

(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2014-516111

(P2014-516111A)

(43) 公表日 平成26年7月7日 (2014. 7. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/50 (2006.01)	CO8G 59/50	4 J 0 0 2
CO8K 5/5333 (2006.01)	CO8K 5/5333	4 J 0 3 6
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00 C	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2014-514014 (P2014-514014)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年6月4日 (2012. 6. 4)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成26年1月9日 (2014. 1. 9)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2012/060474		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/168174		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年12月13日 (2012. 12. 13)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	11169231.5		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(32) 優先日	平成23年6月9日 (2011. 6. 9)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ホスホネートを有する硬化されたエポキシ樹脂の製造

(57) 【要約】

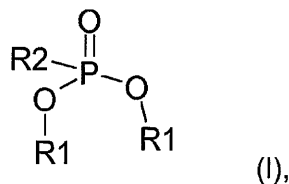
本発明は、エポキシ樹脂、アミノ硬化剤および式 (I) のホスホネートを含む、硬化可能な組成物に関する。式 (I) のホスホネートを添加することによって、前記添加剤なしの相応する樹脂と比較して、改善された難燃性ならびに高められたガラス転移温度を有する、硬化されたエポキシ樹脂を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2 ～ 10 個のエポキシ基を有する 1 つ以上のエポキシ化合物、少なくとも 1 個の第一級アミノ基または少なくとも 2 個の第二級アミノ基を有する、1 つ以上のアミノ硬化剤および式 I

【化 1】



10

〔式中、R1 は、互いに独立して、アルキル基またはアリール基、または置換されたアリール基、アルカリール基もしくはアルケニル基であり、および

R2 は、H 原子または式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}_3$ のプロピオン酸基であり、および式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}_3$ のプロピオン酸基は、R3 としての H 原子を有する遊離酸として存在するか、または一価アルコールないし四価アルコール $\text{R}_3(\text{OH})_n$ 、但し、 $n = 1 \sim 4$ 、でエステル化されている〕の 1 つ以上のホスホネートを含む硬化可能な組成物であって、

式 I のホスホネートの割合が、全組成物に対して、燐 2.5 質量%を上回らない、前記の硬化可能な組成物。

20

【請求項 2】

式 I の複数の基 R1 が、互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1 ～ 5 個の C 原子を有するアルキル基であるか、または式 I の複数の基 R1 が、一緒になって、ヘテロ原子なしに 2 ～ 10 個の C 原子を有する、1 個の共通のアルキレン架橋基を形成する、請求項 1 記載の硬化可能な組成物。

【請求項 3】

式 I の複数の基 R1 が、互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1 ～ 3 個の C 原子を有するアルキル基であるか、または式 I の複数の基 R1 が、一緒になって、ヘテロ原子なしに 2 ～ 6 個の C 原子を有する、1 個の共通のアルキレン架橋基を形成する、請求項 1 記載の硬化可能な組成物。

30

【請求項 4】

式 I の複数の基 R1 が、互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1 ～ 3 個の C 原子を有するアルキル基である、請求項 1 記載の硬化可能な組成物。

【請求項 5】

式 I の基 R2 が H 原子である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物。

【請求項 6】

式 I の基 R2 が、式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}_3$ のプロピオン酸基であり、このプロピオン酸基が、一価アルコールないし四価アルコール $\text{R}_3(\text{OH})_n$ 、但し、 $n = 1 \sim 4$ 、でエステル化されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物。

40

【請求項 7】

式 I のホスホネートの割合が全組成物に対して燐少なくとも 0.1 質量%に相当する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物。

【請求項 8】

硬化されたエポキシ樹脂を製造する方法であって、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物を硬化させることを特徴とする、前記方法。

【請求項 9】

硬化が 40 ～ 210 の温度で行なわれる、請求項 8 記載の硬化されたエポキシ樹脂の

50

製造法。

【請求項 10】

前記の硬化可能な組成物が硬化中または硬化後に熱的後処理に晒される、請求項 8 または 9 記載の硬化されたエポキシ樹脂の製造法。

【請求項 11】

前記熱的後処理が 150 ～ 250 の温度で行なわれる、請求項 10 記載の硬化されたエポキシ樹脂の製造法。

【請求項 12】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物を硬化させることによって製造しうる硬化されたエポキシ樹脂。

10

【請求項 13】

請求項 12 記載の硬化されたエポキシ樹脂からなる成形体。

【請求項 14】

硬化されたエポキシ樹脂に対してガラス転移温度を上昇させる、エポキシ化合物とアミノ硬化剤との混合物への添加剤としての、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に規定された式 I のホスホネートの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、2011 年 6 月 09 日に出願された仮の米国特許出願 No. 61 / 494899 の引用を含む。

20

【0002】

本発明は、全混合物に対して、燐最大 2.5 質量 % の割合で式 I のホスホネートを有する硬化されたエポキシ樹脂の製造法であって、当該エポキシ樹脂が前記ホスホネート添加剤なしの相応する硬化されたエポキシ樹脂と比較して、高められたガラス転移温度を有するかまたは熱的後処理によって構成されうる、前記方法に関する。その際に、エポキシ化合物、アミノ基を含む硬化剤（アミノ硬化剤）および式 I のホスホネートを含む、硬化可能な組成物が硬化され、かつ引続き任意に熱処理される。

【0003】

本発明のさらなる対象は、1 つ以上のエポキシ化合物、1 つ以上のアミノ硬化剤および式 I の 1 つ以上のホスホネートを、全組成物に対して、燐全部で最大 2.5 質量 % の割合で含む、本発明による方法に使用される硬化可能な組成物である。

30

【0004】

本発明の対象は、全組成物に対して、燐全部で最大 2.5 質量 % の割合でエポキシ化合物、アミノ硬化剤およびホスホネートから出発して、本発明に方法により製造しうる、同様に硬化されたエポキシ樹脂であり、その際に前記の硬化されたエポキシ樹脂は、前記ホスホネート添加剤なしの相応する硬化されたエポキシ樹脂と比較して高められたガラス転移温度を有するかまたは熱的後処理によって構成されうる。

【0005】

また、本発明の対象は、本発明により硬化されたエポキシ樹脂から製造された成形体である。

40

【0006】

数多くのポリマー材料、例えばエポキシ樹脂は、燃えやすく、かつ火災の場合には、強力な熱発生または有毒な排煙の放出を引き起こしうる。前記欠点には、数多くの用途の際にどうしても必要である、および / または法的に規定されている難燃剤の添加によって立ち向かうことができる。

【0007】

前記難燃剤の使命は、前記ポリマーの引火性を減少させること（自己消火性材料の実現）、および考えられうる火災における熱放出を減少させることである。前記難燃剤の作用原理は、とりわけ、火災時に可燃性材料の量を減少させかつ保護する表面層を形成させる

50

、火災時の強化された炭化（固相機構）であり、ならびに膨張、すなわち、ガスのさらなる放出によって誘発される、かさばった絶縁層の形成（固相機構）、ならびに気相中で反応性のラジカルを捕捉し、それによって燃焼プロセスを停止させるラジカル種の放出（気相機構）である。

【 0 0 0 8 】

燐含有難燃剤は、生態的に懸念のない難燃剤としてますます重要である。燐含有難燃剤については、難燃作用に対する気相機構ならびに固相機構が検出されたが、このことは、幅広い使用スペクトルを生み出す。最適な難燃作用については、たいいてい、燐含有化合物は、全混合物に対して、燐全部で少なくとも約 3 質量 % の割合で使用される。

【 0 0 0 9 】

ホスホン酸エステル（ホスホネート）は、既に 40 年来、織物の難燃化のために使用されている（米国特許第 3 7 2 1 5 2 3 号明細書）。この時点で、エポキシ樹脂およびポリウレタンの難燃化に対して、既にハロゲン化されたホスホネートに特許が付与された（米国特許第 3 3 7 2 2 9 8 号明細書、米国特許第 3 3 4 9 1 5 0 号明細書、米国特許第 3 6 3 6 0 6 1 号明細書、ドイツ連邦共和国特許第 2 4 4 3 0 7 4 号明細書）。さらに、様々なポリマー、例えばポリプロピレン、ポリスチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートおよびエポキシ樹脂に対する難燃剤として、ホスホルアミドメチルホスホネートが記載された（米国特許第 4 0 5 3 4 5 0 号明細書）。ホスホネート群からの普通の難燃剤は、ジメチルメチルホスホネートであり、これは、エポキシ樹脂に対する添加剤としても記載されている（J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84: 302）。英国特許第 1 0 0 2 3 2 6 号明細書には、エポキシ化合物および難燃性成分としてのジアルキルホスフィットを有する組成物が開示されている。他方で、欧州特許第 9 2 3 5 8 7 号明細書には、環状ホスホネートとエポキシ化合物とからなる難燃性の硬化可能な混合物が開示されている。ドイツ連邦共和国特許第 1 9 6 1 3 0 6 6 号明細書には、カルボキシルを含むホスフィン酸またはホスホン酸と反応されている燐変性エポキシ樹脂が記載されている。

