在する。

【0026】

「多量」及び「少量」という用語は、重量パーセントの多数派又は少数派を意味する。例えば、「多量」とは約90重量%以上を意味し、そして「少量」とは約10重量%以下を意味する。

【0027】

疎水性液体は、水との十分に低い混和性を持つ液体であるため、逆相重合において非水相として使用することができる。この液体は、ポリマーが合成されそうな温度(例えば、約15~約100)の範囲を通して、ポリマー、又はポリマーが誘導されるモノマーに対して実質的に溶媒和作用を持ってはならない。同様に、非イオン性及びアニオン性モノマーは、逆相重合が可能であるように水溶性である必要がある。この疎水性液体は、例えば、炭化水素油、例えば、鉱油(パラフィン油)である。

【0028】

重合において使用される疎水性液相の量は、主として十分な逆相エマルション媒体を供給するニーズにより決定される。これは、一般に、親水性ポリマー又はコポリマー1重量部(乾燥重量)当たり、少なくとも約1重量部の疎水性液体であろう。

【0029】

油中に多量の微粒子、例えば、疎水性キャリアー中に約1.2~約1.7重量部の親水性ポリマー又はコポリマー(乾燥重量)を有する液体分散ポリマー組成物を得るために、更には処理を促進するために、更なる揮発性不活性疎水性溶媒を利用するのが得策である。適切な不活性疎水性溶媒は、炭化水素及びハロゲン化炭化水素を含む。

【0030】

好都合には、乾燥重量に基づいて、親水性ポリマー1部当たり、約1~約2部、例えば、約1.3~約1.9部の揮発性不活性疎水性溶媒が利用される。

【0031】

水中油型アクチベーター界面活性剤は、例えば、約10以上、例えば、約12以上のHLBを有する非イオン性水中油型乳化剤である(高HLB界面活性剤)。適切な乳化剤は周知である。エトキシ化脂肪族アルコール、例えば、モノ-エトキシ化又はポリ-エトキシ化トリデシルアルコールが好ましい。ポリ-エトキシ化とは、例えば、約2~

10

20

30

40

50

約 10 の反復エトキシレート単位を意味する。このアクチベーター界面活性剤は、適切な界面活性剤の混合物であってもよい。利用されるアクチベーター界面活性剤の量は、後述される。

#### 【0032】

本発明の液体分散ポリマー及び会合性液体分散ポリマーは、疎水性液体中での適切なモノマーの逆相エマルジョン重合により、約 0.1 ~ 約 2 ミクロンの範囲の平均粒度を有する微粒子の形状で得ることができる。

#### 【0033】

このポリマー又はコポリマーは、通常、逆相エマルジョン法により、即ち、約 1 重量部（乾燥重量）の少なくとも 1 種の水性エチレン不飽和モノマー（場合により金属イオン封鎖剤を含む）を、約 9 以下の HLB 値を有する少なくとも 1 種の従来の油中水型乳化剤（低 HLB 界面活性剤）約 0.1 ~ 約 0.2 部及び場合により高分子安定剤界面活性剤約 0.1 ~ 約 0.2 部を含む約 1 ~ 3 重量部の疎水性液体中に、激しく攪拌しながら加える（これによって必要とされる微細な粒度の実質的に安定なエマルジョンが生成する）ことにより調製される。適切な油中水型乳化剤は、当業者には周知である。モノオレイン酸ソルピタン及びエトキシ化ソルピタンエステル類のようなソルピタンエステル類が好ましく、これらの混合物が特に好ましい。ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム塩は適切な金属イオン封鎖剤である。

#### 【0034】

この反応混合物は窒素でパージして、重合は通常、フリーラジカル源の添加により開始させる。適切な重合開始剤は、当業者には周知である。典型的なフリーラジカル形成触媒は、過硫酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム、過酸化カプリリル、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過酸化ペラルゴニル、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルジペルフラート、過安息香酸 tert-ブチル、過酢酸ナトリウム、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネートなどのような過酸素化合物、並びにアゾジイソブチロニトリルのようなアゾ触媒を含む。他の有用な触媒は、重金属活性化触媒系である。好ましいタイプの重合開始剤は、レドックス開始剤である。開始後、ポリマーへのモノマーの変換が実質的に完了するまで、適正な温度及び攪拌条件が維持される。適正な条件は、当業者には周知である。

