

(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2005-514498
(P2005-514498A)

(43) 公表日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int.Cl.⁷

F

テーマコード（参考）

C08G 73/00

C O 8 G 73/00

4 H 1 O 4

COD 5/03

C O 9 D 5/03

4 J 038

C09D 7/12

C O 9 D 7/12

4 J 040

C O S D 163/00

C O 9 D 163/00

4 J 043

COD 179/04

C O 9 D 179/04

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号	特願2003-560064 (P2003-560064)
(86) (22) 出願日	平成15年1月15日 (2003. 1. 15)
(85) 翻訳文提出日	平成16年7月9日 (2004. 7. 9)
(86) 國際出願番号	PCT/FR2003/000114
(87) 國際公開番号	W02003/059964
(87) 國際公開日	平成15年7月24日 (2003. 7. 24)
(31) 優先権主張番号	02/00596
(32) 優先日	平成14年1月17日 (2002. 1. 17)
(33) 優先権主張国	フランス (FR)

(71) 出願人 591004685
アルケマ
フランス国 92800 ピュトー クー
ル ミシュレ 4-8
(74) 代理人 100092277
弁理士 越場 隆
(72) 発明者 トゥルニラ、フランスワズージュネ
フランス国 75011 パリ リュ ド
ウ シャロンヌ 55
(72) 発明者 スリーボジアコビック、コリンヌ
フランス国 75013 パリ リュ パ
スカル 40
(72) 発明者 レイブレ、ルードヴィック
フランス国 75016 パリ アブニユ
ー ドウ ランバユ 29

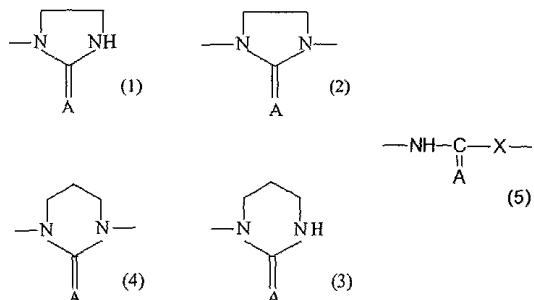
(54) 【発明の名称】 超分子ポリマー

(57) 【要約】

【課題】水素結合によって互いに結合された単位を有する超分子ポリマー。

【解決手段】上記単位が下記の(1)および(3)の中から選択される少なくとも一つの基と、(1)～(5)の中から選択される一つの第2の基とを有するモノマーまたはプレポリマーである：

【化 1】

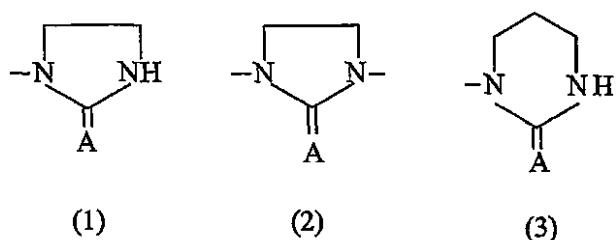


【特許請求の範囲】

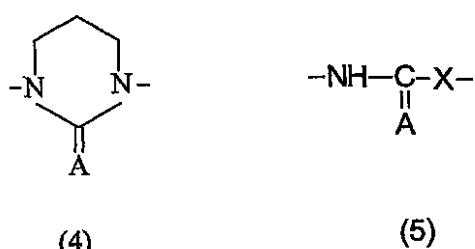
【請求項 1】

水素結合によって互いに結合された単位からなる超分子ポリマーにおいて、上記単位が下記の(1)および(3)の中から選択される少なくとも一つの基と、(1)～(5)の中から選択される第2の基とを有するモノマーまたはプレポリマーであることを特徴とする超分子ポリマー：

【化1】



10



20

(ここで、Aは酸素、硫黄またはNHを表し、Xは任意の単位を表し、上記超分子ポリマー中の水素結合は(1)～(5)の基の中から選択される互いに同一または異なる2つの基の間で行われる)

【請求項 2】

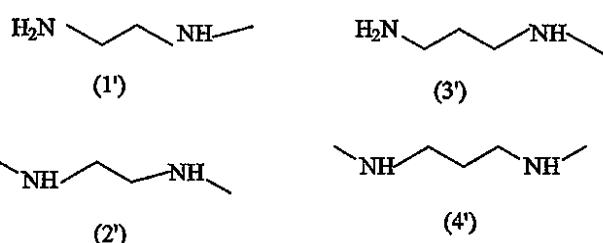
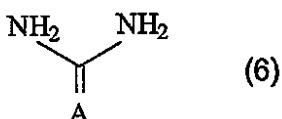
Aが酸素である請求項1に記載の超分子ポリマー。

【請求項 3】

下記の式(6)の化合物を一つまたは複数の下記の(1')～(4')の基を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる超分子ポリマー：

30

【化2】



40

(上記の(1')～(4')の基の窒素間の炭素原子は置換されていてもよい)

