

(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 I | テーマコード (参考) |
| C08G 73/00 | C08G 73/00 | 4H104 |
| C09D 5/03 | C09D 5/03 | 4J038 |
| C09D 7/12 | C09D 7/12 | 4J040 |
| C09D 163/00 | C09D 163/00 | 4J043 |
| C09D 179/04 | C09D 179/04 Z | |
| | 審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く | |

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2003-560064 (P2003-560064) | (71) 出願人 | 591004685 |
| (86) (22) 出願日 | 平成15年1月15日 (2003.1.15) | | アルケマ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成16年7月9日 (2004.7.9) | | フランス国 92800 ピュトー クール ミシュレ 4-8 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/FR2003/000114 | (74) 代理人 | 100092277 |
| (87) 国際公開番号 | W02003/059964 | | 弁理士 越場 隆 |
| (87) 国際公開日 | 平成15年7月24日 (2003.7.24) | (72) 発明者 | トゥルニラ, フランスワズージュネ |
| (31) 優先権主張番号 | 02/00596 | | フランス国 75011 パリ リュ ドゥ シャロンヌ 55 |
| (32) 優先日 | 平成14年1月17日 (2002.1.17) | (72) 発明者 | スリーージアコビック, コリンヌ |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) | | フランス国 75013 パリ リュ パスカル 40 |
| | | (72) 発明者 | レイブレ, ルードウィック |
| | | | フランス国 75016 パリ アブニユー ドゥ ランバユ 29 |
| | | | 最終頁に続く |

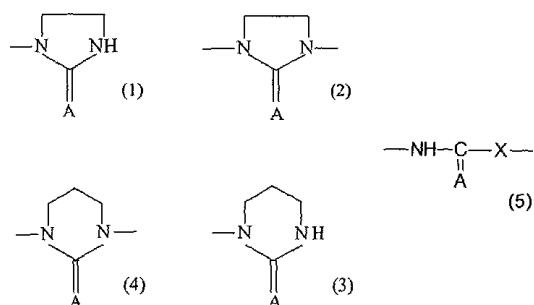
(54) 【発明の名称】 超分子ポリマー

(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】

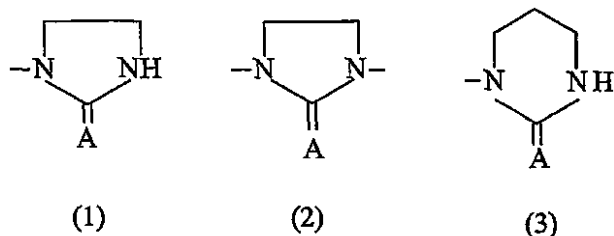


【特許請求の範囲】

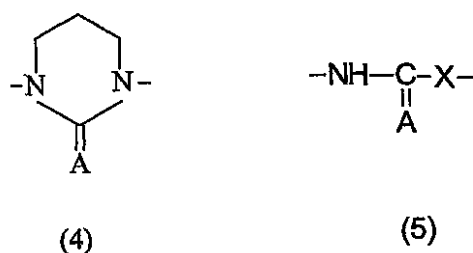
【請求項 1】

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】

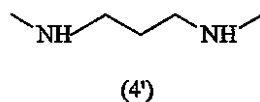
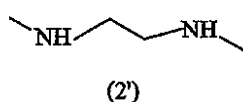
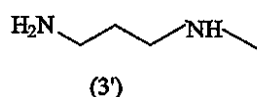
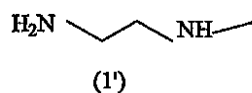
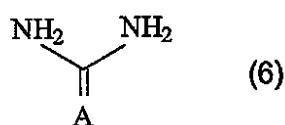
A が酸素である請求項 1 に記載の超分子ポリマー。

【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 (polymeres supramoleculaires) に関するものである。

【背景技術】

30

【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。

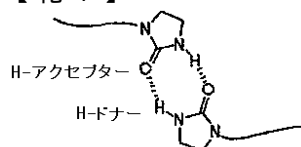
超分子ポリマーの利点は水素結合に可逆性がある点にある。例えば、被覆や塗装の分野では塗布時の高速高剪断力下では粘度が低く、塗布後には粘度が元に戻るようなポリマーが求められている。

【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 6 3 2 0 0 1 8 号明細書

【0 0 0 6】

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 1 0 3 1 5 8 9 号公報

【0 0 0 7】

下記文献にはグルタリ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 1 1 3 6 5 0 6 号公報

【0 0 0 8】

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 W O 0 1 0 7 3 9 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 9】