【 0 0 1 0 】

しかし、難燃剤としてのかかるホスホネートをエポキシドに添加することは、公知技術水準によれば、ガラス転移温度（ T_g ）に対して不利な影響を及ぼす。このガラス転移温度は、かかる添加によってたいいてい低下されるかまたはせいぜい不変のままである。しかし、高いガラス転移温度は、高められた温度負荷の場合でもなお安定性を維持する成形体または構成部材を実現させるためには重要である。

【 0 0 1 1 】

米国特許第 4 1 1 1 9 0 9 号明細書には、硬化時間を調節するために、ホスホネートをエポキシ化合物とジシアンジアミド硬化剤との混合物に添加することが記載されているが、しかし、ガラス転移温度への影響については、明らかではない。

【 0 0 1 2 】

エポキシ樹脂への添加は、たいいていガラス転移温度を低下させる。

【 0 0 1 3 】

エポキシ化合物のエポキシ基と反応する反応性添加剤は、当該エポキシ基の数を減少させ、こうして僅かな架橋度を生じさせ、それによってガラス転移温度を低下させる。エポキシ化合物のエポキシ基と反応しない添加剤の添加は、たいいてい可塑剤として網状組織に影響を及ぼす。この作用が大きければ大きいほど、生じるガラス転移温度は、ますます低くなる。ガラス転移温度の上昇は、さらなる後架橋によって達成されうる（Davis und Rawlins, 2009 SAMPE Fall Technical Conference & Exhibition; Wichita, KS; Oct 19 - 22, 2009）。かかる後架橋に対して公知の薬剤は、ブロック化されたイソシアネート誘導体、例えばウレトジオンまたはイソシアヌレートである。

【 0 0 1 4 】

同様に、エポキシ基またはアミノ基で官能化されているホスホネートをエポキシ樹脂に対するモノマーとして使用することが記載されている（米国特許第 6 2 0 1 0 7 4 号明

10

20

30

40

50

細書、米国特許第 4 6 3 2 9 7 3 号明細書)。しかし、前記モノマーの存在下で硬化されるエポキシ樹脂は、たいいてい長い硬化時間および熱処理時間にも拘わらず、通常、100～135 の比較的低いガラス転移温度を有する。さらに、前記モノマーの費用の掛かる合成は、不利である。

【0015】

同時にガラス転移温度の上昇を実現させうる、難燃剤としての、ホスホネートとのエポキシ樹脂混合物からなる硬化されたエポキシ樹脂が望ましい。

【0016】

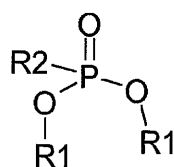
したがって、ホスホネートを含みかつ同時に比較的高いガラス転移温度を有しうるかまたは形成しうる、エポキシ樹脂配合物から硬化されたエポキシ樹脂を製造する方法を提供すること、ならびに相応するエポキシ樹脂配合物および相応する硬化されたエポキシ樹脂を提供することは、本発明の基礎となる課題と見なすことができる。

10

【0017】

相応して、本発明は、1つ以上のエポキシ化合物、少なくとも1個の第一級アミノ基または少なくとも2個の第二級アミノ基を有する、1つ以上のアミノ硬化剤および式 I

【化 1】



(I),

20

〔式中、R 1 は、互いに独立して、アルキル基またはアリール基、または置換されたアリール基、アルカリール基もしくはアルケニル基、特にアルキル基であり、および R 2 は、H 原子または式 - C H₂ - C H₂ - C O O R 3 のプロピオン酸基である〕の1つ以上のホスホネートを含むエポキシ樹脂配合物（硬化可能な組成物）であって、その際に式 I のホスホネートの割合は、全組成物に対して、燐 2 . 5 質量 % を上回らない、前記エポキシ樹脂配合物（硬化可能な組成物）に関する。

【0018】

R 1 が互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1～5 個の C 原子、殊に 1～3 個の C 原子を有するアルキル基である式 I のホスホネートは、好ましい。1つの変法において、2 個の R 1 基は、一緒になって1個の共通のアルキレン架橋基を形成し、その際に前記基は、有利に 2～10 個の C 原子、殊に 2～6 個の C 原子を有しかつヘテロ原子を有しない。R 1 が互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1～5 個の C 原子、殊に 1～3 個の C 原子を有するアルキル基であり、かつ 2 個の R 1 基が、共通のアルキレン架橋基を形成しない、式 I のホスホネートは、好ましい。

30

【0019】

さらに、R 2 が H 原子である式 I のホスホネートは、好ましい。

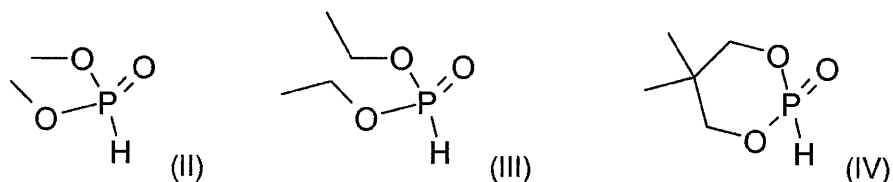
【0020】

R 1 が互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1～5 個の C 原子、殊に 1～3 個の C 原子を有するアルキル基であり、かつ R 2 基が H 原子である、式 I のホスホネート、ならびに 2 個の R 1 が一緒になって、ヘテロ原子なしに 2～10 個の C 原子、殊に 2～6 個の C 原子を有する、1 個のアルキレン架橋基を形成し、かつ R 2 が H 原子である、式 I のホスホネートは、特に好ましい。式 I の適したホスホネートは、例えばジメチルホスフィット (DMP、式 I I)、ジエチルホスフィット (DEP、式 I I I) および 5, 5 - ジメチル - [1, 3, 2] ジオキサホスフィナン - 2 - オキシド (DDPO、式 I V) である。

40

【0021】

【化 2】



【 0 0 2 2 】

式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOR}_3$ のプロピオン酸基は、遊離酸として存在してよい ($\text{R}_3 = \text{H}$ 原子) か、または一価アルコールまたは多価アルコール ($\text{R}_3 (\text{OH})_n$ 、但し、 $n = 1 \sim 4$) でエステル化されていてよい。多価アルコールとのエステル化の場合には、式 I の幾つかのホスホネートは、前記アルコールを介して R_2 としてのプロピオン酸基と共有結合されていてよい。

10

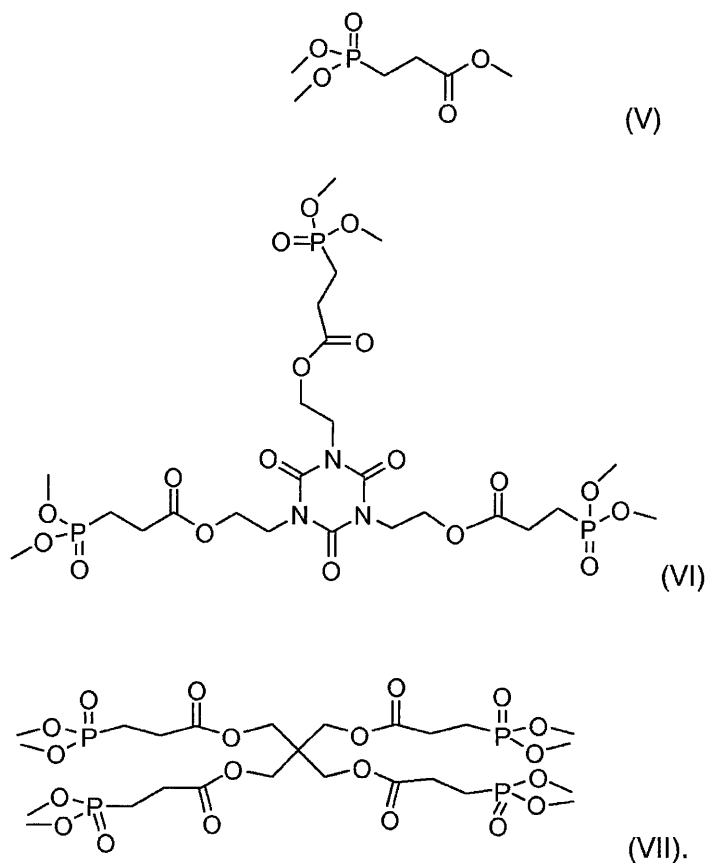
【 0 0 2 3 】

かかるホスホネート化合物の例は、式 V を有するジメチルホスフィット - メチルアクリレート (DMPAc - M)、式 VI を有するジメチルホスフィット - アクリレート - 3 - イソシアヌレート (DMPAc - 3 - I) および式 VII を有するジメチルホスフィット - アクリレート - 4 - ペンタエリトリット (DMPAc - 4 - P) である。