【請求項 4】

Aが酸素である請求項3に記載の超分子ポリマー。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の超分子ポリマーを含む組成物。

【請求項 6】

請求項1～4のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの塗料または被覆剤でのレオロジ

50

ー改質剤としての使用。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの温度反応性エポキシ塗料、特に粉末塗料の流動性改質剤としての使用。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、熱可塑性樹脂に可逆的架橋を行わせる添加剤としての使用。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、特定溶媒による水素結合の破壊による熱可塑性材料の再利用を容易にするための添加剤としての使用。 10

【請求項 10】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、水素結合の特定溶媒による被覆物の剥離を容易にするための添加剤としての使用。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、ポリアミドの耐衝撃性改質剤としての使用。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、潤滑剤用添加剤としての使用。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、ホットメルト接着剤の添加剤としての使用。 20

【請求項 14】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の超分子ポリマーの、ホットメルト接着剤としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超分子ポリマー (polymères supramoléculaires) に関するものである。

【背景技術】

【0002】

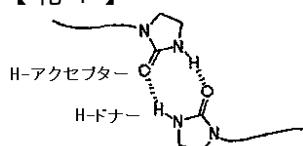
「超分子ポリマー」とは水素結合 (H - ブリッジまたはH - ボンド) によって互いに結合されたモノマーまたは低分子量プレポリマーを単位とするポリマーを意味する。これに対して一般的なポリマーは共有結合によって互いに結合された単位からなる。

超分子ポリマーの利点は水素結合に可逆性がある点にある。例えば、被覆や塗装の分野では塗布時の高速高剪断力下では粘度が低く、塗布後には粘度が元に戻るようなポリマーが求められている。

【0003】

本発明のプレポリマー単位は下記式で表される水素結合を形成するイミダゾリドン基を含むのが好ましい： 40

【化1】



【0004】

このプレポリマー単位は尿素 (ウレア) をポリアルキレンイミン、ポリアミンまたはポリアミドと反応させることで極めて簡単に製造することができる。

【0005】

下記文献にはウレイド - ピリミドン (pyrimidone) 基を有する単位をベースにした超分 50

子ポリマーが記載されている。

【特許文献1】米国特許第6320018号明細書

【0006】

下記文献にはイソシアネート基またはその誘導体を有する単位をベースにした超分子ポリマーが記載されている。

【特許文献2】欧州特許第1031589号公報

【0007】

下記文献にはグルタルイミド基を有する単位をベースにした超分子ポリマーが記載されている。

【特許文献3】欧州特許第1136506号公報

10

【0008】

下記文献には芳香族環に結合した水酸基とカルボン酸基とを有する単位をベースにした超分子ポリマーが記載されている。

【特許文献4】国際特許第WO0107396号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、従来法よりもはるかに簡単な方法で製造できるモノマーまたはプレポリマーを単位とする超分子ポリマーを見い出した。

本発明では、例えは2個または3個の炭素原子を介して離れているHH₂基またはNH基を有する化合物に尿素を反応さけるだけでよい。

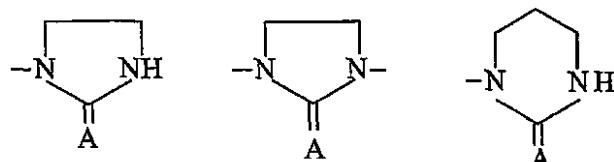
こうしたモノマーまたはプレポリマーの一部はそれ自体が新規化合物である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、水素結合によって互いに結合された単位を有する超分子ポリマーにおいて、上記単位が下記の(1)および(3)の中から選択される少なくとも一つの基と、(1)～(5)の中から選択される一つの第2の基とを有するモノマーまたはプレポリマーであることを特徴とする超分子ポリマーに関するものである：

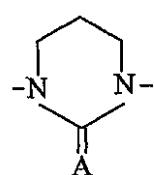
【化2】



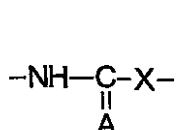
(1)

(2)

(3)



(4)



(5)

【0011】

(ここで、Aは酸素、硫黄またはNHを表し、Xは任意の単位を表し、上記超分子ポリマー中の水素結合は(1)～(5)の基の中から選択される互いに同一または異なる2つの基の間で行われる。また、上記の式(1)～(4)の炭素原子は置換されていてもよい)

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

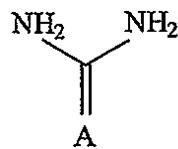
30

40

50

少なくとも一つの(1)～(4)の基を有するモノマーまたはプレポリマーは下記の式(6)：

【化3】



(6)

【0013】

の化合物を2個または3個の炭素原子を介して互いに離れている-HH₂基と-NH基またはNH-基と-NH-基を有する任意のモノマーまたはプレポリマーの鎖に反応させることで得ることができる。上記の炭素原子は水素以外の他の置換基を有していてよい。

【0014】

上記の基(1)は上記化合物(6)を下記の鎖(1')を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる：

【化4】



(1')

