

(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2010-538134
(P2010-538134A)

(43) 公表日 平成22年12月9日(2010.12.9)

(51) Int.Cl.

C08K 5/50 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)

F 1

C08K 5/50
C08K 3/16
C08L 101/00
C08G 59/68

テーマコード(参考)

4 J 002
4 J 036

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2010-523473 (P2010-523473)
(86) (22) 出願日 平成20年8月26日 (2008.8.26)
(85) 翻訳文提出日 平成22年5月6日 (2010.5.6)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2008/061105
(87) 國際公開番号 WO2009/030604
(87) 國際公開日 平成21年3月12日 (2009.3.12)
(31) 優先権主張番号 102007041988.2
(32) 優先日 平成19年9月5日 (2007.9.5)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 391008825
ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンティットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン
Henkel AG & Co. KGaA
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67
Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseldorf, Germany
(74) 代理人 100081422
弁理士 田中 光雄
(74) 代理人 100101454
弁理士 山田 駿二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】難燃性添加剤

(57) 【要約】

本発明は、エポキシ樹脂系、開始剤、および式KA(式中、K=モノ、ジ、オリゴおよび/またはポリホスホニウムカチオン、およびA=弱配位性アニオン)で示される化合物から選択される少なくとも1つの難燃剤を含む硬化性調製物、および樹脂系のための難燃剤としての一般式KAで示される化合物の使用に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂系のための難燃剤としての、一般式(I)：

K A (I)

[式中、K = モノ-、ジ-、オリゴ-および/またはポリホスホニウムカチオンおよびA = 弱配位性アニオン、ここで、弱配位性アニオンAは、ヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF₆⁻)、ヘキサフルオロリン酸塩(PF₆⁻)、テトラフルオロホウ酸塩(BF₄⁻)、ヘキサフルオロアルミニン酸塩(AlF₆³⁻)、トリフルオロメタンスルホン酸塩(CF₃SO₃⁻)、ヘキサフルオロヒ酸塩(AsF₆⁻)、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ホウ酸塩(B[C₆F₅]₄⁻)、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩(B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻)、テトラフェニルホウ酸塩(B[C₆H₅]₄⁻)、ヘキサフルオロチタン酸塩(TiF₆²⁻)、ペントクロロチタン酸塩(TiCl₅⁻)、ペントクロロスズ酸塩(SnCl₅⁻)、ヘキサフルオロゲルマニウム酸塩(GeF₆²⁻)、ヘキサフルオロケイ酸塩(SiF₆²⁻)、ヘキサフルオロニッケル酸塩(NiF₆²⁻)、またはヘキサフルオロジルコニウム酸塩(ZrF₆²⁻)から選択される] 10

で示される少なくとも1つの化合物の使用。

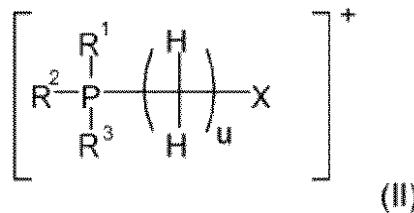
【請求項 2】

樹脂系は、非熱的硬化性エポキシ樹脂系に関する、請求項1に記載の使用。

【請求項 3】

モノホスホニウムカチオンは、一般式(II)：

【化1】



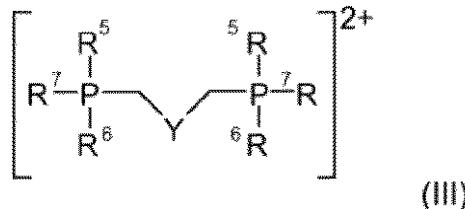
[式中、uは0および18の間の整数であり、R¹、R²およびR³は互いに独立して置換または非置換C_{1~12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6~10}アリール基を表し、Xは、C_{1~12}アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基または一般式R⁴(C=O)- (式中、R⁴=置換または非置換C_{1~12}アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアリール基)で示されるアシル基を表す] 30

で示される化合物から選択される、請求項1または2に記載の使用。

【請求項 4】

ジホスホニウムカチオンは、一般式(III)：

【化2】



[式中、R⁵およびR⁶は互いに独立して、置換または非置換C_{1~12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6~10}アリール基を表し、R⁷は、置換または非置換C_{1~12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基を、または一般式R⁸C=O(CH₂)_u (式中、u'=1~10およびR⁸=置換また 40

10

20

30

40

50

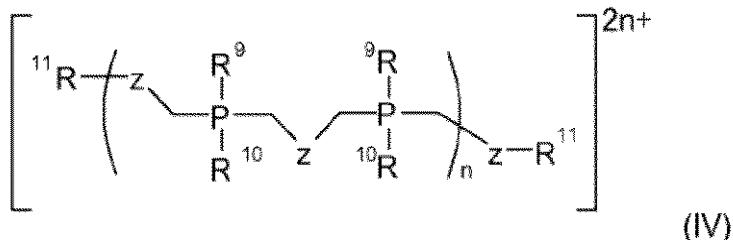
は非置換 C₁ ~ C₂ アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアリール基)で示される構造を表し、および Y は共有結合または置換または非置換 C₁ ~ C₂ アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリールアルキレン基またはアリーレン基を表す)

で示される化合物から選択される、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項5】

オリゴ - またはポリホスホニウムカチオンは、一般式（IV）：

【化 3】



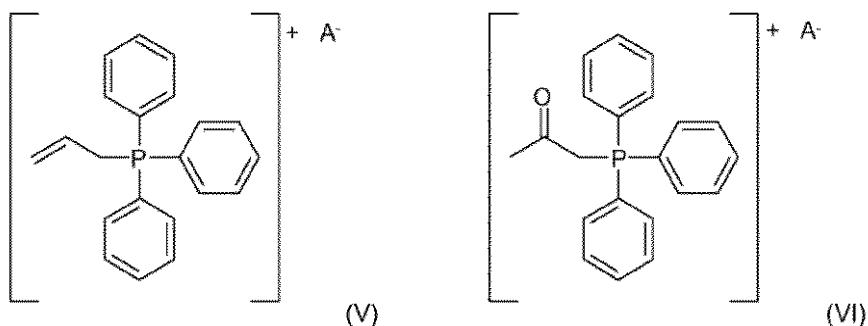
[式中、nは1および2000000の間の整数であり、R⁹およびR¹⁰は互いに独立して置換または非置換C_{1～12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6～10}アリール基を表し、zは共有結合または置換または非置換C_{1～12}アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリールアルキレン基またはアリーレン基を表し、R¹¹は一般式(R¹²)₃P(CH₂)_j-(式中、j=0～10およびR¹²=置換または非置換C_{1～12}アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6～10}アリール基を表す)で示される構造を表す]