20

【 0 0 2 4 】

【化 3】



30

40

【 0 0 2 5 】

R_2 としてのプロピオン酸基またはプロピオン酸エステル基を有する式 I のホスホネートは、相応するアクリル酸またはアクリル酸エステルを R_2 としての H 原子を有する式 I のホスホネートとマイケル付加反応させることによって製造されうる。

【 0 0 2 6 】

50

本発明の範囲内のアルキル基は、1～20個のC原子を有する。前記アルキル基は、直鎖状、分枝鎖状または環状であってよい。好ましくは、前記アルキル基は、ヘテロ原子を有する置換基を有しない。ヘテロ原子は、C原子およびH原子以外の全ての原子である。

【0027】

本発明の範囲内のアリール基は、5～20個のC原子を有する。好ましくは、前記アリール基は、ヘテロ原子を有する置換基を有しない。ヘテロ原子は、C原子およびH原子以外の全ての原子である。

【0028】

硬化剤不含の予備配合物は、1つ以上のエポキシ化合物を含み、および式Iの1つ以上のホスホネートは、良好な貯蔵安定性を有する。さらに、前記アミノ硬化剤は、硬化工程前に予備配合物と接触させることができ、かつ混合することができる。

10

【0029】

重付加反応に適したアミノ硬化剤は、少なくとも2個の第二級アミノ基または少なくとも1個の第一級アミノ基を有する。前記アミノ硬化剤のアミノ基と前記エポキシ化合物のエポキシ基との結合によって、アミノ硬化剤とエポキシ化合物とからなるオリゴマーが形成される。従って、アミノ硬化剤は、たいいていエポキシ化合物に対して化学量論的割合で使用される。アミノ硬化剤が例えば2個の第一級アミノ基を有する、すなわち4個までのエポキシ基と結合しうる場合には、架橋された構造物が生じうる。

【0030】

本発明による硬化可能な組成物のアミノ硬化剤は、少なくとも1個の第一級アミノ基または2個の第二級アミノ基を有する。少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物から出発して、少なくとも2個のアミノ官能基を有するアミノ化合物で重付加反応（鎖長延長）による硬化を行なうことができる。その際に、アミノ化合物の官能基は、当該アミノ化合物のNH結合数に相当する。従って、第一級アミノ基は、2の官能価を有し、他方、第二級アミノ基は、1の官能価を有する。前記アミノ硬化剤のアミノ基と前記エポキシ化合物のエポキシ基とを結合させることによって、アミノ硬化剤とエポキシ化合物とからなるオリゴマーが形成され、その際にエポキシ基は、反応され、遊離OH基になる。好ましくは、少なくとも3の官能価（例えば、少なくとも3個の第二級アミノ基または少なくとも1個の第一級アミノ基および1個の第二級アミノ基）を有するアミノ硬化剤、殊に2個の第一級アミノ基（4の官能価）を有するアミノ硬化剤が使用される。

20

30

【0031】

好ましいアミノ硬化剤は、ジメチルジシカン（Dimethyldicycan）（DMDC）、ジシアンジアミド（DICY）、イソホロンジアミン（IPDA）、ジエチレントリアミン（DETA）、トリエチレントトラミン（TETA）、ビス（p-アミノシクロヘキシル）メタン（PACM）、メチレンジアニリン（例えば、4,4'-メチレンジアニリン）、ポリエーテルアミンD230、ジアミノジフェニルメタン（DDM）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）、2,4-トルエンジアミン、2,6-トルエンジアミン、2,4-ジアミノ-1-メチルシクロヘキサン、2,6-ジアミノ-1-メチルシクロヘキサン、2,4-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンおよび2,6-ジアミノ-3,5-ジエチルトルエンならびにこれらの混合物である。本発明による硬化可能な組成物に対する特に好ましいアミノ硬化剤は、ジメチルジシカン（Dimethyldicycan）（DMDC）、ジシアンジアミド（DICY）、イソホロンジアミン（IPDA）およびメチレンジアニリン（例えば、4,4'-メチレンジアニリン）である。

40

【0032】

特に、本発明による硬化可能な組成物の場合、エポキシ化合物およびアミノ硬化剤は、エポキシ官能基またはアミノ官能基に対してほぼ化学量論的割合で使用される。エポキシ基対アミノ官能基の特に適した比は、例えば1:0.8～1:1.2である。

【0033】

本発明による硬化可能な組成物に対する式Iのホスホネートの割合（P %：燐原子%、全組成物に対する燐の質量%）は、特に、P少なくとも0.1%である。かかる割合を

50

下回ると、難燃剤およびガラス転移温度の本発明による改善は、少ない。好ましくは、本発明による組成物は、Pを少なくとも0.2%、特に有利にPを少なくとも0.5%含有する。好ましくは、本発明によれば、Pの割合は、2%を上回らず、好ましくは、Pの割合は、1.5%を上回らない。式Iのホスホネートの高すぎる割合は、架橋の場合に、硬化した材料の高められた脆化を生じさせうるか、または非架橋の場合には、例えば可塑剤が作用し、硬化した材料のガラス転移温度が再び減少しうる。

【0034】

エポキシ化合物は、本発明によれば、エポキシ基を2~10個、有利に2~6個、特に有利に2~4個、殊に2個有する。エポキシ基は、殊にグリシジルエーテル基であり、例えばこのグリシジルエーテル基は、アルコール基とエピクロロヒドリンとの反応の際に生じる。エポキシ化合物は、一般に、1000g/mol未満の平均分子量(Mn)を有する低分子化合物であるかまたは高分子化合物(ポリマー)である。かかるポリマーのエポキシ化合物は、有利に2~25単位、特に有利に2~10単位のオリゴマー化度を有する。脂肪族化合物、また脂環式化合物にかかわることであるか、または芳香族基を有する化合物にかかわることである。殊に、エポキシ化合物は、2個の芳香族または脂肪族の6個の環を有する化合物またはこれらのオリゴマーである。エピクロロヒドリンを少なくとも2個の反応性H原子を有する化合物、殊にポリオールと反応させることによって得られるエポキシ化合物は、工業的に重要である。エピクロロヒドリンを、少なくとも2個、特に2個のヒドロキシル基および2個の芳香族または脂肪族の6個の環を含む化合物と反応させることによって得られるエポキシ化合物は、特に重要である。この種の化合物として、殊にビスフェノールAおよびビスフェノールF、ならびに水素化ビスフェノールAおよび水素化ビスフェノールFが挙げられる。本発明によるエポキシ化合物として、通常、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル(DGEBA)が使用される。また、適したエポキシ化合物は、本発明によれば、テトラグリシジル-メチレンジアニリン(TGMDA)およびトリグリシジリアルミノフェノールまたはこれらの混合物である。エピクロロヒドリンと別のフェノール、例えばクレゾールまたはフェノールアルデヒド付加物、例えばフェノールホルムアルデヒド樹脂、殊にノボラックとの反応生成物もこれに該当する。エピクロロヒドリンに由来しないエポキシ化合物も適している。例えば、グリシジル(メタ)アクリレートとの反応によるエポキシ基を含むエポキシ化合物もこれに該当する。特に、本発明によれば、室温(25℃)で液状である、エポキシ化合物またはその混合物が使用される。