【0015】

上記の基(2)は上記化合物(6)を下記の鎖(2')を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる：

【化5】



(2')

【0016】

上記の基(3)は上記化合物(6)を下記の鎖(3')を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる：

【化6】



(3')

【0017】

上記の基(4)は上記化合物(6)を下記の鎖(4')を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる：

【化7】



(4')

【0018】

上記の(1')～(4')の基の窒素間の炭素原子は置換されていてよいということは明らかである。

本発明の超分子ポリマーはそのまま、すなわち、必要に応じて安定剤、酸化防止剤等を含んだ本発明の超分子ポリマーのみから成る組成物の形で使用するか、他のポリマーまたは他の化合物と一緒に混合物として使用することができる。

【0019】

本発明の超分子ポリマーは下記用途で特に有用である：

- (1)塗料または被覆剤のレオロジー改質剤
- (2)温度反応性エポキシ塗料、特に粉末塗料の流動性改質剤
- (3)可逆的架橋を行わせる熱可塑性樹脂の添加剤
- (4)特定溶媒によって水素結合を破壊する、熱可塑性材料の再利用を容易にするための添加剤

10

20

30

40

50

- (5) 水素結合の特定溶媒による剥離を容易にするための被覆材料の添加剤
- (6) ポリアミドの耐衝撃性改質剤
- (7) ホットメルト接着剤の添加剤
- (8) ホットメルト接着剤
- (9) 潤滑剤用添加剤

本発明はさらに、本発明超分子ポリマーの、本発明の超分子ポリマーを含む組成物での使用にある。

【0020】

上記の(1)および(3)の中から選択される少なくとも一つの基と(1)～(5)の中から選択される第2の基とを有するモノマーまたはプレポリマーでのAは酸素であるのが好ましい。
10

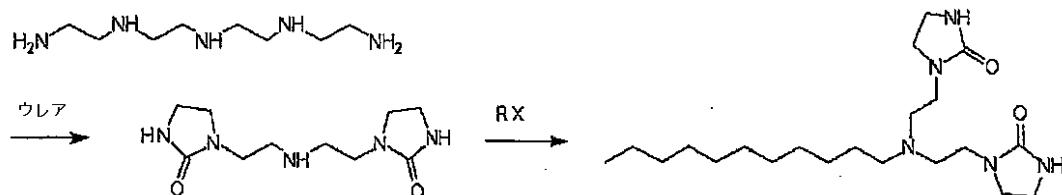
一つまたは複数の(1)～(4)の基を有するモノマーまたはプレポリマーは、上記の式(6)の化合物をその対応前駆体(1')～(4')を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる。

【0021】

この一つまたは複数の(1)～(4)の基を有するモノマーまたはプレポリマーは、上記の基を化合物に固定して基(1)～(4)を有するモノマーまたはプレポリマーに変えることで製造することができる。

例えば、ポリアミンをウレア(尿素)すなわちAが酸素である式(6)の化合物と反応させる。基(1)と-NH-基とを有するこのポリアミンをハロゲン化アルキルと反応させて基(1)を有するモノマーまたはプレポリマーを形成する。下記の反応式は上記のこととを特定のポリアミンに対して描いたものである。
20

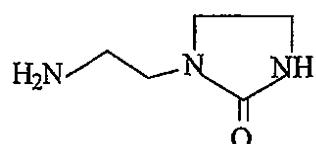
【化8】



【0022】

別の実施例ではウレアをジエチレントリアミンと反応させて下記化合物を得る：
30

【化9】



【0023】

これを少なくとも一つのカルボン酸基を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて基(1)と(5)とを有するモノマーを得る。

【0024】

本発明の超分子ポリマーの用途に応じて、本発明の超分子ポリマーを構成するモノマーまたはプレポリマーは、結晶化を防止するために分子秩序を乱す他のモノマーまたはプレポリマーを含むことができる。

式(6)の化合物としては複数の化合物(Aが異なる化合物)の混合物、すなわちウレア、チオウレアおよびグアニジンの混合物を使用することもできる。尿素を用いるのが好ましい。

【0025】

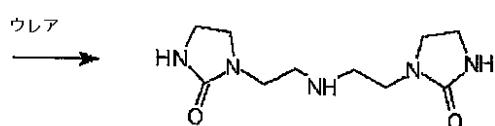
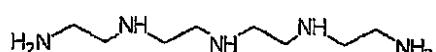
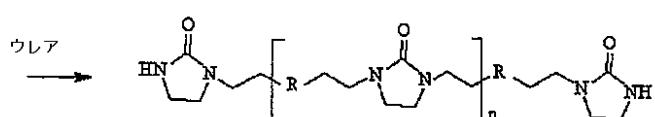
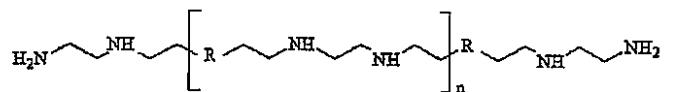
2個または3個の炭素原子を介して互いに離れている-HH₂基と-NH-基またはNH-基と-NH-基を有するモノマーまたはプレポリマーとしてはポリアミン、例えば
50

ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラアミン (TETA) およびテトラエチレンペンタアミン (TEPA) を挙げることができる。

A が酸素である場合の基(1)および基(2)を有するモノマーまたはプレポリマーの例を以下に示す。

【0026】

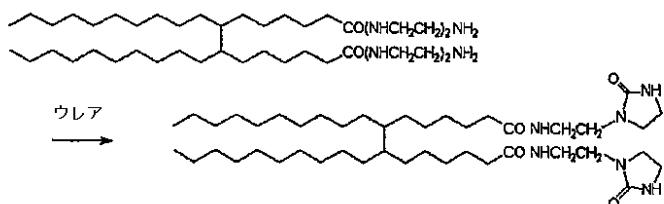
【化10】



【0027】

また、ダイマー酸のジアミン誘導体を挙げることもできる。A が酸素である場合の基(1)を有する式の例を以下に示す。

【化11】

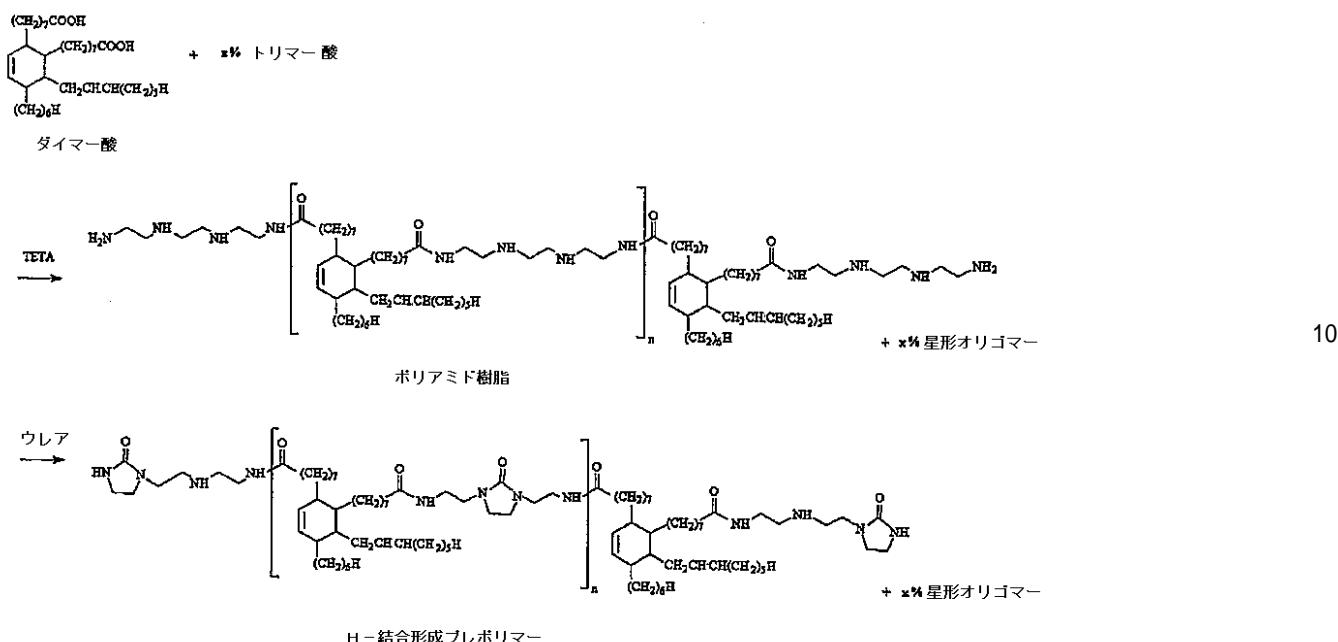


【0028】

さらに、ポリアミン、例えば上記の DETA、TETA および TEPA とジアシッドとの縮合で得られるポリアミド型プレポリマーを挙げることもできる。このジアシッドは脂肪酸であるのが好ましい。上記の(5)の化合物がウレアである場合の例を以下に示す。

【0029】

【化12】



【0030】

20

この例で「x%星型オリゴマー」とは「x%トリマー酸」の存在によって生成物が星型のオリゴマーになるということを意味している。

【実施例】

【0031】

実施例1

磁気攪拌器および冷却器を備えた100mlのフラスコ中に、16g(110mモル)のトリエチレンテトラアミン(ダウケミカル社製、純度約60%、注1)と、12g(200mモル)の尿素と、少量のカーボランダムとを入れた。温度をゆっくりと120まで上げる。尿素が溶け、アンモニアガスが生じる。加熱を続ける。160になると粘度が高くなる。冷却器の上部にpH表示紙を置いてアンモニアの発生量を制御する。温度が約190まで上がると、反応混合物が結晶化する。冷却後、得られた結晶をメタノールで洗浄し、下記の2成分を回収する。