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、例えば 2 個または 3 個の炭素原子を介して離れている H H_2 基または N H 基を有する化合物に尿素を反応させるだけでよい。

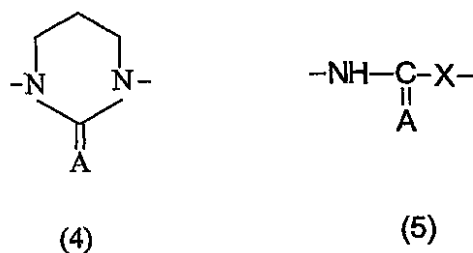
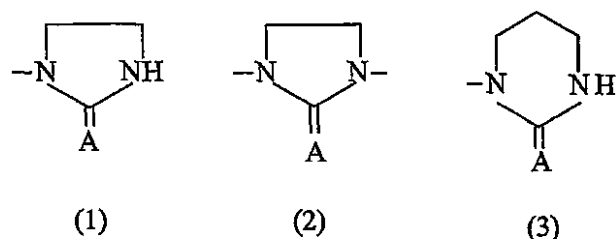
こうしたモノマーまたはプレポリマーの一部はそれ自体が新規化合物である。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 0】

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】



【0 0 1 1】

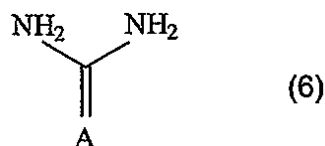
(ここで、A は酸素、硫黄または N H を表し、X は任意の単位を表し、上記超分子ポリマー中の水素結合は (1) ~ (5) の基の中から選択される互いに同一または異なる 2 つの基の間で行われる。また、上記の式 (1) ~ (4) の炭素原子は置換されていてもよい)

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 2】

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】



【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もよい。

【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：

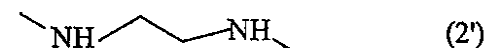
【化4】



【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：

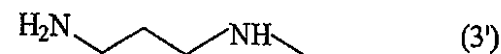
【化5】



【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】



【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】



【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も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。

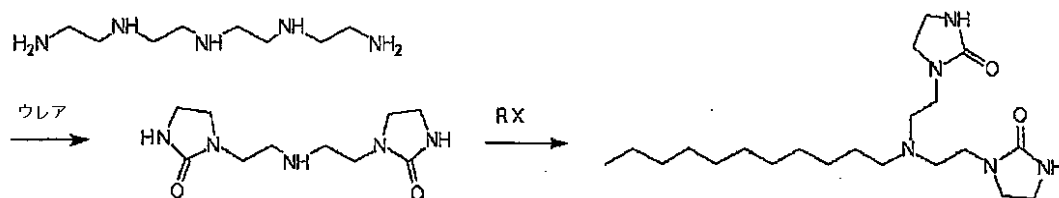
一つまたは複数の(1)~(4)の基を有するモノマーまたはプレポリマーは、上記の式(6)の化合物をその対応前駆体(1')~(4')を有するモノマーまたはプレポリマーと反応させて得られる。

【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を特定のポリアミンに対して描いたものである。

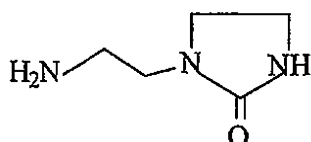
【化8】



【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：

【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

10

20

30

40

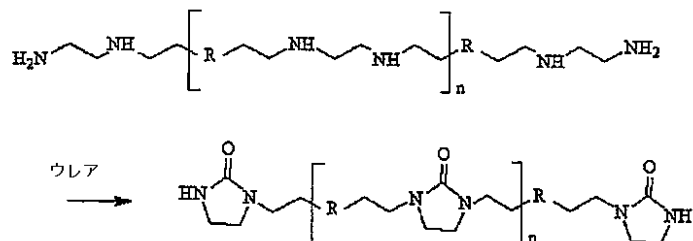
50

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。

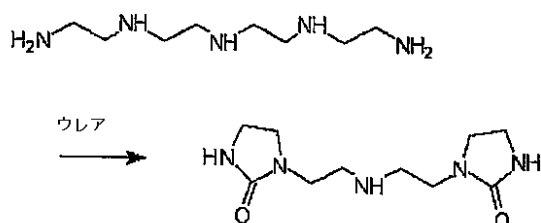
A が酸素である場合の基（1）および基（2）を有するモノマーまたはプレポリマーの例を以下に示す。