【0035】

本発明による硬化可能な組成物は、室温(25℃)で液状の組成物ならびに室温(25℃)で固体の組成物を含む。所望の用途に相応して、前記組成物は、液状成分または固体成分を含むことができる。また、固体成分と液状成分との混合物は、例えば溶液または分散液として使用されてよい。粉末塗料としての用途には、例えば固体成分からなる混合物が利用される。液状成分からなる混合物は、殊に繊維強化された複合材料の製造に重要である。エポキシ樹脂の凝集体状態は、殊にオリゴマー化度によって調節されうる。好ましくは、前記の硬化可能な組成物は、液状である。

【0036】

本発明による硬化可能な組成物は、硬化に対して促進剤を含むこともできる。適した硬化促進剤は、例えばイミダゾールまたはイミダゾール誘導体、または尿素誘導体(ウロン)、例えば1,1-ジメチル-3-フェニル尿素(フェヌロン)である。第三級アミン、例えばトリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールおよびテトラメチルグアニジンを硬化促進剤として使用することも記載されている(米国特許第4948700号明細書)。周知のように、DICYでのエポキシ樹脂の硬化は、フェヌロンを添加することによって促進されうる。

【0037】

本発明による硬化可能な組成物は、例えば、DGEBA、DMDC、および

10

20

30

40

50

DMP、DEPおよびDDPOからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せ、
DGEBA、DICY、および

DMP、DEPおよびDDPOからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せ、
DGEBA、DICY、フェヌロン、および

DMP、DEPおよびDDPOからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せ、
DGEBA、IPDA、および

DMP、DEPおよびDDPOからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せ、
ならびに

RTM6（予め配合された樹脂硬化剤混合物）、および

DMP、DEP、DMPAc-M、DMPAc-4-PおよびDMPAc-3-Iからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せである。相応する予備配合物は、例えば、
DGEBA、および

DMP、DEPおよびDDPOからなる群から選択されたホスホネートを含む、アミノ硬化剤不含の組合せ、

DGEBA、フェヌロン、および

DMP、DEPおよびDDPOからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せ、
トリグリシジルアミノフェノール、および

DMP、DEP、DMPAc-M、DMPAc-4-PおよびDMPAc-3-Iからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せ、ならびに

テトラグリシジルメチレンジアニリン、および

DMP、DEP、DMPAc-M、DMPAc-4-PおよびDMPAc-3-Iからなる群から選択されたホスホネートを含む組合せである。

【0038】

本発明による硬化可能な組成物の変形において、当該組成物は、式Iの本発明によるホスホネートの他に、さらなる燐化合物を含有しないか、または当該燐化合物をP最大0.5%の割合で、またはP最大0.1%の割合で含有する。

【0039】

本発明による硬化可能な組成物の変形において、当該組成物は、本発明によるアミノ硬化剤の他に、さらなる硬化剤を含有しないか、または当該さらなる硬化剤を最大1質量%の割合で含有する。

【0040】

本発明のさらなる対象は、前記ホスホネート添加剤なしの相応するエポキシ樹脂と比較して、高められたガラス転移温度を有するかまたは熱的後処理によって形成される、ホスホネート添加剤を有する本発明による硬化可能な組成物から、硬化されたエポキシ樹脂を製造する方法である。本発明により得られる硬化されたエポキシ樹脂は、ホスホネート添加剤なしの相応する硬化されたエポキシ樹脂と比較して、高められたガラス転移温度を有するか、または本発明により得られる硬化されたエポキシ樹脂は、かかる高められたガラス転移温度を熱的後処理によって形成することができる。好ましくは、前記ガラス転移温度の上昇は、少なくとも10、殊に少なくとも20である。

【0041】

比較的高いガラス転移温度を有するかまたは熱的後処理によって形成されうる、かかる硬化されたエポキシ樹脂を製造する、本発明による方法の場合、前記成分（エポキシ化合物、アミノ硬化剤、式Iのホスホネートおよび任意にさらなる成分、例えば促進剤）は、任意の順序で互いに接触かつ混合され、その後硬化され、および特に、例えば硬化の範囲内または任意の後接続された熱処理の範囲内で熱的後処理に晒される。

【0042】

前記硬化は、標準気圧で250未満の温度、殊に210未満の温度、特に185未満の温度で、とりわけ40～210の温度範囲内、有利に40～185の温度範囲内で、行なうことができる。

【0043】

前記硬化は、通常、形状安定性が達成されるまで型内で行なわれ、被加工物は、当該型から取り出されうる。前記被加工物の内部応力を分解するための、および／または硬化されたエポキシ樹脂の架橋を完結させるための引続くプロセスは、熱処理と呼ばれる。また、原則的に、例えば架橋を完結させるために、熱処理プロセスを前記型からの被加工物の取出し前にも実施することは可能である。前記の熱処理プロセスは、通常、形状剛性の境界での温度で行なわれる (Menges et al., "Werkstoffkunde Kunststoffe" (2002), Hanser-Verlag, 第5版, 第136頁)。通常、120～220 の温度で、有利に150～220 の温度で熱処理される。通常、硬化された被加工物は、30～240分間、熱処理条件に晒される。前記被加工物の寸法決定に依存して、より長い熱処理時間が適用されてもよい。

10

【0044】

本発明による硬化されたエポキシ樹脂の熱的後処理は、高めたガラス転移温度の開発にとって基本的なことである。前記の熱的後処理は、特に、式Iのホスホネートの添加なしに、相応する硬化されたエポキシ樹脂のガラス転移温度を上回る温度で行なわれる。通常、前記の熱的後処理は、150～250 の温度で、殊に180～220 の温度で、特に190～220 の温度で30～240分の時間に亘って行なわれる。前記の熱的後処理に最適な条件(温度および時間)は、エポキシ系の成分(樹脂、硬化剤および添加剤)ならびに被加工物の幾何学的形状に依存して個別的に異なる。後処理時間を延長すること、および／または後処理温度を上昇させることによって、硬化されたエポキシ樹脂のガラス転移温度は、最大にまで拡大されうる。後処理条件がさらに最大を超えた場合には、硬化されたエポキシ樹脂中で分解プロセスを生じることができ、その結果、ガラス転移温度の減少を生じうる。前記熱的後処理に最適な条件は、通常、それぞれのエポキシ系およびそれぞれの用途(例えば、被加工物)に対して一連の試験で究明される。特に、前記熱的後処理は、熱的後処理の開始時のガラス転移温度を20 下回る温度ないし40 上回る温度の範囲内、殊に10 下回る温度ないし20 上回る温度の範囲内の温度で行なわれる。好ましい変法において、熱的後処理は、ガラス転移温度の上昇を追う温度傾斜法の形で行なわれる。前記熱的後処理は、遅くとも最大のガラス転移温度が達成された場合に終結される。特に、前記熱的後処理は、本発明による硬化されたエポキシ樹脂が式Iのホスホネートの添加なしにそれ以外は同じ条件下で相応する硬化されたエポキシ樹脂と比較して、少なくとも10 、殊に少なくとも20 高められたガラス転移温度を構成するように実施される。前記熱的後処理は、本発明により高められたガラス転移温度の構成に対して硬化条件(温度および時間)が十分である場合に、既に硬化プロセス中で、すなわち例えば成形型内で行なうことができる。好ましくは、前記熱的後処理は、硬化部に後接続された熱処理部の形で、たいてい成形型の外側で行なわれる。前記熱的後処理が成形型の外側の熱処理部の範囲内で行なわれる場合には、特に、被加工物の形状剛性がそのまま維持される後処理条件を選択すべきである。実際に、熱的後処理によって、ホスホネートの本発明による添加剤なしのエポキシ系の場合も、ガラス転移温度は、後架橋によって、式Iのホスホネートの添加剤を有する、本発明による系の際に、ガラス転移温度の上昇が明らかに著しく顕著である程度に(完全に架橋されるまで)上昇されうる。