30

【0032】

- 1) 固体成分(水中で結晶化可能なエチレン-ビス-ジイミダゾリドンが主成分。P F = 252.4(文献値 240~245)。このエチレン-ビス-ジイミダゾリドンは2つの基(1)を有し、極めて純粋であり、従って、結晶化している)
- 2) メタノール可溶成分(蒸発乾固し、33重量%の水溶液にした。この水溶液を「母液」という。この母液は基(1)を有する本発明のモノマーを含んでいる)

【0033】

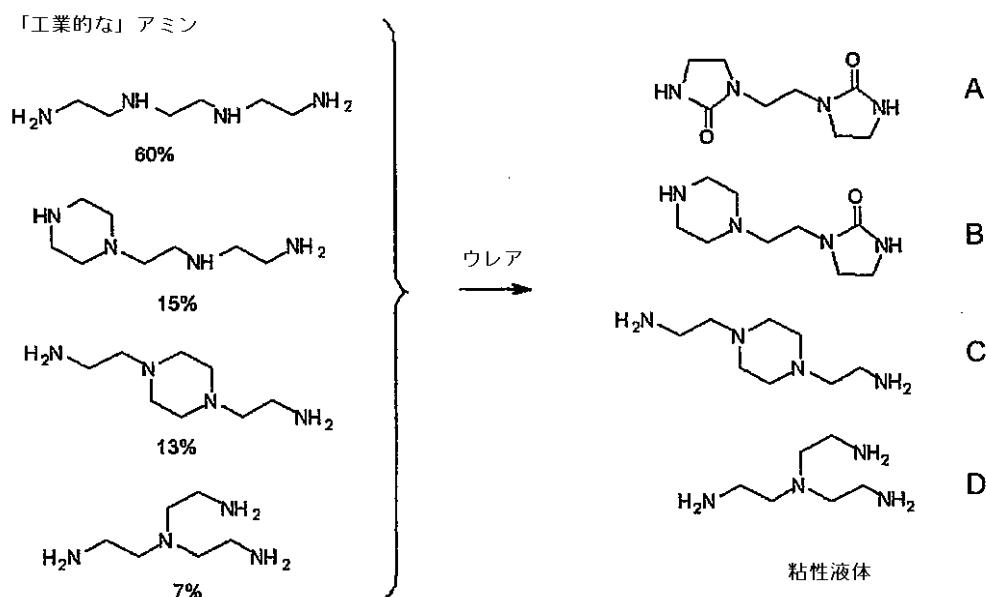
上記のメタノール可溶成分はトリエチレンテトラアミンの不純物に起因する分子乱れのために結晶化はしない。分析結果から、このメタノール可溶成分は主としてエチレン-ビス-ジイミダゾリドン(A)、N-ピペラジノエチル-イミダゾリドン(B)、ビス-AEP、N,N'-ビス-(2-アミノエチル)-ピペラジン(C)、分岐TETA、トリス-(2-アミノエチル)アミン(D)からなる。

40

【0034】

【化13】

「工業的な」アミン



10

【0035】

(注1) :

使用した製品のグレード（純度）は沸点が類似した直鎖、環状および分岐エチレンアミンの混合物である。 20

T E T A : N , N '- ビス (2 - アミノエチル) - 1 , 2 - エチレンジアミン、

ビス - A E P : N , N '- ビス (2 - アミノエチル - ピペラジン) 、

分岐 T E T A : トリス - (2 - アミノエチル) アミン

【0036】

実施例2本発明ポリマーの改質剤としての使用例

本発明ポリマーをポリアクリル酸の架橋に用いた例を示す。

3 g の上記母液（実施例1）中に水溶液に可溶な形をした 150 mg (乾燥重量) のポリアクリル酸 PAA (Coatex) を加えた。 30

得られた混合物をポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の円形金型（直径 = 50 mm）中に注ぐ。恒温室（温度 = 23 ℃、湿度 = 50 %）中に3週間放置した後に得られたフィルム（厚さ = 約 0.4 mm）を金型から剥した。このフィルムのガラス転移温度 (Tg)（差異エンタルピー分析、AEDで測定）を下記の表に示す。

【0037】

【表1】

サンプル	1	2	3
基準PAA	Coatex DV 375	Coatex DV 49	Coatex DV 284
PAA Mn	1800-2000	8000	500000
PAA %乾燥重量	50%	45%	35%
サンプルのTg	57°C	53°C	70°C

40

【0038】

実施例3

磁気攪拌器および冷却器を備えた 500 ml のフラスコ中に、10.5 g (41 mol) のトリエチレンテトラアミン（ダウケミカル社製、純度約 60 %、注1）と、50 ml のエタノールとを入れた。得られた溶液を還流（90 °C の油浴）した後、滴下ロートを用