#### 【0035】

次に水及び任意の揮発性溶媒は、例えば、減圧下での蒸留により、逆相エマルジョンから除去されることにより、疎水性液体中に分散している、粒度が約 2 ミクロン未満のポリマー粒子の実質的に無水の安定な分散液が生成する。

#### 【0036】

組成物の重量に基づいて、約 0.5 % ~ 約 15 重量 % の、例えば、約 1 % ~ 約 12 重量 % のアクチベーター界面活性剤を、蒸留の完了後に加える。例えば、約 2 % ~ 約 8 重量 % のアクチベーター界面活性剤を、蒸留の完了後に加える。最終液体分散ポリマー及び会合性液体分散ポリマー中の高 HLB 界面活性剤対低 HLB 界面活性剤の比は、例えば、約 1 : 4 ~ 約 4 : 1、約 1 : 3 ~ 約 3 : 1、約 1 : 2 ~ 約 2 : 1、又は約 1 : 1（重量比）である。

#### 【0037】

適切な両親媒性「安定剤」界面活性剤（高分子安定剤界面活性剤）は、場合により、蒸留工程を通してのエマルジョンの完全性を維持するために、及び最終の液体ポリマー分散液が水溶性又は水膨潤性の分散ポリマー又はコポリマーの高レベルの微粒子を含むときでも、これが自由流動液体になるように、処理補助剤として利用することができる。有利には、エチレン不飽和モノマー（又は複数のモノマー）1 重量部（乾燥重量）当たり、約 0.02 ~ 約 0.3 部、特に約 0.1 ~ 約 0.2 部のこの安定剤界面活性剤が利用される。

#### 【0038】

例えば、この両親媒性安定剤界面活性剤は、ポリ-1,2-ヒドロキシステアリン酸、メタクリル酸グリシジル及びメタクリル酸の反応生成物であるポリマーである。例えば、6

10

20

30

40

50



0 ~ 80 重量 % のポリ - 1,2 - ヒドロキシステアリン酸、10 % ~ 20 重量 % のメタクリル酸グリシジル及び5 % ~ 25 重量 % のメタクリル酸の反応生成物である。

【0039】

ポリ - 1,2 - ヒドロキシステアリン酸、メタクリル酸グリシジル及びメタクリル酸のポリマーは、米国特許第6,365,656号（その開示内容は引用例として本明細書に取り込まれる）に開示されるように調製することができる。

【0040】

この両親媒性安定剤はまた、水溶性モノマーと水不溶性疎水性モノマーの低分子量コポリマー又はコオリゴマーであってもよい。水溶性モノマーは、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸である。水不溶性モノマーは、例えば、モノマーの約0.2重量部未満しか100重量部の水に溶解しないものである。具体例としての疎水性モノマーは、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸テトラデシル、メタクリル酸テトラデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ステアリルのようなアルファ、ベータ - エチレン不飽和カルボン酸の高級アルキルエステル類、無水マレイン酸のエチル半エステル、マレイン酸ジエチル、並びに8 ~ 20個の炭素原子を有するアルカノールとエチレン不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びアコニット酸など）との反応から誘導される他のアルキルエステル類、エチレン不飽和カルボン酸のアルキルアリアルエステル類（アクリル酸ノニル - アルファ - フェニル、メタクリル酸ノニル - アルファ - フェニル、アクリル酸ドデシル - アルファ - フェニル及びメタクリル酸ドデシル - アルファ - フェニルなど）；N - アルキルエチレン不飽和アミド類（N - オクタデシルアクリルアミド、N - オクタデシルメタクリルアミド、N, N - ジオクチルアクリルアミドなど）及びその類似誘導体；アルファ - オレフィン類（オクテン - 1、デセン - 1、ドデセン - 1及びヘキサデセン - 1など）；少なくとも8個の炭素を有するビニルアルキレート類（ラウリン酸ビニル及びステアリン酸ビニルなど）；ビニルアルキルエーテル類（ドデシルビニルエーテル及びヘキサデシルビニルエーテルなど）；N - ビニルアミド類（N - ビニルラウルアミド及びN - ビニルステアルアミドなど）；並びにアラキルスチレン類（*t* - ブチルスチレンなど）を含む。前述の疎水性モノマーの中で、アルキルが8 ~ 20個の炭素原子を有する、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステル類が好ましい。アルキルが10 ~ 20個の炭素原子を有する、メタクリル酸アルキル類が更に好ましい。