20

30

【0045】

それとは別に、前記熱的後処理は、硬化されたエポキシ樹脂の製造の際には省略されてもよい。更に、前記の硬化されたエポキシ樹脂は、実際に最初、高められたガラス転移温度を有しないが、しかし、ガラス転移温度を上昇させるための潜在性を有する。さらに、元来のガラス転移温度を過ぎて徐々に温度が上昇する場合には、上記ガラス転移温度も上昇する。それによって、硬化されたエポキシ樹脂は、動的安定性のポテンシャルを示す。この場合、前記熱的後処理は、必要な場合には、使用の際に行なうことができるか、または硬化されたエポキシ樹脂もしくは相応する成形体の熱的負荷の下で行なうことができる。

40

【0046】

かかる硬化されたエポキシ樹脂を製造する、本発明による方法の実施態様において、最

50

初に硬化剤不含の予備配合物は、エポキシ化合物および式 I のホスホネートから製造される。そのうえ、この予備配合物は、良好な貯蔵安定性を有する。さらに、前記アミノ硬化剤は、硬化工程前に前記予備配合物と接触され、かつ混合される。

【0047】

前記ガラス転移温度 (T_g) は、例えば DIN EN ISO 6721 の規格による動的機械分析 (DMA) により測定されうるか、または例えば DIN 53765 の規格による示差走査熱量計 (DSC) で測定されうる。DMA の場合、矩形の試験体は、強制的周波数およびねじれへの所定の変形で負荷される。その際に、前記温度は、規定された傾斜で上昇され、貯蔵弾性率および損失弾性率が固定した時間間隔で記録される。前者は、粘弾性材料の剛性を表わす。後者は、前記材料において損失される作業に対する割合である。動的応力と動的変形との間の相移動は、相角度 δ によって示される。前記ガラス転移温度は、様々な方法によって測定されうる: $\tan \delta$ 曲線の最大として、損失弾性率の最大として、または貯蔵弾性率に対する正接法による (mittels Tangententemethode am Speichermodul)。示差走査熱量計を用いるガラス転移温度を測定する場合、極めて少量の試料 (約 10 mg) は、アルミニウム製るつぼ中で 10 K / 分で加熱され、および参照るつぼに対する熱流が測定される。このサイクルは、3 回繰り返される。前記ガラス転移は、2 回目の測定と 3 回目の測定からの平均値として測定される。前記熱流曲線の T_g 段階の評価は、変曲点により測定されうるか、半分幅により測定されうるか、または中点温度の方法により測定されうる。

10

20

【0048】

本発明のさらなる対象は、本発明による組成物からなる硬化されたエポキシ樹脂である。殊に、本発明の対象は、本発明による方法によって得られる、硬化されたエポキシ樹脂である。こうして得られる、硬化されたエポキシ樹脂は、ホスホネート添加剤なしの相応するエポキシ樹脂と比較して、改善された難燃化および高められたガラス転移温度 (特に、少なくとも 10 だけ、殊に少なくとも 20 だけ高められたガラス転移温度) によって優れているか、或いは前記温度範囲における熱応力下でガラス転移温度に対する相応するポテンシャルによって熱的後処理なしに製造する際に、改善された難燃化および高められたガラス転移温度 (特に、少なくとも 10 だけ、殊に少なくとも 20 だけ高められたガラス転移温度) によって優れている。

30

【0049】

同時に、かかる硬化されたエポキシ樹脂は、熱的後処理後に、ホスホネート添加剤なしの相応する硬化されたエポキシ樹脂よりも高い架橋度も示す。

【0050】

(エポキシ) 樹脂の架橋度は、例えば、架橋の際に反応する化学基の信号の減少率を測定するフーリエ変換赤外分光分析法 (FT-IR) により、定められうる。

【0051】

本発明による硬化可能な組成物は、被覆剤または含浸剤として、接着剤として、成形体および複合材料の製造のために、または成形体を埋封、結合もしくは固定する注型材料として適している。被覆剤として、例えば塗料が挙げられる。殊に、本発明による硬化可能な組成物を用いて、耐引掻性の保護塗膜が、例えば金属、プラスチックまたは木材材料からなる任意の基体上に得られてよい。前記の硬化可能な組成物は、電子的用途における絶縁被覆として、例えばワイヤーおよびケーブルのための絶縁被覆として適している。フォトレジストを製造するための用途も挙げられる。前記の硬化可能な組成物は、殊に修復用塗料としても適しており、例えば管の解体なしの管の修復の場合 (硬化インブレースパイプ (CIPP) リハビリテーション) にも適している。前記の硬化可能な組成物は、床のシーリングにも適している。

40

【0052】

複合材料においては、様々な材料、例えばプラスチックおよび補強材料 (例えば、ガラス繊維または炭素繊維) が互いに結合されている。

【0053】

50

複合材料の製造法として、貯蔵後の予備含浸された繊維または織物（例えば、プリプレグ）の硬化、或いは押出、引抜成形、巻取りおよび注入法もしくは射出法、例えば真空補助樹脂注入成形（VARTM）、トランスファー成形（レジントランスファーマーモルディング、RTM）ならびに湿式加圧成形法、例えばBMC（バルクモールドコンプレッション：bulk mould compression）が挙げられる。

【0054】

前記の硬化可能な組成物は、例えば予備含浸された繊維、例えば、プリプレグの製造および複合材料への当該プリプレグの後加工に適している。殊に、前記繊維は、本発明による組成物で含浸されてよく、その後により高い温度で硬化されてよい。含浸中および任意に引続く貯蔵中に、なお硬化は開始しないか、またはほんの僅かにのみ硬化が開始する。

10

【0055】

したがって、本発明のさらなる対象は、本発明による硬化されたエポキシ樹脂からなる成形体、本発明による硬化されたエポキシ樹脂を含む複合材料、ならびに本発明による硬化可能な組成物で含浸されている繊維に関する。

【0056】

また、本発明の対象は、硬化されたエポキシ樹脂に対してガラス転移温度を上昇させる、エポキシ化合物とアミノ硬化剤との混合物への添加剤としての、式Iの本発明によるホスホネートの使用である。

【0057】

さらに、本発明を次の、制限のない実施例によって詳説する。

20

【実施例】

【0058】

実施例1および比較例1

DGEBA（Leuna Harze GmbH社）およびジメチルジシカン（DMDC，BASF SE社）とDMP（Aldrich社）とからなる硬化されたエポキシ樹脂（実施例1）を次のように製造した：DGEBA 209 g、DMP 21.3 gおよびDMDC 69.7 gを室温で混合した（全混合物に対する燐含量：P 2%）。比較例1として、DMPなしの相応する配合物を使用した。前記配合物を90 で20分間、150 で30分間および最終的に200 で60分間硬化させた。引き続き、この試料を215 で100分間熱処理した。

30

【0059】

実施例2、3および比較例2

DGEBA、DICY（Alzchem Trostberg GmbH社）、Fenuron（Aldrich社）とDMPとからなる硬化されたエポキシ樹脂（実施例2）を次のように製造した：DGEBA 258 gおよびDMP 21.3 gを60 で20分間混合し、引き続きDICY 15.5 gおよびFenuron 5.2 gを添加し、およびさらに60 で5分間混合した（燐含量P 2%）。比較例2として、相応する配合物を使用した。DGEBA、DICYおよびFenuronとDMPAc-3-Iとからなる硬化されたエポキシ樹脂を相応して製造したが、しかし、DGEBA 184.6 g、DICY 11 gおよびFenuron 3.7 gおよびDMPAc-3-I 50.7 gを用いて製造した（燐含量2.5%）。前記配合物を硬化のために90 から毎分2 ずつ110 へ昇温させ、次に130 で1時間および160 で2時間加熱し、引き続き200 で1時間熱処理した。

40

【0060】

実施例3a

DMPAc-3-Iをトリエチルアクリラトイソシアヌレートおよびジメチルホスフィットから製造した。トリエチルアクリラトイソシアヌレート 250.0 g（0.59モル）（TEAI）、ジメチルホスフィット 259.9 g（2.362モル、4当量）（DMP）ならびに1, 5, 7-トリアカビスクロ[4.4.0]デセ-5-エン 2.2 g（0.016モル）（TBD）を、還流冷却器、アルゴン導入管および電磁攪拌機を備えた、1

50

000 ml の丸底フラスコ中で 50 ℃ へ昇温させた。2 時間間隔で 3 回それぞれさらに T B D 2.0 g を添加し、この反応混合物を 50 ℃ で一晩中、攪拌した。この生成物を引き続き 80 ℃ で 8 時間、高圧真空中で乾燥させた。