【0026】

【化10】



10

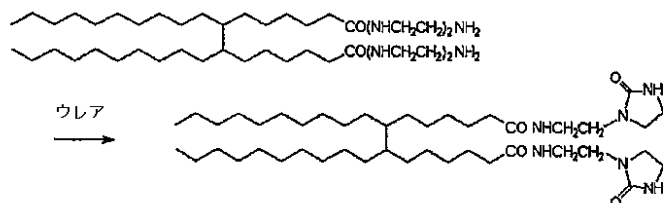


20

【0027】

また、ダイマー酸のジアミン誘導体を挙げることにもできる。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】



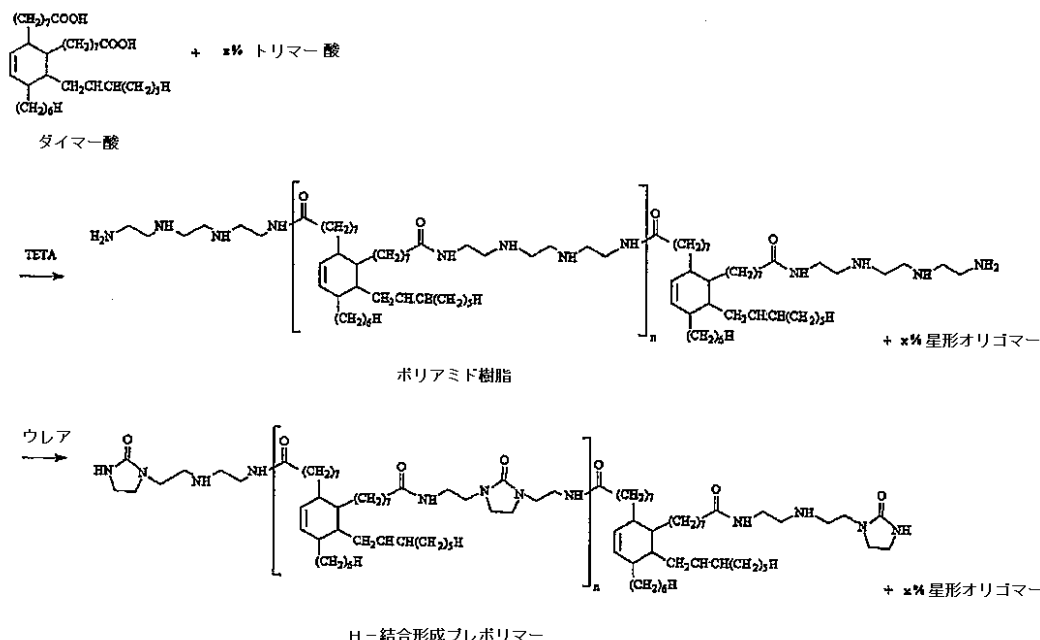
30

【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にもできる。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 1 2】



10

【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 100 ml のフラスコ中に、16 g (110 mmol) 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、12 g (200 mmol) 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 °C 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 °C 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 °C 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。PF = 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】

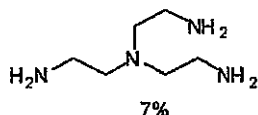
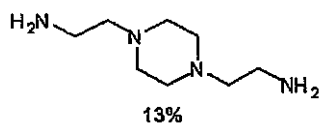
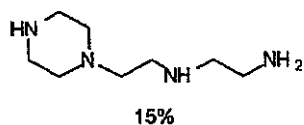
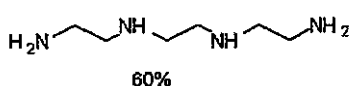
上記のメタノール可溶成分はトリエチレンテトラアミンの不純物に起因する分子乱れのために結晶化はしない。分析結果から、このメタノール可溶成分は主としてエチレン - ビス - ジイミダゾリドン (A)、N - ピペラジノエチル - イミダゾリドン (B)、ビス - AEP、N, N' - ビス - (2 - アミノエチル) - ピペラジン (C)、分岐 TETA、トリス - (2 - アミノエチル) アミン (D) からなる。

40

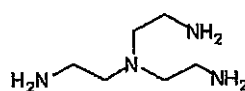
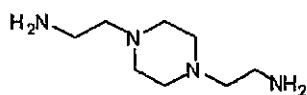
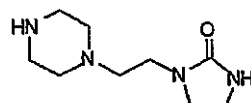
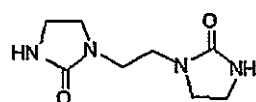
【0034】