【0041】

この液体分散ポリマー組成物は、有利には少量の適切な架橋剤（多官能性ビニル付加モノマーなど）を重合混合物中に組み込むことにより架橋することができる。好ましくは水溶性架橋剤が使用される。

【0042】

モノマー又はモノマーブレンドに可溶性である、任意の通常のポリエチレン不飽和架橋剤（ジ - 、トリ - 又はテトラエチレン不飽和である物質を含む）を使用することができる。好ましいのは、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ（メタ）アクリルアミド、ビニルオキシエチルアクリレート又は - メタクリレートなどのような、ジエチレン不飽和化合物である。メチレンビスアクリルアミドが最も好ましい架橋剤である。

【0043】

架橋剤の量は、一般にモノマー（又は複数のモノマー）100万部（乾燥重量による）当たり、架橋剤約100 ~ 約10,000重量部の範囲である。最も好ましくは、およそ500 ~ 約2000 ppm、特に約500 ~ 約900 ppmである。最適量は、ルーチンの実験により決定することができる。

【0044】

次に本発明の液体分散ポリマーは、

親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、即ち、水溶性又は水

膨潤性分散ポリマー又はコポリマー、

疎水性液体キャリアー、

低HLB界面活性剤と高HLB界面活性剤（油中水型界面活性剤と水中油型界面活性剤）との混合物、及び

他の少量かつオブションの成分（例えば、残留水、残留揮発性炭化水素溶媒、及び高分子安定剤を含む）

を含む。

【0045】

例えば、本発明の液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

35%～65重量%の親水性非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー 10

、  
10%～50重量%の疎水性液体キャリアー、及び

5%～25重量%の、低HLB油中水型界面活性剤と高HLB水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物

を含む。

【0046】

例えば、この液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約40%～約60重量%の非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、

約15%～約45重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約8%～約20重量%の界面活性剤混合物 20

を含む。

【0047】

具体的には、この液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約45%～約58重量%の非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、

約20%～約40重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約10%～約18重量%の界面活性剤混合物

を含む。

【0048】

例えば、本発明の液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約45%～約58重量%の非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマー、 30

約20%～約40重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約10%～約18重量%の界面活性剤混合物

を含む。

【0049】

例えば、本発明の液体分散ポリマーが、全組成物の重量に基づいて、

約45%～約58重量%の、アクリル酸とアクリル酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩から誘導されるモノマー単位を含むアニオン性コポリマー、及び

約22%～約38重量%の疎水性液体キャリアー、及び

約12%～約18重量%の、低HLB油中水型界面活性剤と高HLB水中油型アクチベーター界面活性剤との界面活性剤混合物 40

を含む。

【0050】

例えば、アニオン性アクリル酸コポリマー中の酸基の約50%を超えるか、又は約65%～約85%は、塩、例えば、ナトリウム又はアンモニウム塩の形態である。

【0051】

本発明の会合性液体分散ポリマーは、上記と同じ重量比を持ち、そしてここでは非イオン性又はアニオン性会合性コポリマーが、非イオン性又はアニオン性ホモポリマー又はコポリマーに置き換わる。

【0052】

本発明の液体分散ポリマー及び会合性液体分散ポリマーは、全組成物の重量に基づいて 50

約 0.1% ~ 約 8 重量% のレベルでラテックスエマルション系における増粘剤として利用される。例えば、本発明の分散ポリマーは、全ラテックスエマルション系の重量に基づいて、約 0.5% ~ 約 7 重量%、約 1% ~ 約 6 重量% 又は約 2% ~ 約 5 重量% のレベルで利用される。

【0053】

例えば、本発明の分散ポリマーは、全ラテックスエマルション系の重量に基づいて、約 0.5% ~ 約 8 重量%、約 0.5% ~ 約 7 重量%、約 0.5% ~ 約 6 重量%、又は約 0.5% ~ 約 5 重量% のレベルで利用される。