【0061】

実施例 4 ～ 6 および比較例 3

R T M 6 と D M P A c - M (実施例 4)、または R T M 6 と D M P A c - 4 - P (実施例 5)、または R T M 6 と D M P A c - 3 - I (実施例 6) を次のように製造した： R T M 6 100 g (H e x c e l 社) と D M P A c - M 6.76 g、または R T M 6 100 g (H e x c e l 社) と D M P A c - 4 - P 6.84 g、または R T M 6 100 g (H e x c e l 社) と D M P A c - 3 - I 8.83 g を、60 ℃ で混合した (燐含量それぞれ P 1 %)。比較例 3 として、R T M 6 100 g をホスホネートの添加なしに使用した。前記配合物を硬化のために毎分 4 ℃ ずつ室温から 180 ℃ へ昇温させ、その際に保持段階を 100 ℃ (10 分間)、120 ℃ (10 分間) および 180 ℃ (150 分間) で維持した。引き続き、前記試料を 215 ℃ で 100 分間、熱処理した。

10

【0062】

実施例 4 a

D M P A c - M をメチルアクリレートおよびジメチルホスフィットから製造した。メチルアクリレート 20.0 g (0.23 モル、21.0 ml)、ジメチルホスフィット 25.6 g (0.23 モル、21.3 ml) (D M P) ならびに 1, 5, 7 - トリアカビシクロ [4.4.0] デセ - 5 - エン 650 mg (4.6 ミリモル、0.02 当量) (T B D) を、還流冷却器、アルゴン導入管および電磁攪拌機を備えた、100 ml の丸底フラスコ中で 3 日間 50 ℃ へ昇温させた。粗製生成物を、10 ～ 3 ミリパールおよび 82 ℃ の真空蒸留によって、34.8 g (76 %) の収量で無色の低粘度の液体として単離した。

20

【0063】

実施例 5 a

D M P A c - 4 - P をペンタエリトリールテトラアクリレートおよびジメチルホスフィットから製造した。ペンタエリトリールテトラアクリレート 20.0 g (0.057 モル) (P E T A)、ジメチルホスフィット 31.23 g (0.284 モル、5 当量) (D M P) ならびに 1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4.4.0] デセ - 5 - エン 0.39 g (2.9 ミリモル) (T B D) を、還流冷却器、アルゴン導入管および電磁攪拌機を備えた、250 ml の丸底フラスコ中で 50 ℃ へ昇温させた。2 時間間隔で 3 回それぞれさらに T B D 0.39 g を添加し、この反応混合物を 50 ℃ で一晩中、攪拌した。この生成物を引き続き 80 ℃ で 8 時間、高圧真空中で乾燥させた。

30

【0064】

実施例 7

D G E B A、D M D C および D M P からなる硬化されたエポキシ樹脂を実施例 1 の記載と同様に製造したが、しかし、D G E B A 205 g、D M D C 68.3 g および D M P 26.6 g を用いて製造した (燐含量 P 2.5 %)。

【0065】

実施例 8 および 9、および比較例 4

D G E B A および D M D C と D M P ではなくて D E P とからなる硬化されたエポキシ樹脂を実施例 1 の記載と同様に製造したが、D G E B A 204.9 g、D E P 26.8 g および D M D C 68.3 g を用いて製造する (燐含量 P 2.0 %、実施例 8) か、または D G E B A 204.9 g、D E P 6.7 g および D M D C 68.3 g を用いて製造する (燐含量 P 0.5 %、実施例 9) か、または D G E B A 204.9 g、D E P 40.1 g および D M D C 68.3 g を用いて製造した (燐含量 P 3.0 %、比較例 4)。

40

【0066】

実施例 10

D G E B A および D M D C と D M P ではなくて D M P A c - 4 - P とからなる硬化されたエポキシ樹脂を実施例 1 の記載と同様に製造したが、D G E B A 204.9 g、D M D

50

C 6 8 . 3 g および D M P A c - 4 - P 4 0 . 1 g を用いて製造した（燐含量 2 . 0 % ）。

【 0 0 6 7 】

比較例 5

D G E B A、D M D C およびジメチルメチルホスホネート（D M M P、A l d r i c h 社）からなる硬化されたエポキシ樹脂を実施例 1 の記載と同様に製造したが、D G E B A 2 0 7 g、D M D C 6 9 g および D M M P 2 4 g を用いて製造した（燐含量：2 . 0 % ）。

【 0 0 6 8 】

比較例 6 および 7

D G E B A およびメチルヘキシルヒドロフタル酸無水物（M H H P S A、アミノ基なしの無水物硬化剤；D u r o p l a s t - C h e m i e 社）と D M P とからなる硬化されたエポキシ樹脂（比較例 6）を次のように製造した：D G E B A 1 8 2 g、D M P 2 7 g および M H H P S A 1 6 8 g を室温で 2 0 分間混合した。その後、触媒としての 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムジエチルホスフェート 3 . 5 g（B A S F S E 社）を添加し、およびさらに 5 分間混合した（燐含量：P 2 . 0 %）。同様に、対応する組成物を製造したが、しかし、D M P なしに製造した（比較例 7）。前記配合物を 1 0 0 で 3 時間、硬化させた。引き続き、前記試料を 2 0 0 で 1 時間熱処理した。

10

【 0 0 6 9 】

実施例 11 ~ 1 4、および比較例 8 および 9

実施例 11 ~ 1 4、および比較例 8 および 9 は、実施例 1、3、7、9、および比較例 4 および 1 に（この順序で）対応するが、しかし、熱処理工程は、実施しない。

20

【 0 0 7 0 】

実施例 1 5

実施例 1 ~ 1 4 の樹脂試料のガラス転移温度 T_g および比較例 1 ~ 9 の樹脂試料のガラス転移温度 T_g を、動的機械分析（D M A）により測定した（A R E S R D A I I I、R h e o m e t r i c s S c i e n t i f i c 社）。その際に、矩形の試験体は、強制的周波数およびねじれへの所定の変形で負荷され（D I N E N I S O 6 7 2 1）、前記温度は、規定された傾斜で上昇され、貯蔵弾性率および損失弾性率が固定した時間間隔で記録される。前者は、粘弾性材料の剛性を表わす。後者は、前記材料において損失される作業に対する割合である。動的応力と動的変形との間の相移動は、相角度 δ によって示される。前記ガラス転移温度 T_g は、 $\tan \delta$ 曲線の最大として測定された。結果は、第 1 表中および第 2 表中にまとめられている。

30

【 0 0 7 1 】

【表 1】

第 1 表：硬化された樹脂の熱処理を有する実施例および比較例

	樹脂	硬化剤	ホスホネート	T _g (°C)
実施例 1	DGEBA	DMDC	DMP (2 %P)	204
比較例 1	DGEBA	DMDC		186
実施例 2	DGEBA	DICY	DMP (2 %P)	154
実施例 3	DGEBA	DICY	DMPAc-3-I (2,5 %P)	149
比較例 2	DGEBA	DICY		139
実施例 4	RTM6		DMPAc-M (1 %P)	258
実施例 5	RTM6		DMPAc-4-P (1 %P)	256
実施例 6	RTM6		DMPAc-3-I (1 %P)	259
比較例 3	RTM6			226
実施例 7	DGEBA	DMDC	DMP (2.5 %P)	192
実施例 8	DGEBA	DMDC	DEP (2 %P)	206
実施例 9	DGEBA	DMDC	DEP (0.5 %P)	208
比較例 4	DGEBA	DMDC	DEP (3 %P)	185
実施例 10	DGEBA	DMDC	DMPAc-4-P (2 %P)	193
比較例 5	DGEBA	DMDC	DMMP (2 %P)	189
比較例 6	DGEBA	MHHP SA	DMP (2 %P)	141
比較例 7	DGEBA	MHHP SA		163

10

20

【 0 0 7 2 】

【表 2】

第 2 表：硬化された樹脂の熱処理なしの実施例

	樹脂	硬化剤	ホスホネート	T _g (°C)
実施例 11	DGEBA	DMDC	DMP (2 %P)	174
実施例 12	DGEBA	DICY	DMPAc-3-I (2.5 %P)	133
実施例 13	DGEBA	DMDC	DMP (2.5 %P)	163
実施例 14	DGEBA	DMDC	DEP (0.5 %P)	168
比較例 8	DGEBA	DMDC	DEP (3 %P)	152
比較例 9	DGEBA	DMDC		171