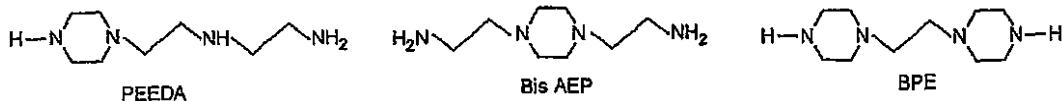
50

いて 50 ml のエタノールに溶かした 1, 2 - ジブロモエタン (34 m モル) 溶液を滴下した。添加後、得られた混合物を 3 時間還流した。

ガスクロマトグラムと原子分光分析装置とを組み合わせたもので分析した結果、TETA の比率が低下し、モノ付加物：ビス - AEP、PEEDA およびジ付加物 ビス - ピペラジニル・エチレン BPE の比率が上昇した。

【0039】

【化14】



10

【0040】

混合物中の TETA と PEEDA との含有率がほぼ同じになるまで上記の操作 (34 m モルのジブロモエタンの滴下と、その後の 3 時間の還流) を繰り返した。

溶媒およびその他の揮発成分を真空蒸発させ、冷却した後、2.4 g (40 m モル) の尿素を添加した。得られた混合物を実施例 1 と同じ方法で処理した。反応後の混合物は結晶化せず、水に可溶を粘性固体になった。

得られた混合物とポリアクリル酸とを組み合わせて実施例 2 に記載の方法でフィルムを作ることができた。

【0041】

実施例 4

実施例 1 の操作を繰り返したが、20.8 g (110 m モル) のテトラエチレンペントアミン (ダウケミカル社製、純度約 60%、注 2) と、12 g (200 m モル) の尿素とを用いた。反応後の混合物は結晶化せず、水に可溶を粘性固体になった。

得られた混合物とポリアクリル酸とを組み合わせて実施例 2 に記載の方法でフィルムを作ることができた。

【0042】

(注 2)

使用した製品のグレード (純度) は沸点が互いに類似した直鎖、環状および分岐エチレンアミンの混合物である。

T E P A : N - (2 - アミノエチル) - N' - {2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エチル} - 1 , 2 - エチレンジアミン) 、

A E T E T A : 4 - (2 - アミノエチル) - N - (2 - アミノエチル) - N' - {2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エチル} - 1 , 2 - エチレンジアミン、

A P E E D A : 1 - (2 - アミノエチル) - 4 - [(2 - アミノエチル) アミノエチル] - ピペラジン、

P E D E T A : 1 - [2 - [[2 - [(2 - アミノエチル) アミノ] エチル] - アミノ] エチル] - ピペラジン、

ポリエチレンポリアミン [C A S # 0 2 9 3 2 0 - 3 8 - 5, C A S # 0 6 8 1 3 1 - 7 3 - 7]

30

【0043】

実施例 5

磁気攪拌器および冷却器を備えた 500 ml のフラスコ中に、47 g のクレイアミド (Crayamide) 115 (注 3) と、16 g の尿素とを入れた。フラスコを 100 の油浴に漬けた。油浴の温度をゆっくりと上昇させる (約 20 / 時)。冷却器の上部に pH 表示紙を置いてアンモニアの発生量を制御する。温度が約 180 になると攪拌が困難になる。反応を 180 で最低 2 時間続けた後、加熱を止める。反応終了時に過剰な尿素を昇華させ、フラスコの壁上に凝縮させることができる。

冷却後、フラスコ壁を迅速に洗浄することによって残留している過剰な尿素を除去する。粘性のある反応混合物を 300 ml のクロロホルムに溶かし、硫酸マグネシウム上で乾

40

50

燥し、4 g のシリカゲルを通して濾過する。得られた溶液はわずかに濁っている。この溶液を母液とよぶ。

【0044】

この母液の一部を60で真空蒸発乾燥し、分析した。

I R (KBr, cm⁻¹) 3302, 2924, 2853, 1654, 1608, 1546, 1490, 1456, 1377, 1271,
T g (A E D) 49

【0045】

【表2】

1ヘルツでの線形粘弾性特性(コーン/プラン20mm)

温度/°C	10	20	40	60	80
貯蔵モジュール G' /Pa	9120000	5770000	6540000	246000	20700
消散モジュール G'' /Pa	834000	829000	1180000	272000	41300

10

20

【0046】

(注3)

クレイアミド(Crayamide)115はTOFA(Tall Oil Fatty Acid、トールオイル脂肪酸、松由来の脂肪酸)タイプのダイマー酸と、トリエチレンテトラアミンとの縮合で得られるポリアミド(Mw= ~2000~4000g/mol)

【0047】

実施例6

30 g の母液(実施例5)の一部をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の円形金型(直径=75mm)中に注ぎ、完全には密封していない恒温室中に入れて、溶媒をゆっくりと蒸発させた。1週間後、得られたフィルムを金型から剥した。残留した溶媒は真空中に数時間放置するか、外気中に数週間放置して除去する。得られたフィルムは可撓性があり(厚さ=0.65mm)、半透明で、室温でわずかに接着性がある。