【化 1 3】

「工業的な」アミン



ウレア



粘性液体

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。

TETA: N, N'-ビス(2-アミノエチル)-1,2-エチレンジアミン、

ビス-AEP: N, N'-ビス(2-アミノエチル-ピペラジン)、

分岐TETA: トリス-(2-アミノエチル)アミン

20

【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。

3gの上記母液(実施例1)中に水溶液に可溶性にした150mg(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=50mm)中に注ぐ。恒温室(温度=23、湿度=50%)中に3週間放置した後得られたフィルム(厚さ=約0.4mm)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℃ | 53℃ | 70℃ |

40

【0038】

実施例3

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

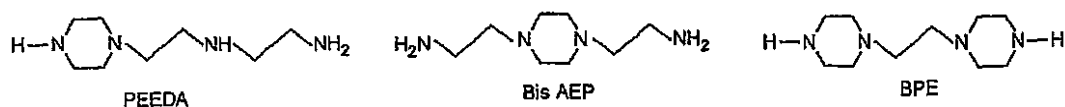
50

いて50mlのエタノールに溶かした1,2-ジブロモエタン(34mmol)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、TEETA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TEETAとPEEDAとの含有率がほぼ同じになるまで上記の操作(34mmol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、2.4g(40mmol)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、水に可溶な粘性固体になった。

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

【0041】

20

実施例4

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

得られた混合物とポリアクリル酸とを組み合わせる実施例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。

30

TEPA: 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、

AETETA: 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、

APEEDA: 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、

PEDETA: 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 [CAS# 029320-38-5、CAS# 068131-73-7]

40

【0043】

実施例5

磁気攪拌器および冷却器を備えた500mlのフラスコ中に、47gのクレイアミド(Crayamide)115(注3)と、16g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300mlのクロロホルムに溶かし、硫酸マグネシウム上で乾

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 T O F A (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 ($M_w = \sim 2000 \sim 4000 \text{ g / モル}$)

【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 = 75 mm) 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下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 = 0.65 mm)、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 100 ml 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0.70 mm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 T O F A (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 ($M_w = \sim 2000 \sim 4000 \text{ g / モル}$)

【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 = 0.65 mm) は固く、散光性 (diffusant) が強い。T g = 42 。

実施例9

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。T_g = 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 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 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 "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 1 July 2003 | | Date of mailing of the international search report 14/07/2003 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 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 ----- | 1 |
| A | EP 0 377 337 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 11 July 1990 (1990-07-11) claims 1-8 ----- | 1 |
| A | 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 ----- | 1 |
| A | DD 212 258 A (VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD) 8 August 1984 (1984-08-08) page 5 -page 6; claims 1-3 ----- | 1 |
| A | WO 99 25748 A (AMCOL INTERNATIONAL CORPORATION) 27 May 1999 (1999-05-27) claims 1-27 ----- | 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 |
| | | | US 5098949 A | 24-03-1992 |
| WO 9749686 | A | 31-12-1997 | 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 CONSIDERES 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 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "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 | | 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 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé |
| | | Permentier, W |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande 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

Demande 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 | 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 | AUCUN | |
| US 4544609 | A | 01-10-1985 | AUCUN | |
| 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 |
| | | | US 5098949 A | 24-03-1992 |
| WO 9749686 | A | 31-12-1997 | 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 |

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 187/00

C 0 9 D 187/00

C 0 9 J 11/08

C 0 9 J 11/08

C 0 9 J 179/04

C 0 9 J 179/04

C 1 0 M 149/22

C 1 0 M 149/22

C 1 0 M 151/04

C 1 0 M 151/04

(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,M X,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 7 5 0 1 3 パリ リュ ドュ シャトー デ レンティエール 1 7 7

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

4J038 DB001 DJ002 EA012 GA02 GA08 GA13 KA07 NA10 PA02

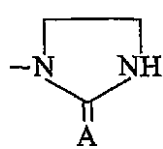
4J040 EH021 EH022 EL051 EL052 JB01 KA25

4J043 PA04 QB15 QB16 QB57 RA05 SA06 SA07 SB01 SB02 TA58

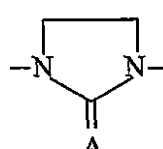
TB01 UA331 UA381 UA791 UA792 UB011 UB382 UB402 XA03 ZA05

ZB01 ZB03

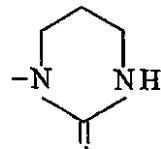
【要約の続き】



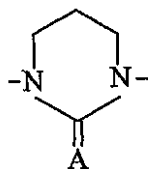
(1)



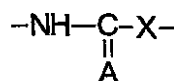
(2)



(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。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。