で示される化合物から選択される、請求項 1 または 2 に記載の使用。

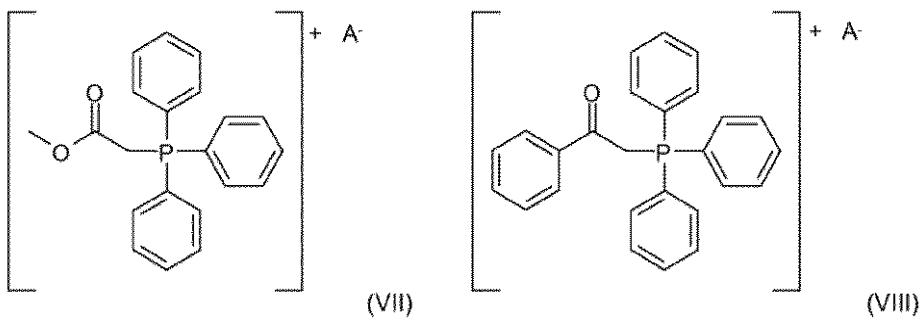
【請求項 6】

難燃剤は、式（V）～（XII）：

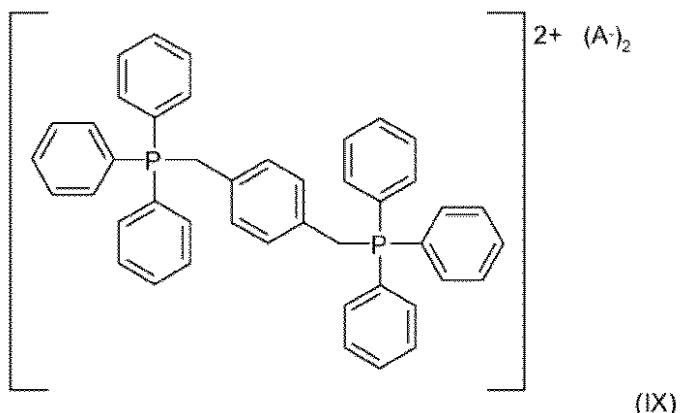
【化 4】



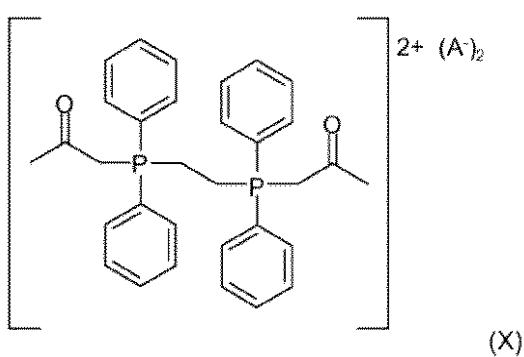
【化 5】



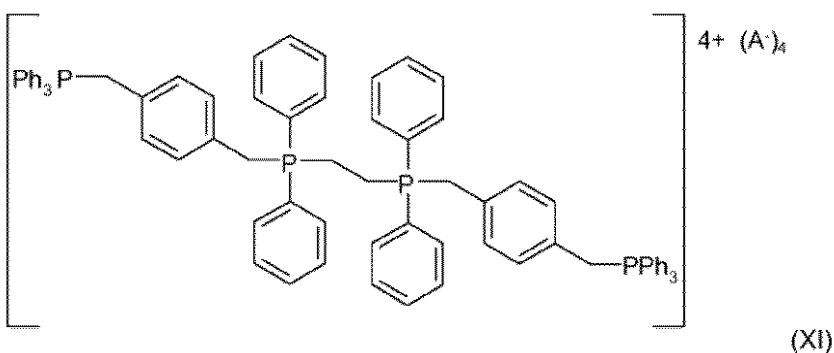
【化6】



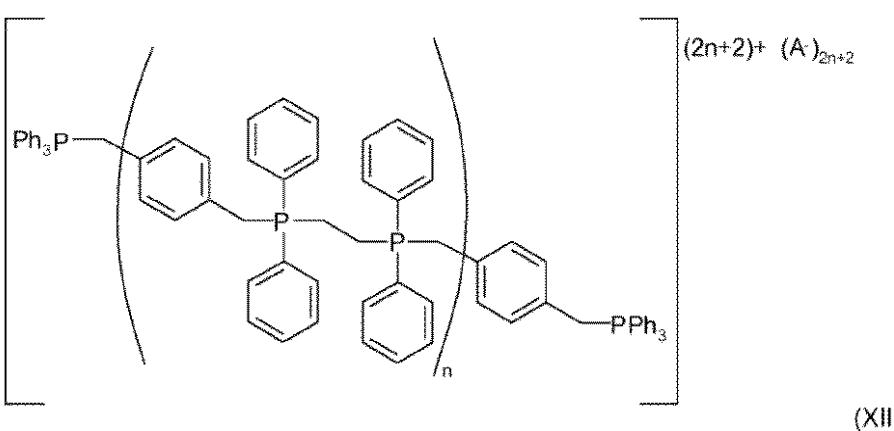
【化7】



【化8】



【化9】



[式中、nは式(XII)において1および2000000の間の整数である]で示される化合物から選択される、請求項1～5のいずれかに記載の使用。

【請求項 7】

弱配位性アニオン A はヘキサフルオロアンチモン酸塩 (SbF_6^-) である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の使用。

【請求項 8】

請求項 6 における式 (X) ~ (XII) で示される化合物のジ - 、オリゴ - またはポリホスホニウムカチオン、および請求項 6 における式 (VII) 、 (X) 、 (XI) および (XII) で示される化合物のヘキサフルオロアンチモン酸塩。

【請求項 9】

a) エポキシ樹脂系、

b) 以下の化合物またはその混合物から選択される開始剤、

i) 一般式 (XV) :

$$\{ [M(L)_a]A_b \}_c \quad (XV)$$

[式中、

M = 金属カチオン、L = リガンド、A = 弱配位性アニオン、a = 1 ~ 10、好ましくは1 ~ 6、特に好ましくは1 ~ 4、b = 1 ~ 10、好ましくは1 ~ 6、特に好ましくは1 ~ 3、およびc = 1 ~ 200000000、好適には1 ~ 20000、特に好適には1 ~ 1000、極めて特に好適には1 ~ 500、とりわけ1 ~ 300、ここで、a、b、およびcは、整数および数値範囲を表すことができ、aは、非整数をさらに表すこともできる] で示される化合物、

i i) 一般式 (XVI) :

$$IA \quad (XVI)$$

[式中、I = ジアリールヨードニウム塩およびA = 弱配位性アニオン]

で示される化合物、または

i i i) 一般式 (XVII) :

$$SA \quad (XVII)$$

[式中、S = トリアリールスルホニウム塩およびA = 弱配位性アニオン]

で示される化合物、

c) 一般式 (I) :

$$KA \quad (I)$$

[K = モノ - 、ジ - 、オリゴ - および / またはポリホスホニウムカチオンおよびA = 弱配位性アニオン]

で示される少なくとも 1 つの難燃剤を含み、開始剤および難燃剤の弱配位性アニオン A は、ヘキサフルオロアンチモン酸塩 (SbF_6^-) 、ヘキサフルオロリン酸塩 (PF_6^-) 、テトラフルオロホウ酸塩 (BF_4^-) 、ヘキサフルオロアルミニウム酸塩 (AlF_6^{3-}) 、トリフルオロメタンスルホン酸塩 ($CF_3SO_3^-$) 、ヘキサフルオロヒ酸塩 (AsF_6^-) 、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩 ($B[C_6F_5]_4^-$) 、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩 ($B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$) 、テトラフェニルホウ酸塩 ($B[C_6H_5]_4^-$) 、ヘキサフルオロチタン酸塩 (TiF_6^{2-}) 、ペンタクロロチタン酸塩 ($TiCl_5^-$) 、ペンタクロロスズ酸塩 ($SnCl_5^-$) 、ヘキサフルオロゲルマニウム酸塩 (GeF_6^{2-}) 、ヘキサフルオロケイ酸塩 (SiF_6^{2-}) 、ヘキサフルオロニッケル酸塩 (NiF_6^{2-}) 、またはヘキサフルオロジルコニア酸塩 (ZrF_6^{2-}) から選択される、硬化性調製物。

【請求項 10】

開始剤のおよび / または難燃剤の弱配位性アニオン A はヘキサフルオロアンチモン酸塩 (SbF_6^-) である、請求項 9 に記載の調製物。

【請求項 11】

式 (XV) で示される開始剤は、 $[Ag(\text{シクロヘキセン})_{1-4}]SbF_6$ 、 $[Ag(\text{シクロオクテン})_{1-4}]SbF_6$ 、 $[Ag(\text{シクロドデセン})_{1-4}]SbF_6$ 、 $[Ag(\text{trans-2-オクテン})_{1-4}]SbF_6$ 、 $[Ag(\text{スチレン})_{1-4}]SbF_6$ 、 $[Ag(\text{5-ノルボルネン-2-カルボン酸})_{1-4}]SbF_6$ 、 $\{[Ag(1,$