30

【0048】

実施例7

実施例5の操作を繰り返したが、50 g のクレイアミド(Crayamide)140(注4)と、15 g の尿素とを用いた。得られた母液(乾燥重量=13%)を100mlの塩水で2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、4 g のシリカゲルを通して濾過する。

実施例6と同じ方法で、この溶液からフィルムを作った。このフィルムは半透明で、可撓性があり、粘着性はない。中心の厚さは0.70mmである。このフィルムはパンチまたは切断具を用いて正確にカットできる。切断後に得られた物品は寸法特性を維持する。

40

(注4)

クレイアミド(Crayamide)140はTOFA(Tall Oil Fatty Acid、トールオイル脂肪酸、松由来の脂肪酸)タイプのダイマー酸と、トリエチレンテトラアミンとの縮合で得られるポリアミド(Mw= ~2000~4000g/mol)

【0049】

実施例8

0.22 g のスクアレーヌ(squalane, 2,6,10,15,19,23-ヘキサメチルテトラコサミン)を10 g の尿素に添加した。実施例6に記載の方法で作ったフィルム(厚さ=0.65mm)は固く、散光性(diffusant)が強い。Tg=42。

実施例9

40

50

0.22 g のトリプロピレングリコールを 10 g の実施例 7 の母液に添加した。実施例 6 に記載の方法で作ったフィルム（厚さ = 0.65 mm）は軟らかく、透明である。Tg = 18°。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/FR 03/00114
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F8/30 C08F8/34 C08K5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F C08K		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 257 640 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 2 March 1988 (1988-03-02) page 2, line 34 -page 3, line 37 page 4, line 40 -page 5, line 21; claims 1-7	1
A	EP 0 351 091 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 17 January 1990 (1990-01-17) page 3, line 20 - line 58 page 4, line 40 - line 57; claims 1-12	1
A	US 5 422 042 A (H. G. WADDILL) 6 June 1995 (1995-06-06) the whole document	1
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in 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 doubt 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	Date of mailing of the International search report	
1 July 2003	14/07/2003	
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 Permentier, W	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 03/00114
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 544 609 A (S. H. HUI) 1 October 1985 (1985-10-01) column 2, line 52 -column 3, line 16; claims 1-13 --- EP 0 377 337 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 July 1990 (1990-07-11) claims 1-8 --- WO 97 49686 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 31 December 1997 (1997-12-31) page 10, line 1 - line 15 page 11, line 8 -page 12, line 4; claims 1-19 --- DD 212 258 A (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 8 August 1984 (1984-08-08) page 5 -page 6; claims 1-3 --- WO 99 25748 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 27 May 1999 (1999-05-27) claims 1-27 ---	1 1 1 1 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 03/00114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 257640	A 02-03-1988	JP	2095131 C	02-10-1996
		JP	7096604 B	18-10-1995
		JP	63057628 A	12-03-1988
		JP	2095132 C	02-10-1996
		JP	7096605 B	18-10-1995
		JP	63057629 A	12-03-1988
		DE	3789337 D1	21-04-1994
		DE	3789337 T2	11-08-1994
		EP	0257640 A2	02-03-1988
		US	5334666 A	02-08-1994
EP 351091	A 17-01-1990	JP	2020516 A	24-01-1990
		JP	2692150 B2	17-12-1997
		CA	1338276 C	23-04-1996
		DE	68920081 D1	02-02-1995
		DE	68920081 T2	04-05-1995
		EP	0351091 A2	17-01-1990
		US	5039756 A	13-08-1991
US 5422042	A 06-06-1995	NONE		
US 4544609	A 01-10-1985	NONE		
EP 377337	A 11-07-1990	AU	621702 B2	19-03-1992
		AU	4734389 A	05-07-1990
		CA	2006849 A1	29-06-1990
		EP	0377337 A1	11-07-1990
		JP	2276877 A	13-11-1990
WO 9749686	A 31-12-1997	US	5098949 A	24-03-1992
		AU	3408297 A	14-01-1998
		EP	0925283 A1	30-06-1999
		WO	9749686 A1	31-12-1997
		US	6307058 B1	23-10-2001
DD 212258	A 08-08-1984	DD	212258 A1	08-08-1984
WO 9925748	A 27-05-1999	US	6087448 A	11-07-2000
		AU	1389199 A	07-06-1999
		BR	9814217 A	02-10-2001
		CA	2310702 A1	27-05-1999
		CN	1286707 T	07-03-2001
		EP	1034199 A1	13-09-2000
		JP	2001523740 T	27-11-2001
		WO	9925748 A1	27-05-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No.
PCT/FR 03/00114

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F8/30 C08F8/34 C08K5/00

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

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F C08K

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERÉS COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 257 640 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 2 mars 1988 (1988-03-02) page 2, ligne 34 -page 3, ligne 37 page 4, ligne 40 -page 5, ligne 21; revendications 1-7 ---	1
A	EP 0 351 091 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 17 janvier 1990 (1990-01-17) page 3, ligne 20 - ligne 58 page 4, ligne 40 - ligne 57; revendications 1-12 ---	1
A	US 5 422 042 A (H. G. WADDILL) 6 juin 1995 (1995-06-06) le document en entier ---	1
		-/-