【0054】

増粘剤としての本発明の液体分散ポリマー及び会合性液体分散ポリマーの量は、分子量及びホモポリマー又はコポリマーの選択を含む変数に依存してかなり変化する。 10

【0055】

本発明の液体分散ポリマー及び会合性液体分散ポリマーは、ラテックスエマルション塗料における増粘剤として利用される。このような配合物は、周知であり、そして例えば、米国特許第 4,395,524 号、2,795,564 号及び 3,356,627 号（その該当する開示内容は引用例として本明細書に取り込まれる）に記載されている。

【0056】

したがって、有効量の本発明の液体分散ポリマーを加えることによる、水性ラテックスエマルションコーティング組成物を増粘するための、又はこれの粘度調整を可能にするための方法を提供することも本出願の主題である。 20

【0057】

また、有効量の本発明の会合性液体分散ポリマーを加えることによる、水性エマルション系を増粘するための、又はこれの粘度調整を可能にするための方法を提供することも本発明の主題である。

【0058】

本発明の方法により、本質的にセルロース系増粘剤を加える必要がなくなる。例えば、セルロース系増粘剤を加えない。

【0059】

実施例

以下の液体分散ポリマー（LDP）及び会合性液体分散ポリマー（ALDP）は、逆相エマルション重合により調製される。パーセントは、全組成物の重量パーセントである。 30

【0060】

LDP 1 : 40% 2 : 1 : 1 重量比のアクリル酸ナトリウム : アクリル酸 : アクリルアミドのコポリマー

30% 鉱油

10% エトキシ化トリデシルアルコール

20% 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの

混合物

【0061】

LDP 2 : 55% 3 : 1 重量比のアクリル酸ナトリウム : アクリル酸のコポリマー 40

25% 鉱油

5% エトキシ化トリデシルアルコール

15% 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの

混合物

【0062】

LDP 3 : 50% 3 : 1 重量比のアクリル酸アンモニウム : アクリル酸のコポリマー

25% 鉱油

5% エトキシ化トリデシルアルコール

20% 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの

混合物

## 【 0 0 6 3 】

L D P 4 : 4 5 % 4 : 1 : 1 重量比のアクリル酸アンモニウム : アクリル酸 : メタクリルアミドのコポリマー

3 0 % 鉱油

1 0 % エトキシ化トリデシルアルコール

1 5 % 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの混合物

## 【 0 0 6 4 】

L D P 5 : 5 5 % 3 : 1 : 1 重量比のアクリル酸アンモニウム : アクリル酸 : アクリルアミドのコポリマー

2 5 % 鉱油

5 % エトキシ化トリデシルアルコール

1 5 % 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの混合物

## 【 0 0 6 5 】

A L D P 1 : 4 0 % 2 : 1 : 1 重量比のアクリル酸ナトリウム : アクリル酸 : アクリルアミドのコポリマー ; ( コポリマーに基づいて 1 重量パーセントのステアリルエトキシ ( 1 0 ) アリルエーテルを含む )

3 0 % 鉱油

1 0 % エトキシ化トリデシルアルコール

2 0 % 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの混合物

## 【 0 0 6 6 】

A L D P 2 : 5 5 % アクリル酸ナトリウム : アクリル酸の 3 : 1 混合物のコポリマー ; ( コポリマーに基づいて 0 . 5 重量パーセントのベヘニルエトキシ ( 2 5 ) メタクリレートを含む )

2 5 % 鉱油

5 % エトキシ化トリデシルアルコール

1 5 % 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの混合物

## 【 0 0 6 7 】

A L D P 3 : 5 0 % アクリル酸アンモニウム : アクリル酸の 3 : 1 混合物のコポリマー ; ( コポリマーに基づいて 1 重量 % のステアリルエトキシ ( 2 0 ) メタクリレートを含む )

2 5 % 鉱油

5 % エトキシ化トリデシルアルコール

2 0 % 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの混合物

## 【 0 0 6 8 】

A L D P 4 : 4 5 % 4 : 1 : 1 重量比のアクリル酸アンモニウム : アクリル酸 : メタクリルアミドのコポリマー ; ( コポリマーに基づいて 0 . 5 重量 % のステアリルエトキシ ( 1 0 ) アリルエーテルを含む )