10

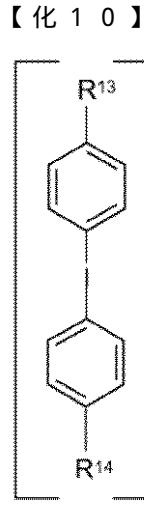
20

30

40

50

5 - ヘキサジエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(1, 7 - オクタジエン)_{1 - 5}] SbF₆}₁₀₀₀、 { [Ag(1, 7 - オクタジエン)_{1 - 5}] SbF₆}₅₀₀、 { [Ag(1, 9 - デカジエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(ソルビン酸エチル)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(1, 3 - シクロヘキサジエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(1, 5 - シクロオクタジエン)₂] SbF₆}、 { [Ag(ノルボルナジエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(ジシクロペントジエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(シクロヘプタトリエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Cu(1, 7 - オクタジエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 [Cu(15 - クラウン - 5)] SbF₆、 [Fe(15 - クラウン - 5)] (SbF₆)₃、 [Fe(18 - クラウン - 6)] (SbF₆)₃、 [Mg(15 - クラウン - 5)] (SbF₆)₂、 [Co(15 - クラウン - 5)] (SbF₆)₂、 [Ag(1R - (-) - ノポール)_{1 - 4}] SbF₆、 [Ag(アリルグリシジルエーテル)_{1 - 4}] SbF₆、 { [Ag(trans, trans, cis - 1, 5, 9 - シクロドデカトリエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(trans, trans, trans - 1, 5, 9 - シクロドデカトリエン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 { [Ag(スクアレン)_{1 - 4}] SbF₆}_{1 - p}、 [式中 p = 2000000] および / またはこれらの任意の混合物から選択され、 および / または式(XVII)で示される開始剤は、 式(XVIII) :



(XVIII)

[式中、 R^{1 - 3} および R^{1 - 4} は互いに独立して、 水素、 メチル、 エチル、 n - プロピル、 イソプロピル、 n - ブチル、 tert - ブチル、 Cl、 Br、 OCH_iH_{2i+1}、 OCH₂CH(CH₃)C_iH_{2i+1}、 OCH₂CH(C₂H₅)C_iH_{2i+1}、 OCH₂CH(OH)C_iH_{2i+1}、 OCH₂CO₂C_iH_{2i+1}、 OCH(CH₃)CO₂C_iH_{2i+1}、 OCH(C₂H₅)CO₂C_iH_{2i+1} からなる群から選択され、 i は 0 および 18 の間の整数である]

で示される化合物から選択され、 および / または

式(XVII)で示される開始剤は、 式(XIX) および / または式(XX) :

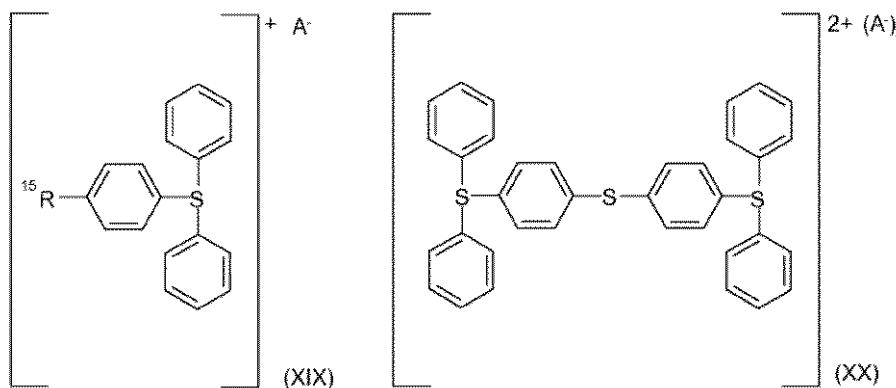
10

20

30

40

【化11】



[式中、R^{1~5}は、水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、硫化フェニル(PhS)およびフェノキシ(PhO)からなる群から選択される]

で示される化合物から選択される、請求項9または10に記載の調製物。

【請求項12】

請求項3~7のいずれかに記載の使用に用いられる化合物を難燃剤として用いる、請求項9~11のいずれかに記載の使用。

【請求項13】

開始剤の画分は調製物の全量において0.01~10重量%、好適には0.5~3重量%、特に好適には1~2重量%である、請求項9~12のいずれかに記載の調製物。

【請求項14】

難燃剤の画分は調製物の全量において0.01~50重量%、好適には0.5~30重量%、特に好適には2~21重量%、とりわけ20重量%または10重量%である、請求項9~13のいずれかに記載の調製物。

【請求項15】

調製物は非熱的硬化性である、請求項9~14のいずれかに記載の調製物。

【請求項16】

接着剤、複合材料、封止化合物、基礎材料としてのおよび/または被覆表面のための、請求項9~15のいずれかに記載の調製物の使用。

【請求項17】

以下の工程：

- a. 請求項9~15のいずれかに記載の調製物を提供する工程、
 - b. 前記調製物を硬化するのに十分な放射線を前記調製物に照射する工程
- 含む、請求項9~15のいずれかに記載の調製物の硬化法。

【請求項18】

請求項9~15のいずれかに記載の調製物の非熱的硬化によって製造される、硬化生成物。

【請求項19】

前記生成物は、被覆物、フィルム、基礎材料、複合材料、接着剤および/または封止用化合物である、請求項18に記載の硬化生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ樹脂系、開始剤、および式KA(式中、K=モノ、ジ、オリゴおよび/またはポリホスホニウムカチオン、およびA=弱配位性アニオン)で示される化合物から選択される少なくとも1つの難燃剤を含む硬化性調製物、および樹脂系のための難燃剤としての一般式KAで示される化合物の使用に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

材料の耐炎性について増加した要求により、可燃性に対する多くの材料の安全性を決定的に向上させるために材料中の難燃添加剤の使用が生じた。

【0003】

従って、ホスホニウム塩またはホスホニウム塩から得られた反応生成物は、工業の多くに分野に難燃剤として用いられる。テトラキス(ヒドロキシメチル)ホスホニウム塩に基づく難燃剤は、例えばセルロース難燃剤をレンダリングするために、特に纖維製品(E P 5 9 5 1 4 2 または W O 8 9 0 0 2 1 7)および木材(G B 2 2 0 0 3 6 3)に含浸させるために用いられる。これらの塩とイソシアネートまたはアルキレンオキシドとの反応生成物はポリウレタン用の難燃添加剤としての使用を見出す(D E 1 0 3 0 4 3 4 4)。さらに、ホスホニウム塩は、ポリカーボネート用の難燃剤として(J P 2 0 0 1 2 8 8 3 5 2)、および難燃化ポリエステル纖維用構成物質(J P 2 0 0 0 2 9 0 8 3 4)として記載されている。さらに、ホスホニウム塩は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸およびブタジエン/アクリロニトリル-アクリロニトリル/スチレンコポリマー用の難燃剤として(G u l h a m 等による U S 3 3 0 9 4 2 5)記載された。

10

【0004】

通常の難燃剤系は、エポキシ樹脂系において、臭素含有難燃剤および酸化アンチモン難燃剤共力剤の組み合わせである。しかしながら、これらの化合物は、環境的汚染物質である。その水中での部分溶解性により、酸化アンチモンは特に問題である。メラミンシアヌレートに加えて、リン含有化合物も難燃剤化合物としてエポキシ樹脂系に添加する。

20

【0005】

例えば、A s a n o 等からの米国特許5 7 3 9 1 8 7 には、三酸化アンチモンおよび臭素化化合物の使用を避けるために半導体用のカプセルとしてリン含有難燃剤を含むエポキシ樹脂組成物が開示されている。

【0006】

ホスホニウム塩は、G a l l o 等からの米国特許出願第2 0 0 4 / 0 1 6 6 2 4 1 号およびA h s a n 等からの同第2 0 0 4 / 0 2 1 7 3 7 6 号に添加剤として記載されている。両方とも、エポキシ樹脂系、適当な開始剤、難燃剤を含む、好適にはメラミンシアヌレートおよび第4級有機ホスホニウム塩を含む、エポキシ樹脂組成物が特許請求されている。相乗効果は、難燃剤および開始剤と組み合わせた場合、第4級有機ホスホニウム塩によるものであり、塩が硬化速度並びに難燃特性のいずれにも良い影響を与えるからであった。しかしながら、いずれの場合にも、さらなる難燃剤が必要とされ、エポキシ樹脂組成物は熱によって、通常アニオン重合によって硬化する。