30

【 0 0 7 3 】

実施例 15：

実施例 1、7 と比較例 1 ならびに実施例 4～6 と比較例 3 のホスホネート含有樹脂試料の難燃作用を、Underwriters Laboratories 社の UL-94 試験規定 (IEC 60707、60695-11-10 および 60695-11-20、および ISO 9772 および 9773 に従った試験規定と一致した) に従って、垂直な燃焼に対して試験した。前記樹脂試料の燃焼挙動に相応して、当該樹脂試料は、UL-94 の燃焼性クラス V-0、V-1 または V-2 に分類され、その際に V-0 は、最高の難燃性クラスを表わす。結果は、第 3 表中にまとめられている。n.r. の記載は、前記の燃焼性クラスに分類されえないこと、すなわち難燃性がより劣悪であることを意味する。

40

【 0 0 7 4 】

【表 3】

第3表：UL 94 燃焼性クラス

	樹脂	硬化剤	ホスホネート	UL 94
実施例 1	DGEBA	DMDC	DMP (2 %P)	V-1
実施例 7	DGEBA	DMDC	DMP (2.5 %P)	V-0
比較例 1	DGEBA	DMDC		n.r.
実施例 4	RTM6		DMPAc-M (1 %P)	V-0
実施例 5	RTM6		DMPAc-4-P (1 %P)	V-0
実施例 6	RTM6		DMPAc-3-I (1 %P)	V-0
比較例 3	RTM6			n.r.

10

【0075】

実施例 16：

DGEBAとDEPとからなる予備配合物（Hauschild & Co. KG社のSpeedmixerTM DAC 150 FVZ中で混合した、DGEBA 273 gおよびDEP 36 g）の室温での貯蔵安定性を試験した。150日後であっても、前記混合物は、変わらずに澄明な液体であった。また、前記混合直後と150日後の前記混合物のNMR試験は、測定可能な差異をもたらさなかった。

20

【手続補正書】

【提出日】平成25年3月20日(2013.3.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

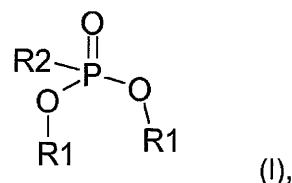
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

2～10個のエポキシ基を有する1つ以上のエポキシ化合物、少なくとも1個の第一級アミノ基または少なくとも2個の第二級アミノ基を有する、1つ以上のアミノ硬化剤および式I

【化1】



〔式中、R1は、互いに独立して、アルキル基またはアリール基、または置換されたアリール基、アルカリール基もしくはアルケニル基であり、およびR2は、H原子または式-CH₂-CH₂-COOR3のプロピオン酸基であり、および式-CH₂-CH₂-COOR3のプロピオン酸基は、R3としてのH原子を有する遊離酸として存在するか、または一価アルコールないし四価アルコールR3(OH)_n、但し、n=1～4、でエステル化されている〕の1つ以上のホスホネートを含む硬化可能な組成物であって、

式Iのホスホネートの割合が、全組成物に対して、燐2.5質量%を上回らず、かつ全組成物に対して、燐少なくとも0.2質量%であり、および前記アルキル基が、1～20個のC原子を有し、かつヘテロ原子を有する置換基を有しない、前記の硬化可能な組成物。

【請求項 2】

式 I の複数の基 R 1 が、互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1 ～ 5 個の C 原子を有するアルキル基であるか、または式 I の複数の基 R 1 が、一緒になって、ヘテロ原子なしに 2 ～ 10 個の C 原子を有する、1 個の共通のアルキレン架橋基を形成する、請求項 1 記載の硬化可能な組成物。

【請求項 3】

式 I の複数の基 R 1 が、互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1 ～ 3 個の C 原子を有するアルキル基であるか、または式 I の複数の基 R 1 が、一緒になって、ヘテロ原子なしに 2 ～ 6 個の C 原子を有する、1 個の共通のアルキレン架橋基を形成する、請求項 1 記載の硬化可能な組成物。

【請求項 4】

式 I の複数の基 R 1 が、互いに独立して、ヘテロ原子なしに、1 ～ 3 個の C 原子を有するアルキル基である、請求項 1 記載の硬化可能な組成物。

【請求項 5】

式 I の基 R 2 が H 原子である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物。

【請求項 6】

式 I の基 R 2 が、式 $-CH_2-CH_2-COOR_3$ のプロピオン酸基であり、このプロピオン酸基が、一価アルコールないし四価アルコール $R_3(OH)_n$ 、但し、 $n = 1 \sim 4$ 、でエステル化されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物。

【請求項 7】

硬化されたエポキシ樹脂を製造する方法であって、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物を硬化させることを特徴とする、前記方法。

【請求項 8】

硬化が $40 \sim 210$ の温度で行なわれる、請求項 7 記載の硬化されたエポキシ樹脂の製造法。

【請求項 9】

前記の硬化可能な組成物が硬化中または硬化後に熱的後処理に晒される、請求項 7 または 8 記載の硬化されたエポキシ樹脂の製造法。

【請求項 10】

前記熱的後処理が $150 \sim 250$ の温度で行なわれる、請求項 9 記載の硬化されたエポキシ樹脂の製造法。

【請求項 11】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の硬化可能な組成物を硬化させることによって製造しうる硬化されたエポキシ樹脂。

【請求項 12】

請求項 11 記載の硬化されたエポキシ樹脂からなる成形体。

【請求項 13】

式 I のホスホネートの割合が、全組成物に対して、燐 2.5 質量%を上回らず、かつ全組成物に対して、燐少なくとも 0.2 質量%である、硬化されたエポキシ樹脂に対してガラス転移温度を上昇させる、エポキシ化合物とアミノ硬化剤との混合物への添加剤としての、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に規定された式 I のホスホネートの使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K21/12 C08G59/14
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)

C09K C08G C08L

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 632 973 A (BECK H NELSON [US]) 30 December 1986 (1986-12-30) column 1, line 39 - column 3, line 22; figure 2; examples; table 1 -----	1-14
X	GB 1 002 326 A (CIBA LTD) 25 August 1965 (1965-08-25) page 1, lines 6-35 page 3, line 7 - page 5, line 27; example 17 -----	1-5,7-14
X	EP 0 923 587 B1 (AKZO NOBEL NV [NL]) 12 December 2001 (2001-12-12) paragraphs [0001] - [0013], [0019], [0023]; examples 4-8 ----- -/--	1-5,7-14

☒ 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 application or patent 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2012

Date of mailing of the international search report

20/09/2012

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

Martinez Marcos, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/060474

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 111 909 A (SIMONS JAMES BRANDON) 5 September 1978 (1978-09-05) column 1, line 7 - column 2, line 20 column 2, line 39 - column 3, line 44; example 5 -----	1-5,7-14
X	DE 196 13 066 A1 (HOECHST AG [DE] CLARIANT GMBH [DE]) 2 October 1997 (1997-10-02) page 1, lines 3-53 page 3, line 45 - page 4, line 45; example 4 -----	1-4,6-14
X	DE 24 43 074 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO) 20 March 1975 (1975-03-20) page 2, paragraph 3 - page 3, paragraph 3 page 6, paragraph 2 - page 7, paragraph 2 page 8, paragraph 3-4; example 6 -----	1-4,6-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2012/060474

Box No. 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 No. 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 supplemental 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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP2012/060474
--

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 5 (in full); 1-4, 7-14 (in part)

Use of phosphonate having the formula $R_2P(O)(OR_1)(OR_1)$, in which R_1 represents independently from each other alkyl or aryl groups or substituted aryl, alkaryl or alkenyl groups, and R_2 represents an H atom, as an additive to mixtures of epoxy compounds and amino hardeners for increasing the glass transition temperature for the hardened epoxy resin; and the curable composition and the hardened epoxy resin containing the aforementioned phosphonate, wherein the fraction of phosphonates does not exceed 2.5% by weight of phosphor in relation to the total composition; and a method for producing the hardened epoxy resin.