3 0 % 鉱油

1 0 % エトキシ化トリデシルアルコール

1 5 % 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタンの混合物

## 【 0 0 6 9 】

A L D P 5 : 5 5 % 3 : 1 : 1 重量比のアクリル酸アンモニウム : アクリル酸 : アクリルアミドのコポリマー ; ( コポリマーに基づいて 1 重量 % のステアリルエトキシ ( 2 0 ) メタクリレートを含む )

10

20

30

40

50

25% 鉱油

5% エトキシ化トリデシルアルコール

15% 水、残留揮発性有機物、高分子安定剤、モノオレイン酸ソルビタン

の混合物

【0070】

実施例 1

以下の標準的ラテックスエマルジョン塗料を調製した：

粉砕 ポンド/100ガロン

分散剤 11

脱泡剤 2

プロピレングリコール 60

二酸化チタン 270

10

【0071】

レットダウン

プロピレングリコール 58

アクリルポリマー 556 (固形分 46.5%)

保存料 1

凝集剤 16

界面活性剤 2

水 15

脱泡剤 3

セルロース増粘剤/水 80

20

【0072】

セルロース増粘剤を上記の本発明の液体分散ポリマー及び会合性液体分散ポリマーである、LDP1～LDP5及びALDP1～ALDP5で置き換えて、この配合を繰り返した。優れた結果が得られた。本発明の配合物は、優れたレオロジー特性、優れた流れと均展性、良好な薄膜構築性、良好な長期安定性及び優れたスクラブ耐久性を示した。

【0073】

実施例 2

以下の80%顔料容量濃度の標準的ラテックスエマルジョン塗料を調製した：

粉砕：重量部

二酸化チタン 7.0

炭酸カルシウム 41.0

水 41.1

アクリル分散剤 0.4

泡消添加剤 0.1

30

【0074】

レットダウン：

ビニルアクリルラテックス 9.4

凝集溶剤 0.5

アミン 0.5

40

100部

【0075】

種々の増粘剤をレットダウンに加えた。増粘剤のレベルは、塗料配合物に基づく重量パーセントとして下表に示した。粘度は、ラテックス塗料に適正であるように調整した。塗装のスクラブ耐久性は、シーン・ウェット・アブレイジョン・スクラブ・テスター (Sheen Wet Abrasion Scrub Tester) REF 903で測定した。黒いレネタ (Leneta) スクラブ試験パネル / P121 - 10N (20ミル ウェット) への塗装。塗装を24時間、48時間及び1週間乾燥した後、塗料薄膜の劣化についてパネルを視覚的に検査した。「開始」は破損の最初の兆候である。「終了」は完全な破損である。

50

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

増粘剤	重量% (ウェット/ウェット)	24時間		1週間		
		開始	終了	開始	終了	
ASE 1	2.3%	50	100	125	270	
ASE 2	2.5	45	80	115	240	
HASE 1	1.0	160	375	360	1480	10
HASE 2	1.2	200	410	330	1040	
HASE 3	1.0	180	360	400	1450	
HASE 4	0.8	185	375	540	1100	
HASE 5	1.3	180	350	700	1750	
HASE 6	1.8	110	220	520	1050	
LDP5	0.8	>500	-----	>2000	-----	

【 0 0 7 7 】

20

A S E は、アルカリ可溶性エマルジョンである。H A S E は、疎水性修飾 A S E である。それぞれ異なる市販の試料。

【 0 0 7 8 】

増粘剤として本発明の液体分散ポリマーを含むラテックス塗料は、優れたスクラブ耐久性を示した。

【 0 0 7 9 】

このスクラブ抵抗性実験は、本発明の液体分散ポリマー増粘剤を、ヒドロキシエチルセルロース ( H E C ) 及び会合性 H E C 増粘剤の様々な市販の試料と比較して繰り返した。結果は下表に示した。