30

【0007】

添加した第4級有機ホスホニウム塩カチオンはさらに、関連対イオンが求核ハライド、アセテートまたはホスホネートアニオンからなる群から選択されることを特徴としている。

【0008】

加えて、熱硬化性樹脂系における潜在性重合触媒としてのホスホニウム塩と弱配位性アニオンとの使用は、日本国特許出願第2 0 0 4 0 8 3 8 3 5 号から知られている。

40

【0009】

エポキシ樹脂がアニオン重合または重付加によって硬化される場合、通常の難燃添加剤、例えば有機ホスホニウム塩に基づく難燃添加剤の存在はあまり問題ではない。しかしながら、これらの添加剤(例えばハライド、アセテートまたはホスフェート)のアニオンは、しばしば、明確に求核性または塩基性であり、従ってカチオン重合法を阻害する。その結果、これらは、非熱的硬化、すなわちエポキシ樹脂の放射線硬化に用いることができず、これは主にカチオン性機構に従うので、その存在下、樹脂は架橋しないかまたは部分的にのみ架橋するからである。他の難燃添加剤、例えばメラミンシアヌレート等はまた、カチオン重合性エポキシ樹脂系と相溶性である。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0010】

- 【特許文献1】欧州特許第595142号明細書
 【特許文献2】国際公開第890021号パンフレット
 【特許文献3】英国特許第2200363号明細書
 【特許文献4】獨国特許第10304344号明細書
 【特許文献5】特開2001-288352号公報
 【特許文献6】特開2000-290834号公報
 【特許文献7】米国特許第3309425号明細書
 【特許文献8】米国特許第5739187号明細書
 【特許文献9】米国特許出願第2004/0166241号明細書
 【特許文献10】米国特許出願第2004/0217376号明細書
 【特許文献11】特開2004-083835号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

20

従って、本発明の目的は、非熱的硬化性樹脂系の硬化のために相溶性かつ効果的な難燃添加剤を利用することができない場合、この種のための有効な難燃添加剤を提供することである。適切な難燃性を得るために、難燃剤はしばしば、材料パラメーターの悪化を生じさせる量で添加される。従って、本発明の他の目的は、材料特性に悪影響を与えないためにできる限り少ない要求添加水準を維持することであった。

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、対イオンとして弱配位性アニオンを含むモノ-、ジ-、オリゴ-およびポリホスホニウムカチオンが樹脂系のために非常に有効な難燃剤を示すことが見出された。立体障害および弱求核性アニオンにより、これらの難燃添加剤はまた、重合プロセスに悪影響を与えないため、例えばカチオン機構に従って実施する放射線硬化によって樹脂系の完全硬化を可能とする場合に、非熱的硬化性エポキシ樹脂系に適している。

【発明を実施するための形態】

【0013】

30

従って、本発明の要旨は、樹脂系のための難燃剤としての、一般式(I)

K A (I)

[式中、K = モノ-、ジ-、オリゴ-および/またはポリホスホニウムカチオンおよびA = 弱配位性アニオン、ここで、弱配位性アニオンAは、好ましくはヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF₆⁻)、ヘキサフルオロリン酸塩(PF₆⁻)、テトラフルオロホウ酸塩(BF₄⁻)、ヘキサフルオロアルミニン酸塩(AlF₆³⁻)、トリフルオロメタンスルホン酸塩(CF₃SO₃⁻)、ヘキサフルオロヒ酸塩(AsF₆⁻)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩(B[C₆F₅]₄⁻)、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩(B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻)、テトラフェニルホウ酸塩(B[C₆H₅]₄⁻)、ヘキサフルオロチタン酸塩(TiF₆²⁻)、ペンタクロロチタン酸塩(TiCl₅⁻)、ペンタクロロスズ酸塩(SnCl₅⁻)、ヘキサフルオロゲルマニウム酸塩(GeF₆²⁻)、ヘキサフルオロケイ酸塩(SiF₆²⁻)、ヘキサフルオロニッケル酸塩(NiF₆²⁻)、またはヘキサフルオロジルコニアム酸塩(ZrF₆²⁻)から選択される]

40

で示される少なくとも1つの化合物の使用である。

【0014】

本発明では、用語「樹脂系」は、エポキシ樹脂系、ベンゾオキサン系、ポリウレタン系、アクリル樹脂系、エポキシアクリル樹脂系、シアノアクリル樹脂系、トリアジン樹脂系、ポリイミド樹脂系、アクリル酸エステル樹脂系および/または熱可塑性樹脂系または任意のこれらの混合物の群から選択される樹脂系を意味すると理解される。非熱的硬化性

50

樹脂系は特に好適であり、非熱的硬化性エポキシ樹脂系は極めて特に好適であり、これは、本発明では、カチオン性硬化性エポキシ樹脂系とすることもできる。

【0015】

本発明の「弱配位性アニオン」は、化学構造により弱塩基性であり、およびまず求核特性を有さないアニオンを意味すると理解される。対イオンとしての弱配位性アニオンの非存在下、樹脂系は概して、他の対イオン、例えばハライド等は、特にカチオン硬化系について重合工程を阻害または決定的に遅くするので、硬化しないかまたは不完全に硬化する。

【0016】

本発明の他の主題は、
10

- a) エポキシ樹脂系、
- b) 以下の化合物またはその混合物から選択される開始剤
- i) 一般式 (XV)

$$\{ [M(L)_a]A_b \}_c \quad (XV)$$

[式中、

M = 金属カチオン、L = リガンド、A = 弱配位性アニオン、a = 1 ~ 10、好ましくは1 ~ 6、特に好ましくは1 ~ 4、b = 1 ~ 10、好ましくは1 ~ 6、特に好ましくは1 ~ 3、およびc = 1 ~ 200000000、好適には1 ~ 20000、特に好適には1 ~ 1000、極めて特に好適には1 ~ 500、とりわけ1 ~ 300、ここで、a、b、およびcは、整数および数値範囲を表すことができ、aは、非整数をさらに表すこともできる]

20
で示される化合物、

- i i) 一般式 (XVI) :

$$IA \quad (XVI)$$

[式中、I = ジアリールヨードニウム塩およびA = 弱配位性アニオン]

で示される化合物、または

- i i i) 一般式 (XVII) :

$$SA \quad (XVII)$$

[式中、S = トリアリールスルホニウム塩およびA = 弱配位性アニオン]

で示される化合物

- c) 一般式 (I) :

$$KA \quad (I)$$

[K = モノ-、ジ-、オリゴ- および / またはポリホスホニウムカチオンおよびA = 弱配位性アニオン]

で示される少なくとも1つの難燃剤を含む硬化性調製物であり、ここで、開始剤のおよび難燃剤の弱配位性アニオンAは、ヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF_6^-)、ヘキサフルオロリン酸塩(PF_6^-)、テトラフルオロホウ酸塩(BF_4^-)、ヘキサフルオロアルミン酸塩(AlF_6^{3-})、トリフルオロメタンスルホン酸塩($CF_3SO_3^-$)、ヘキサフルオロヒ酸塩(AsF_6^-)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸塩($B[C_6F_5]_4^-$)、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩($B[C_6H_3(CF_3)_2]_4^-$)、テトラフェニルホウ酸塩($B[C_6H_5]_4^-$)、ヘキサフルオロチタン酸塩(TiF_6^{2-})、ペンタクロロチタン酸塩($TiCl_5^-$)、ペンタクロロスズ酸塩($SnCl_5^-$)、ヘキサフルオロゲルマニウム酸塩(GeF_6^{2-})、ヘキサフルオロケイ酸塩(SiF_6^{2-})、ヘキサフルオロニッケル酸塩(NiF_6^{2-})、またはヘキサフルオロジルコニアウム酸塩(ZrF_6^{2-})から選択される。