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant 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)
- *C* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

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

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

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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
1 juillet 2003	14/07/2003
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Permentier, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No
PCT/FR 03/00114

C (suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 544 609 A (S. H. HUI) 1 octobre 1985 (1985-10-01) colonne 2, ligne 52 -colonne 3, ligne 16; revendications 1-13 ---	1
A	EP 0 377 337 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 juillet 1990 (1990-07-11) revendications 1-8 ---	1
A	WO 97 49686 A (CYTEC TECHNOLOGY CORP.) 31 décembre 1997 (1997-12-31) page 10, ligne 1 - ligne 15 page 11, ligne 8 -page 12, ligne 4; revendications 1-19 ---	1
A	DD 212 258 A (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 8 août 1984 (1984-08-08) page 5 -page 6; revendications 1-3 ---	1
A	WO 99 25748 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 27 mai 1999 (1999-05-27) revendications 1-27 ---	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
au rapport de recherche

Document Internationale No
PCT/FR 03/00114

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 257640	A 02-03-1988	JP 2095131 C JP 7096604 B JP 63057628 A JP 2095132 C JP 7096605 B JP 63057629 A DE 3789337 D1 DE 3789337 T2 EP 0257640 A2 US 5334666 A	02-10-1996 18-10-1995 12-03-1988 02-10-1996 18-10-1995 12-03-1988 21-04-1994 11-08-1994 02-03-1988 02-08-1994
EP 351091	A 17-01-1990	JP 2020516 A JP 2692150 B2 CA 1338276 C DE 68920081 D1 DE 68920081 T2 EP 0351091 A2 US 5039756 A	24-01-1990 17-12-1997 23-04-1996 02-02-1995 04-05-1995 17-01-1990 13-08-1991
US 5422042	A 06-06-1995	AUCUN	
US 4544609	A 01-10-1985	AUCUN	
EP 377337	A 11-07-1990	AU 621702 B2 AU 4734389 A CA 2006849 A1 EP 0377337 A1 JP 2276877 A US 5098949 A	19-03-1992 05-07-1990 29-06-1990 11-07-1990 13-11-1990 24-03-1992
WO 9749686	A 31-12-1997	AU 3408297 A EP 0925283 A1 WO 9749686 A1 US 6307058 B1	14-01-1998 30-06-1999 31-12-1997 23-10-2001
DD 212258	A 08-08-1984	DD 212258 A1	08-08-1984
WO 9925748	A 27-05-1999	US 6087448 A AU 1389199 A BR 9814217 A CA 2310702 A1 CN 1286707 T EP 1034199 A1 JP 2001523740 T WO 9925748 A1	11-07-2000 07-06-1999 02-10-2001 27-05-1999 07-03-2001 13-09-2000 27-11-2001 27-05-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 187/00
 C 0 9 J 11/08
 C 0 9 J 179/04
 C 1 0 M 149/22
 C 1 0 M 151/04

F I

C 0 9 D 187/00
 C 0 9 J 11/08
 C 0 9 J 179/04
 C 1 0 M 149/22
 C 1 0 M 151/04

テーマコード(参考)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

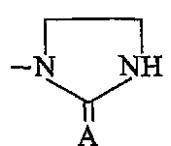
(72)発明者 ラシェズ, ローラン

フランス国 75013 パリ リュ ドュ シャトー デ レンティエール 177

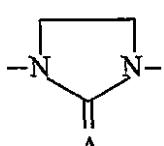
Fターム(参考) 4H104 CE11C CE20C CG03C CG10C

4J038 DB001 DJ002 EA012 GA02 GA08 GA13 KA07 NA10 PA02
 4J040 EH021 EH022 EL051 EL052 JB01 KA25
 4J043 PA04 QB15 QB16 QB57 RA05 SA06 SA07 SB01 SB02 TA58
 TB01 UA331 UA381 UA791 UA792 UB011 UB382 UB402 XA03 ZA05
 ZB01 ZB03

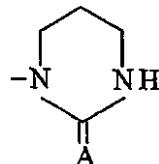
【要約の続き】



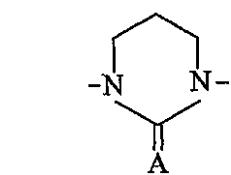
(1)



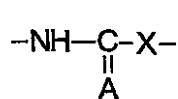
(2)



(3)



(4)



(5)

(Aは酸素、硫黄またはNHを表し、Xは任意の単位を表す)。超分子ポリマー中の水素結合は(1)～(5)の中から選択される互いに同一または異なる2つの基の間で行われる。本発明の超分子ポリマーはそのまま、すなわち、必要に応じて安定剤、酸化防止剤等を含んだ本発明の超分子ポリマーのみから成る組成物の形で使用するか、他のポリマーまたは他の化合物と一緒に混合して使用することができる。