【 0 0 8 0 】

30

【 表 2 】

増粘剤	重量% (ドライ/ウェット)	48時間		1週間		
		開始	終了	開始	終了	
HEC 1	1.0%	900	1700	800	1950	
HEC 2	0.6	700	1500	700	2700	
会合性HEC	0.6	1800	3200	1900	3800	
LDP5	0.5	>4000	-----	>4000	-----	40

【 0 0 8 1 】

本発明の液体分散ポリマー増粘剤は、H E C 増粘剤に置き換えられると優れたスクラブ耐久性を提供した。

【 0 0 8 2 】

このスクラブ耐久性実験は、ラテックスを変化させて、本発明の液体分散ポリマー増粘剤を H E C 増粘剤と比較して繰り返した。結果は下表に示した。

【 0 0 8 3 】

【表 3】

増粘剤	ラテックス	重量% (ドライウェット)	48時間		1週間	
			開始	終了	開始	終了
HEC 1	ビニルアクリル	1.1%	10	50	30	90
HEC 1	スチレンアクリル	1.1	5	20	20	45
HEC 1	全アクリル	1.1	20	50	120	2700
HEC 1	スチレンブタジエン	1.1	5	20	5	20
LDP5	ビニルアクリル	0.5	700	1200	750	2400
LDP5	スチレンアクリル	0.5	300	800	400	2700
LDP5	全アクリル	0.5	>4000	-----	>4000	-----
LDP5	スチレンブタジエン	0.5	>4000	-----	>4000	-----

10

## 【0084】

本発明の液体分散ポリマー増粘剤は、ラテックスの性質に関係なく、H E C 増粘剤に置き換えられると優れたスクラブ抵抗性を提供した。

20

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/050997

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D201/00 C09D7/00 C09D201/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/61077 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC) 19 October 2000 (2000-10-19) page 7 - page 12; claims	1-12
X	US 4 554 018 A (ALLEN ET AL) 19 November 1985 (1985-11-19) claims; examples	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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  1 August 2005		Date of mailing of the international search report  05. 08. 2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Zeslawski, W



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2005/050997

**Box 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. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
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:
  
3. ☐ 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 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:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ 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. ☒ 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.:

1-12

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ EP2005/ 050997

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-12

An aqueous latex emulsion coating composition comprising nonionic or anionic thickener microparticles and a surfactant dispersed in a hydrophobic liquid.

---

2. claims: 13-30

An associative liquid dispersion polymer comprising nonionic or anionic associative thickener microparticles and a surfactant dispersed in a hydrophobic liquid and an aqueous emulsion system comprising the said dispersion.

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/050997

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0061077	A	19-10-2000	AT 295143 T	15-05-2005
			AU 770521 B2	26-02-2004
			AU 3433000 A	14-11-2000
			BR 0009578 A	15-01-2002
			CA 2364556 A1	19-10-2000
			CN 1346257 A	24-04-2002
			DE 60020098 D1	16-06-2005
			WO 0061077 A1	19-10-2000
			EP 1165017 A1	02-01-2002
			JP 2002541169 T	03-12-2002
			PL 351525 A1	05-05-2003
			RU 2233150 C2	27-07-2004
			US 6365656 B1	02-04-2002
US 4554018	A	19-11-1985	CA 1268579 A1	01-05-1990
			DE 3582515 D1	23-05-1991
			EP 0161038 A1	13-11-1985
			JP 1911623 C	09-03-1995
			JP 6033585 B	02-05-1994
			JP 60181108 A	14-09-1985

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

(72)発明者 エイミー, フランシス・エイ

アメリカ合衆国、ニューヨーク 10607、ホワイト・プレインズ、ダブス・フェリー・ロード  
1135

(72)発明者 ダングワース, ハワード・ロジャー

イギリス国、ウェスト・ヨークシャー エイチディー6 3イーエイチ、ハダースフィールド、ブリッグハウス、ハイオンズ・クローズ・ラストリック 15

(72)発明者 グリーン, マイケル

イギリス国、ウェスト・ヨークシャー エイチディー7 5エックスエー、ハダースフィールド、スライスウェート、ミーン・ヘイ・オールド・グラウンド 2

Fターム(参考) 4J038 CG031 CG121 CG171 CH211 CK031 KA09 MA08 MA10

4J039 AD09 AD10 AD11 AD12 BC50 BE22 CA06