【0017】

本発明では、エポキシ樹脂系は、エポキシド化合物またはエポキシド含有化合物に基づく樹脂組成物を意味すると理解される。

【0018】

本発明によれば、式(XV)中のa、bおよびcは、整数および数値範囲のいずれも表

すことができ、非整数をさらに表すこともできる。

【0019】

とりわけ、aは、1~6、特に好適には1~の範囲の数である。より好適にはaは、1、1.5、2、3または4、極めて特に好適には1、1.5または2である。

【0020】

とりわけ、bは、好適には1~6、特に好適には1~3の範囲の数である。より好適にはbは、1、2、3または4、極めて特に好適には1、2または3である。

【0021】

cは、好ましくは1(モノマー金属錯体)であるか、または好ましくは1~200000000(モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマーおよびポリマー配位化合物またはこれらの混合物)の範囲内にあり、例えば、好ましくは1~20000、特に好ましくは1~1000、非常に特に好ましくは1~500または1~300である。しかし、とり好適には、cは、1および200000000の間の範囲内の数である。

10

【0022】

本発明のさらなる主題は、接着剤、複合材料、シーリング化合物、材料としてのおよび/または被覆物表面のための本発明の調製物の使用である。

【0023】

同様に、本発明の主題は、以下の工程：

a. 硬化性組成物を提供する工程、
b. 前記調製物に充分な放射線を照射して、前記調製物を硬化する工程
含む、本発明の調製物を硬化するための方法であり、硬化生成物は、本発明の調製物の非熱的硬化によって、好適には上記の方法によって得られる。

20

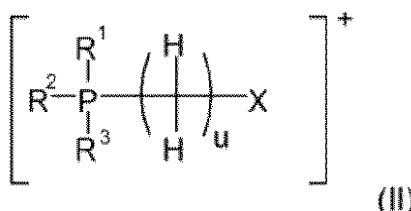
【0024】

本発明では、難燃添加剤は、モノ-、ジ-、オリゴ-および/またはポリホスホニウムカチオンおよび上記の弱配位性アニオンからなる。

【0025】

難燃添加剤の好適な実施態様では、モノホスホニウムカチオンは、一般式(I I)：

【化1】



30

[式中、uは0~18の整数であり、R¹、R²およびR³は互いに独立して置換または非置換C_{1~12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6~10}アリール基を表し、Xは、C_{1~12}アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基、アリール基、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基または一般式R⁴C=O(式中、R⁴=置換または非置換C_{1~12}アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアリール基)で示される基を表す]

40

で示される化合物から選択される。

【0026】

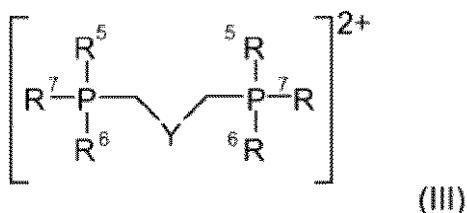
好適には、uは0、1、2または3、特に1であり、および/またはR¹、R²およびR³は置換または非置換のフェニル基を表す。極めて特に好適な実施態様では、R¹=R²=R³はフェニルおよびXは、一般式R⁴(C=O)- (式中、R⁴=フェニル)で示される置換または非置換ビニル基またはアシル基を表す。

【0027】

難燃添加剤の他の好適な実施態様では、ジホスホニウムカチオンは、一般式(I I I)：

50

【化2】



[式中、R⁵およびR⁶は互いに独立して、置換または非置換C_{1～12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6～10}アリール基を表し、R⁷は、置換または非置換C_{1～12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、または一般式R⁸C=O(CH₂)_u-の構造（式中、u=1～10およびR⁸=置換または非置換C_{1～12}アルキル、シクロアルキル、アリールアルキルまたはアリール基）を表し、およびYは共有結合または置換または非置換C_{1～12}アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリールアルキレン基またはアリーレン基を表す]で示される化合物から選択される。

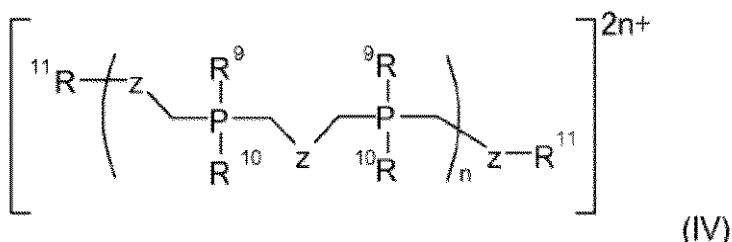
【0028】

R⁵およびR⁶は好適には、置換または非置換フェニル基を表す。本発明の極めて特に好適な実施態様では、R⁵=R⁶=フェニルおよび/またはYは共有結合またはパラフェニレン基を表す。本発明のさらなる好適な実施態様では、R⁷は、置換または非置換のフェニル基を表し、またはR⁷は一般式R⁸C=O(CH₂)_u-（式中、uは1、2または3、特に1でありおよび/またはR⁸はフェニル基を表す）で示される基を表す。

【0029】

難燃添加剤のさらに好適な実施態様では、オリゴ-またはポリホスホニウムカチオンは一般式（IV）：

【化3】



[式中、nは1および2000000の間の整数であり、R⁹およびR¹⁰は互いに独立して置換または非置換C_{1～12}アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6～10}アリール基を表し、Zは共有結合または置換または非置換C_{1～12}アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリールアルキレン基またはアリーレン基を表し、R¹¹は一般式(R¹²)₃P(CH₂)_j-（式中、j=0～10およびR¹²=置換または非置換C_{1～12}アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基またはアリール基、特にC_{6～10}アリール基を表す）で示される構造を表す]で示される化合物から選択される。

【0030】

好適には、nは1および1000000の間、特に好適には1および1000000の間、極めて特に好適には1および10000の間、1および1000の間、1および300の間、1および100の間、とりわけ1および10の間の整数である。本発明のさらなる好適な実施態様では、R⁹およびR¹⁰は、置換または非置換のフェニル基を表す。本発明の極めて特に好適な実施態様では、R⁹=R¹⁰=フェニルおよび/またはZは共有結合またはパラフェニレン基を表す。

【0031】

10

20

30

40

50

本発明のさらなる好適な実施態様では、 R^{1-1} は一般式($R^{1-2}PCl_2$) $j-$ (式中、 j は0、1、2または3、特に1であり、および/または R^{1-2} は置換または非置換フェニル基を表す)で示される構造を表す。

【0032】

本発明では、用語「置換」は、関連基が少なくとも1個、好適には1個、2個または3個の置換基を有することができる意味する。

【0033】

本発明によれば置換基は、特に、アルキル、特に C_{1-2-2} アルキル、好適には C_{1-1-8} アルキル、トリフルオロメチル、シクロアルキル、特に C_{3-8} シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、特に C_{3-8} シクロアルキル- C_{1-1-2} アルキル、アルケニル、特に C_{2-1-8} アルケニル、アルキニル、特に C_{2-1-8} アルキニル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アルコキシ、特に C_{1-1-8} アルコキシ、アルキルスルファニル、特に C_{1-1-8} アルキルスルファニル、アルキルスルフィニル、特に C_{1-1-8} アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、特に C_{1-1-8} アルキルスルホニル、アルカノイル、特に C_{1-1-8} アルカノイル、アルカノイルオキシ、特にアルコキシカルボニル、特に C_{1-1-8} アルコキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、特に C_{1-1-8} アルキルアミノカルボニル、アルキルスルファニルカルボニル、特に C_{1-1-8} アルキルスルファニルカルボニル、ヒドロキシ、アミノ、アリール、特に C_{6-1-0} アリール、アリールアルキル、特に C_{6-1-0} アリール- C_{1-1-2} アルキル、アリールオキシ、特に C_{6-1-0} アリールオキシ、アリールスルファニル、特に C_{6-1-0} アリールスルファニル、アリールスルフィニル、特に C_{6-1-0} アリールスルフィニル、アリールスルホニル、特に C_{6-1-0} アリールスルホニル、アリールカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールカルボニル、アリールカルボニルオキシ、特に C_{6-1-0} アリールカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールオキシカルボニル、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、特にヘテロアリール- C_{1-1-2} アルキル、ヘテロアリールオキシ、ヘテロアリールアミノ、ヘテロアリールスルファニル、ヘテロアリールスルホニル、ヘテロアリールスルホキシジル、ヘテロアリールカルボニル、ヘテロアリールカルボニルオキシ、ヘテロアリールオキシカルボニル、ヘテロアリールアミノカルボニル、ヘテロアリールスルファニルカルボニル、アルコキシカルボニル、特に C_{1-1-8} アルコキシカルボニル、アルコキシカルビノール、特に C_{1-1-2} アルコキシカルビノール、アンモニウム、ヒドロキシカルボニル、アルコキシカルボニル、特に C_{1-1-8} アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールオキシカルボニル、アミドカルボニル、ハロゲン、特に塩化物、臭化物、ヨウ化物またはフッ化物、ニトロ、スルフェート、スルホ、アミドスルホ、ホスフェート、ホスホノ、アミドホスホノ、ホルミル、チオホルミル、-(CH_2-CH_2-O-) n Hおよび-($CH_2-CH_2-CH_2-O-$) n H(式中、 $n=1\sim20$ 、好適には $3\sim20$)から特に選択されてよく、ここで、得られる分子の全ての基、特に脂肪族基および芳香族基は互いに独立して、必要に応じて、特に前記の基から選択される置換基によってモノまたは多置換され、特にモノ-、ジ-またはトリ-置換され、好適にはモノ-置換されてもよい。