2. Claims 6 (in full); 1-4, 7-14 (in part)

Use of phosphonate having the formula $R_2P(O)(OR_1)(OR_1)$, in which R_1 represents independently from each other alkyl or aryl groups or substituted aryl, alkaryl or alkenyl groups, and R_2 represents a propionic acid radical of formula $-CH_2-CH_2-COOR_3$, as an additive to mixtures of epoxy compounds and amino hardeners for increasing the glass transition temperature for the hardened epoxy resin; and the curable composition and the hardened epoxy resin containing the aforementioned phosphonate, wherein the fraction of phosphonates does not exceed 2.5% by weight of phosphor in relation to the total composition; and a method for producing the hardened epoxy resin.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060474

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4632973	A	30-12-1986	BR 8606005 A CA 1287429 C EP 0220072 A2 JP 4043085 B JP S62502862 A US 4632973 A WO 8702372 A1	21-06-1988 06-08-1991 29-04-1987 15-07-1992 12-11-1987 30-12-1986 23-04-1987
GB 1002326	A	25-08-1965	BE 620538 A CH 426755 A DE 1495245 A1 GB 1002326 A US 3310503 A	13-09-2012 31-12-1966 06-02-1969 25-08-1965 21-03-1967
EP 0923587	B1	12-12-2001	CA 2264001 A1 DE 69709125 D1 EP 0923587 A1 JP 2000516659 A WO 9807731 A1	26-02-1998 24-01-2002 23-06-1999 12-12-2000 26-02-1998
US 4111909	A	05-09-1978	NONE	
DE 19613066	A1	02-10-1997	DE 19613066 A1 EP 0799849 A1 JP 2960896 B2 JP 10067846 A US 5854361 A	02-10-1997 08-10-1997 12-10-1999 10-03-1998 29-12-1998
DE 2443074	A1	20-03-1975	DE 2443074 A1 FR 2243226 A1 GB 1487631 A GB 1487632 A IT 1019221 B SU 1153835 A3 US 3998789 A	20-03-1975 04-04-1975 05-10-1977 05-10-1977 10-11-1977 30-04-1985 21-12-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060474

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09K21/12 C08G59/14
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09K C08G C08L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 632 973 A (BECK H NELSON [US]) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 3, Zeile 22; Abbildung 2; Beispiele; Tabelle 1 -----	1-14
X	GB 1 002 326 A (CIBA LTD) 25. August 1965 (1965-08-25) Seite 1, Zeilen 6-35 Seite 3, Zeile 7 - Seite 5, Zeile 27; Beispiel 17 -----	1-5,7-14
X	EP 0 923 587 B1 (AKZO NOBEL NV [NL]) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) Absätze [0001] - [0013], [0019], [0023]; Beispiele 4-8 ----- -/-	1-5,7-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
 ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. September 2012

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/09/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Martinez Marcos, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060474

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 111 909 A (SIMONS JAMES BRANDON) 5. September 1978 (1978-09-05) Spalte 1, Zeile 7 - Spalte 2, Zeile 20 Spalte 2, Zeile 39 - Spalte 3, Zeile 44; Beispiel 5 -----	1-5,7-14
X	DE 196 13 066 A1 (HOECHST AG [DE] CLARIANT GMBH [DE]) 2. Oktober 1997 (1997-10-02) Seite 1, Zeilen 3-53 Seite 3, Zeile 45 - Seite 4, Zeile 45; Beispiel 4 -----	1-4,6-14
X	DE 24 43 074 A1 (SUMITOMO BAKELITE CO) 20. März 1975 (1975-03-20) Seite 2, Absatz 3 - Seite 3, Absatz 3 Seite 6, Absatz 2 - Seite 7, Absatz 2 Seite 8, Absatz 3-4; Beispiel 6 -----	1-4,6-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/060474**Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)**

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich _____

2. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich _____

3. ☐ Ansprüche Nr. _____
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. _____

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Internationales Aktenzeichen PCT/ EP2012/ 060474

WEITERE ANGABEN**PCT/ISA/ 210**

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 5(vollständig); 1-4, 7-14(teilweise)

Verwendung von Phosphonat der Formel $R_2P(O)(OR_1)(OR_1)$ wobei R_1 unabhängig von einander Alkyl- oder Aryl-Gruppen oder substituierte Aryl-, Alkaryl-oder Alkenyl-Gruppen sind, und R_2 ein H-Atom ist, als Zusatz zu Mischungen aus Epoxydverbindungen und Aminohärtern zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur für das gehärtete Epoxydharz daraus; sowie die härtbare Zusammensetzung und das gehärtete Epoxydharz enthaltend das oben angeführte Phosphonat wobei der Anteil der Phosphonate 2,5 Gew.-% Phosphor bezogen auf die gesamte Zusammensetzung nicht überschreitet; und ein Verfahren zur Herstellung des gehärteten Epoxydharzes

2. Ansprüche: 6(vollständig); 1-4, 7-14(teilweise)

Verwendung von Phosphonat der Formel $R_2P(O)(OR_1)(OR_1)$ wobei R_1 unabhängig von einander Alkyl- oder Aryl-Gruppen oder substituierte Aryl-, Alkaryl-oder Alkenyl-Gruppen sind, und R_2 ein Propionsäurerest der Formel $-CH_2-CH_2-COOR_3$ ist, als Zusatz zu Mischungen aus Epoxydverbindungen und Aminohärtern zur Erhöhung der Glasübergangstemperatur für das gehärtete Epoxydharz daraus; sowie die härtbare Zusammensetzung und das gehärtete Epoxydharz enthaltend das oben angeführte Phosphonat, wobei der Anteil der Phosphonate 2,5 Gew.-% Phosphor bezogen auf die gesamte Zusammensetzung nicht überschreitet; und ein Verfahren zur Herstellung des gehärteten Epoxydharzes.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060474

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4632973	A	30-12-1986	BR 8606005 A 21-06-1988 CA 1287429 C 06-08-1991 EP 0220072 A2 29-04-1987 JP 4043085 B 15-07-1992 JP S62502862 A 12-11-1987 US 4632973 A 30-12-1986 WO 8702372 A1 23-04-1987
GB 1002326	A	25-08-1965	BE 620538 A 13-09-2012 CH 426755 A 31-12-1966 DE 1495245 A1 06-02-1969 GB 1002326 A 25-08-1965 US 3310503 A 21-03-1967
EP 0923587	B1	12-12-2001	CA 2264001 A1 26-02-1998 DE 69709125 D1 24-01-2002 EP 0923587 A1 23-06-1999 JP 2000516659 A 12-12-2000 WO 9807731 A1 26-02-1998
US 4111909	A	05-09-1978	KEINE
DE 19613066	A1	02-10-1997	DE 19613066 A1 02-10-1997 EP 0799849 A1 08-10-1997 JP 2960896 B2 12-10-1999 JP 10067846 A 10-03-1998 US 5854361 A 29-12-1998
DE 2443074	A1	20-03-1975	DE 2443074 A1 20-03-1975 FR 2243226 A1 04-04-1975 GB 1487631 A 05-10-1977 GB 1487632 A 05-10-1977 IT 1019221 B 10-11-1977 SU 1153835 A3 30-04-1985 US 3998789 A 21-12-1976

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 ミヒャエル ヘニングゼン

ドイツ連邦共和国 フランケンタール トウルベンシュトラッセ 7

(72)発明者 アーヒム カフェー

ドイツ連邦共和国 ロアシュ コンラート - アーデナウアー アレー 1

(72)発明者 ジャン - フランソワ シュトゥンベ

フランス国 ストラスブール リュ デ カロランジャン 2 4

(72)発明者 マンフレート デーリング

ドイツ連邦共和国 ヴェアト ビーンヴァルトシュトラッセ 1 3

(72)発明者 アレクサンダー シュミット

ドイツ連邦共和国 エッセン マントイフェルシュトラッセ 2 7

(72)発明者 リン ザン

ドイツ連邦共和国 カールスルーエ カイザーシュトラッセ 1 5 6

(72)発明者 フォルカー アルトシュテット

ドイツ連邦共和国 バイロイト アルベアト - アインシュタイン - リング 1 2

(72)発明者 ヨハネス クレーマー

ドイツ連邦共和国 オフタースハイム ハートヴァルトリング 5 7

F ターム(参考) 4J002 CD021 CD051 CD061 CD131 EN006 ET006 EW128 FD138 FD146 FD157

4J036 AB07 AD08 AF06 AH02 DC03 DC05 DC06 DC09 DC10 DC11

DC25 DC26 DC31 DC41 DD04 FA12