【0034】

好適な実施態様では、置換基は、互いに独立して、水素、アルキル、特に C_{1-2-2} アルキル、好適には C_{1-1-8} アルキル、トリフルオロメチル、シクロアルキル、特に C_{3-8} シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、特に C_{3-8} シクロアルキル- C_{1-1-2} アルキル、アルケニル、特に C_{2-1-8} アルケニル、アルキニル、特に C_{2-1-8} アルキニル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アルコキシ、特に C_{1-1-8} アルコキシカルボニル、アルキルアミノカルボニル、特に C_{1-1-8} アルキルアミノカルボニル、アルキルスルファニルカルボニル、アリール、特に C_{6-1-0} アリール、アリールアルキル、特に C_{6-1-0} アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールオキシカルボニル、アリールアルキル、アリールカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールオキシカルボニル、アリールアルキル、アリールカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールカルボニル、アリールオキシカルボニル、特に C_{6-1-0} アリールオキシカルボニル、アリールアルキル

10

20

30

40

50

ニル、特にC₆～C₁₀アリールアミノカルボニル、アリールスルファニルカルボニル、特にC₆～C₁₀アリールスルファニルカルボニル、ヘテロアリール、ヘテロアリールアルキル、特にヘテロアリールC₁～C₁₂アルキル、ヘテロアリールカルボニル、ヘテロアリールアミノカルボニル、ヘテロアリールスルファニルカルボニル、トリフルオロメチル、ホルミル、-(CH₂-CH₂-O-)_nHおよび-(CH₂-CH₂-CH₂-O-)_nH(式中、n=1～20)を表し、ここで、得られる分子の全ての基、特に脂肪族基および芳香族基は互いに独立して、必要に応じて、特に前記の基からおよびアンモニウム、ヒドロキシカルボニル、アルコキシカルボニル、特にC₁～C₈アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、特にC₆～C₁₀アリールオキシカルボニル、アミドカルボニル、ハロゲン、特に塩化物、臭化物、ヨウ化物またはフッ化物、ニトロ、スルフェート、スルホ、アミドスルホ、ホスフェート、ホスホノ、アミドホスホノ、ヒドロキシ、アルコキシ、特にC₁～C₈アルコキシ、アミノおよびアルカノイルオキシ、特にC₁～C₈アルカノイルオキシから選択される置換基によってモノまたは多置換され、特にモノ-、ジ-またはトリ-置換され、好適にはモノ-置換されてもよい。

10

20

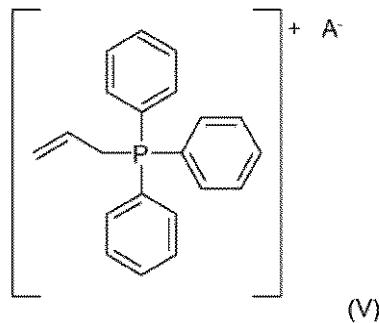
30

40

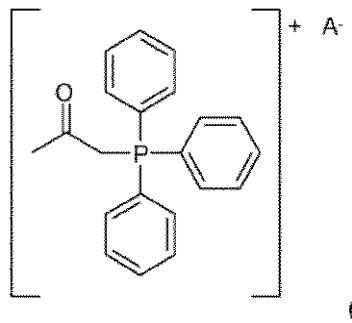
【0035】

特に好適な難燃剤は、式(V)～(XII)：

【化4】

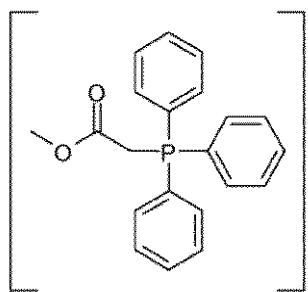


(V)

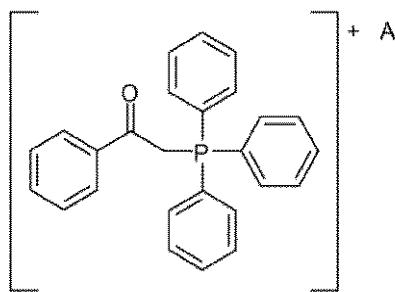


(VI)

【化5】

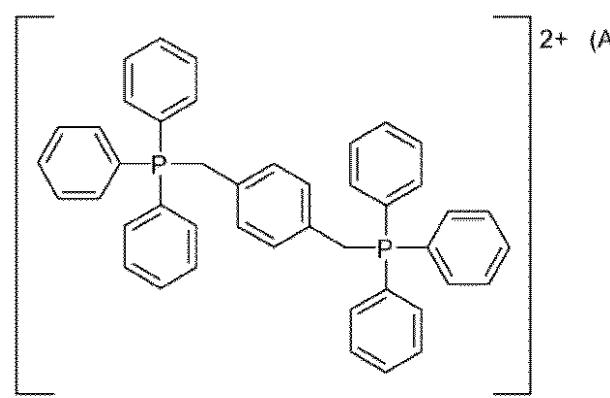


(VII)



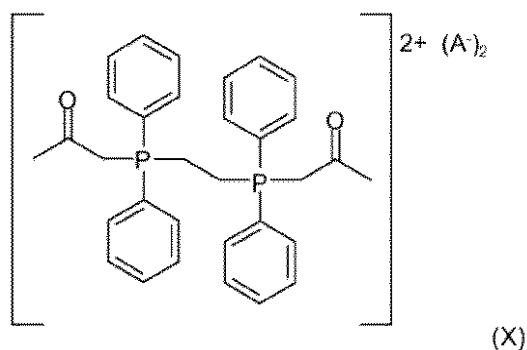
(VIII)

【化6】



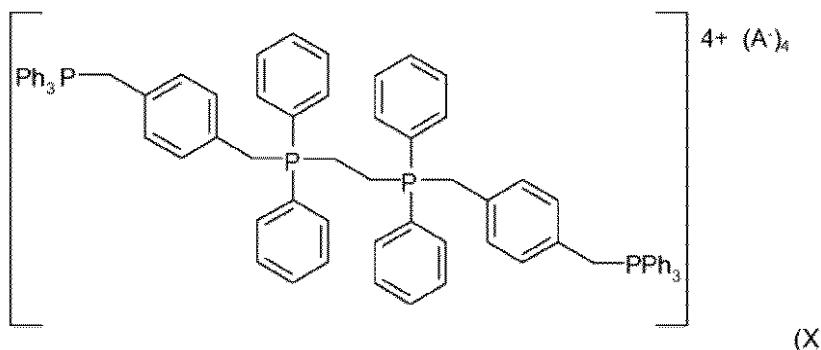
(IX)

【化7】



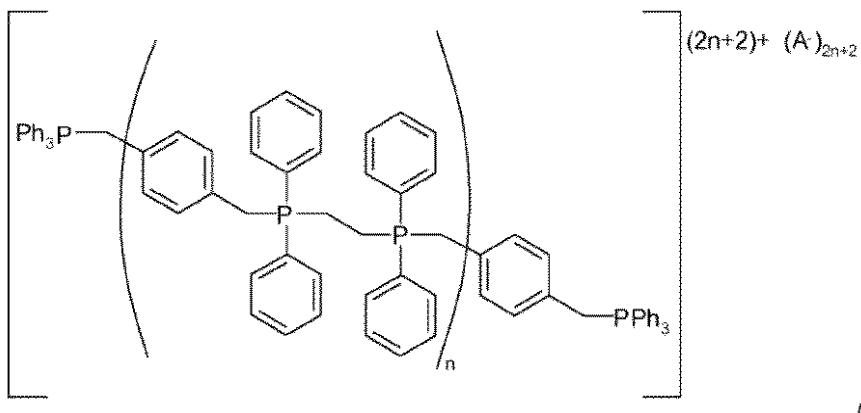
(X)

【化8】



(XI)

【化9】



(XII)

[式中、式(XII)中のnは1および20000000の間の整数である。好適には、式(XII)中のnは1および100000の間、特に好適には1および10000の間、極めて特に好適には1および1000の間、1および100の間、1および300の間、1および100の間、とりわけ1および10の間の整数を表す]で示される化合物から選択される。

【0036】

難燃剤の極めて好適な実施態様では、弱配位性アニオンAはヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF₆⁻)である。

【0037】

従って、一般式(VII)、(X)、(XI)および(XII)で示される化合物のヘキサフルオロアンチモン酸塩はまた、本発明の主題である。

【0038】

記載の化合物は、式(VII)、(X)、(XI)および(XII)で示されるハライドを金属SbF₆塩、特にKsbf₆で処理することによって得ることができ、反応は好適には、水性媒体中で実施する。

10

20

30

40

50

【0039】

本発明の難燃剤の記載は、その使用ならびにエポキシ樹脂系、少なくとも1つの開始剤および少なくとも1つの難燃剤を含む硬化性調製物中の用途の両方に関する。

【0040】

式(X)～(XII)の化合物のジ-、オリゴ-またはポリホスホニウムカチオンは、アルキル-、アリールアルキル-またはアリールホスフィン、特にトリフェニルホスフィンおよび/または1,2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタンから選択されるホスフィンを式(XIII)または(XIV)：

【化10】



10

[式中、Hal = F、Cl、BrまたはIである]

で示される化合物から選択されるアルキルハライドで処理することによって製造することができる。

【0041】

本発明のポリホスホニウムカチオンと対イオンとしての弱配位性の立体障害および弱塩基性アニオンとの組み合わせは優位性の系を可能とする。

【0042】

まず、本発明の難燃剤は、効果的かつ費用効率が高い方法で相当する金属塩でのイオン交換によってホスホニウム塩から出発して製造することができる。

20

【0043】

次に、本発明の難燃剤は、それぞれの樹脂系において、好適にはエポキシ樹脂系における極めて良好な溶解性を特徴とし、それによって非常に広い处方許容範囲を可能とする。

【0044】

要件の多いUL94垂直燃焼試験の結果は、エポキシ樹脂系中の難燃剤として本発明によるホスホニウム塩を用いる際、特に注目すべきであり、驚くべきことである。かかる垂直燃焼試験では、全ての調査系は、難燃特性を明確に示し、少ない添加含有量(樹脂中に10～20重量%)でさえ、さらなる難燃剤(共力剤)を添加することなく、少なくとも全体が分類V1を充足する。これについて、樹脂处方物中のリンおよびアンチモン含有量は、極めて低い(実施例4参照)。その塩基性および/または求核特性に起因して、現在利用可能な難燃剤は、それらの存在下で樹脂が架橋しないかまたは不完全にのみ架橋する場合、エポキシ樹脂系の放射線硬化(カチオン性機構を含む)に用いることができない。本発明の難燃剤は、この種の硬化のために重合プロセスを妨げないが、極めて強い酸、例えばHSbF₆などを開放することによって、該プロセスを促進し、従って、カチオン性重合性樹脂系において効果的な難燃剤および重合促進剤として用いることができるという優位性を提供する。

30

【0045】

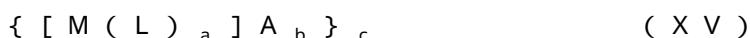
既に記載した通り、本発明の主題は、

40

a) エポキシ樹脂系、

b) 以下の化合物またはその混合物から選択される開始剤

i) 一般式(XV)



[式中、

M = 金属カチオン、L = リガンド、A = 弱配位性アニオン、a = 1～10、好ましくは1～6、特に好ましくは1～4、b = 1～10、好ましくは1～6、特に好ましくは1～3、およびc = 1～200000000、好適には1～20000、特に好適には1～1000、極めて特に好適には1～500、とりわけ1～300、ここで、a、b、およびcは、整数および数値範囲を表すことができ、aは、非整数をさらに表すこともできる]

50

で示される化合物、

i i) 一般式 (X V I) :



[式中、I = ジアリールヨードニウム塩およびA = 弱配位性アニオン]

で示される化合物、または

i i i) 一般式 (X V I I) :



[式中、S = トリアリールスルホニウム塩およびA = 弱配位性アニオン]

で示される化合物

c) 一般式 (I) :



[K = モノ - 、ジ - 、オリゴ - および / またはポリホスホニウムカチオンおよびA = 弱配位性アニオン]

で示される少なくとも1つの難燃剤を含む硬化性調製物であり、ここで、開始剤のおよび難燃剤の弱配位性アニオンAは、ヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF₆⁻)、ヘキサフルオロリン酸塩(PF₆⁻)、テトラフルオロホウ酸塩(BF₄⁻)、ヘキサフルオロアルミニン酸塩(AlF₆³⁻)、トリフルオロメタンスルホン酸塩(CF₃SO³⁻)、ヘキサフルオロヒ酸塩(AsF₆⁻)、テトラキス(ペントフルオロフェニル)ホウ酸塩(B[C₆F₅]₄⁻)、テトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸塩(B[C₆H₃(CF₃)₂]₄⁻)、テトラフェニルホウ酸塩(B[C₆H₅]₄⁻)、ヘキサフルオロチタン酸塩(TiF₆²⁻)、ペントアクロロチタン酸塩(TiCl₅⁻)、ペントアクロロスズ酸塩(SnCl₅⁻)、ヘキサフルオロゲルマニウム酸塩(GeF₆²⁻)、ヘキサフルオロケイ酸塩(SiF₆²⁻)、ヘキサフルオロニッケル酸塩(NiF₆²⁻)、またはヘキサフルオロジルコニアウム酸塩(ZrF₆²⁻)から選択される。

【0046】

本発明では、エポキシ樹脂系は、エポキシド化合物またはエポキシド含有化合物に基づいて形成される樹脂組成物を意味すると理解される。

【0047】

本発明の好適な実施態様では、調製物のエポキシド樹脂系のエポキシド化合物またはエポキシ含有化合物は、オリゴマーおよびモノマーのエポキシド化合物ならびにポリマー型のエポキシドの両方を包含することができ、脂肪族、脂環式、芳香族、または複素環式化合物であることができる。通常、エポキシ樹脂系のエポキシド化合物またはエポキシド含有化合物は、平均して、1分子あたりに少なくとも1つの重合可能なエポキシド基、好ましくは1分子あたりに少なくとも約1.5個の重合可能なエポキシド基を含有する。ポリマーのエポキシドとして、末端エポキシド基を有する直鎖ポリマー(例えば、ポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、分子構造中にオキシラン部分を有するポリマー(例えば、ポリブタジエンポリエポキシド)、およびペンダントエポキシド基を有するポリマー(例えば、メタクリル酸グリシジルポリマーまたはコポリマー)が挙げられる。これらのエポキシドは、純粋な化合物あるいは1分子あたりに1個、2個、またはそれ以上のエポキシド基を含む混合物であることができる。1分子あたりの「平均」エポキシド基数は、エポキシド含有物質中のエポキシド基の合計数を、存在するエポキシド分子の合計数で割ることによって決定される。

【0048】

エポキシ樹脂系のエポキシド化合物またはエポキシド含有化合物の分子量は、ポリマーエポキシ樹脂については、100g/mol~最大10000g/molで変化する。その基本構造およびその置換基の性質に関して、エポキシド化合物またはエポキシド含有化合物について制限されない。従って、基本構造は、例えば任意の種類に属することができ、それに存在する置換基は、硬化に実質的に干渉しない全ての基であることができる。

【0049】

10

20

30

40

50

これらの置換基として、例えば、ハロゲン、エステル基、エーテル基、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基などが挙げられる。

【0050】

本発明では、適するエポキシ樹脂系は、例えば、好ましくは、ビスフェノールA型のエポキシ樹脂、ビスフェノールS型のエポキシ樹脂、ビスフェノールF型のエポキシ樹脂、フェノールノボラック型のエポキシ樹脂、クレゾールノボラック型のエポキシ樹脂、ジシクロペントジエンと様々なフェノールとの反応によって得られる様々なジシクロペントジエン変性フェノール樹脂のエポキシド生成物、2,2',6,6'-テトラメチルビフェノールのエポキシド生成物、芳香族エポキシ樹脂、例えばナフタレン基本構造を有するエポキシ樹脂およびフルオレン基本構造を有するエポキシ樹脂等、脂肪族エポキシ樹脂、例えばネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルおよび1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、脂環式エポキシ樹脂、例えば3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートおよびビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、およびヘテロ環を有するエポキシ樹脂、例えばトリグリシジルイソシアヌレート等から選択される。10

【0051】

エポキシ樹脂として、具体的には、例えば、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンからの反応生成物、フェノールおよびホルムアルデヒド(ノボラック樹脂)とエピクロロヒドリン、グリシジルエステルの反応生成物、エピクロロヒドリンとp-アミノフェノールからの反応生成物が挙げられる。20

【0052】

市販されているさらなる好ましいエポキシ樹脂として、特に、オクタデシレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、メタクリル酸グリシジル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル[例えば、市販名称「Epon 828」、「Epon 825」、「Epon 1004」および「Epon 1010」(Hexion Specialty Chemicals Inc. から)、「DER-331」、「DER-332」、「DER-334」、「DER-732」および「DER-736」(Dow Chemical Co. から)のもとで入手可能]、ビニルシクロヘキセンジオキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ポリプロピレングリコールで修飾した脂肪族エポキシド、ジベンテンジオキシド、エポキシ化ポリブタジエン(例えば、SartomerのKrasol製品)、エポキシド官能性を含むシリコーン樹脂、難燃性エポキシ樹脂(例えば、「DER-580」、Dow Chemical Co. から入手可能なビスフェノール型の臭素化工エポキシ樹脂)、フェノール/ホルムアルデヒドノボラックの1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば、Dow Chemical Co. の「DEN-431」および「DEN-438」)、ならびに、レゾルシノールジグリシジルエーテル(例えば、Koppers Company Inc. の「Kopoxite」)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、1,2-エポキシヘキサデセン、アルキルグリシジルエーテル、例えば、C₈-C₁₀アルキルグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 7」)、C₁₂-C₁₄アルキルグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 8」)、ブチルグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 61」)、クレジルグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemical304050

s Inc. の「HELOXY Modifier 62」)、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 65」)、多官能グリシジルエーテル、例えば、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 67」)、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 68」)、シクロヘキサンジメタノールのジグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 107」)、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 44」)、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 48」)、脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 84」)、ポリグリコールジエボキシド(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「HELOXY Modifier 32」)、ビスフェノールFエボキシド(例えば、Huntsman Int. LLC の「EPN-1138」または「GY-281」)、9,9-ビス-4-(2,3-エボキシプロポキシ)フェニルフルオレノン(例えば、Hexion Specialty Chemicals Inc. の「Epon 1079」)が挙げられる。
10
20

【0053】

さらなる好ましい市販化合物は、例えば、以下のものから選択する: AralditeTM 6010、AralditeTM GY-281、AralditeTM ECN-1273、AralditeTM ECN-1280、AralditeTM MY-720、RD-2(Huntsman Int. LLC); DENTM 432、DENTM 438、DENTM 485(Dow Chemical Co.)、EponTM 812、826、830、834、836、871、872、1001、1031など(Hexion Specialty Chemicals Inc.)、同様にHPTTM 1071、HPTTM 1079(Hexion Specialty Chemicals Inc.)、ノボラック樹脂としてさらに、例えば、Epi-RezTM 5132(Hexion Specialty Chemicals Inc.)、ESCN-001(Sumitomo Chemical)、Quatrex 5010(Dow Chemical Co.)、RE 305S(Nippon Kayaku)、EpiclonTM N673(DaiNipon Ink Chemistry)、またはEpicoteTM 152(Hexion Specialty Chemicals Inc.)。
30

【0054】

メラミン樹脂を、反応性樹脂として使用することもできる: 例えば、CytecからのCymelTM-327および-323。
40

【0055】

テルペン-フェノール樹脂を、反応性樹脂として使用することもできる: 例えば、Arizona ChemicalからのNIREZTM 2019。

【0056】

フェノール樹脂を、反応性樹脂として使用することもできる: 例えば、Toto KaseiからのYP 50、Dow Chemical Co.からのPKHC、およびShowa Union Gosei Corp.からのBKR 2620。

【0057】

ポリイソシアネートを、反応性樹脂として使用することもできる: 例えば、Nippon Polyurethane Inc.からのCoronateTM L、Bayer

からのDesmodur TM N 3300またはMondur TM 489。

【0058】

さらなるエポキシ樹脂は、有利には、グリシドールとのアクリル酸エステル（例えばアクリル酸グリシジルおよびメタクリル酸グリシジルなど）と1以上の共重合可能なビニル化合物とのコポリマーであってよい。このようなコポリマーの例は、1：1のスチレン-メタクリル酸グリシジル、1：1のメタクリル酸メチル-アクリル酸グリシジル、および62.5：24：13.5のメタクリル酸メチル-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジルである。

【0059】

さらなる適当なエポキシ樹脂は周知であり、例えば、エピクロロヒドリン；アルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシド、スチレンオキシド；アルケニルオキシド、例えばブタジエンオキシド；グリシジルエステル、例えばグリシド酸エチルなどのエポキシドを包含する。

【0060】

さらなる適当なエポキシ樹脂は、エポキシド官能性、特にシクロヘキシリエポキシド基を有するシリコーンであり、特にシリコーン骨格を有するものである。その例は、UV 9300、UV 9315、UV 9400、およびUV 9425である（これらの全ては、GE Bayer Siliconesから供給されている）。

【0061】

好適な実施態様では、本発明の調製物は、エポキシ樹脂系の複数の混合物を含有する。

【0062】

このような混合物の例は、エポキシド含有化合物について2以上の分子量分布、例えば低分子量（200未満）、平均分子量（約200～10000）および高分子量（約10000）を含有してよい。あるいはまたはさらに、エポキシ樹脂は、異なった化学的性質（例えば脂肪族または芳香族）または官能性（極性または非極性）のエポキシド含有物質の混合物を含んでよい。

【0063】

本発明の調製物のための開始剤は、好適には、一般式（XV）：

$$\{ [M(L)_a]A_b \}_c \quad (XV)$$

で示される化合物から選択される。

【0064】

本発明によれば、式（XV）中のa、bおよびcは整数および数値範囲の両方を表すことができ、さらに非整数を表すこともできる。特に、aは、好適には1～6、特に好適には1～4の範囲での数である。より好適にはa = 1、1.5、2、3または4であり、極めて特に好適には1、1.5または2である。

【0065】

特にbは、好適には1～6、特に好適には1～3の範囲での数である。より好適にはB = 1、2、3または4であり、極めて特に好適には1、2または3である。

【0066】

cは、好適には1（モノマー金属錯体）であるか、または好ましくは1～2000000000（モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマーおよびポリマー配位化合物またはこれらの混合物）の範囲であり、例えば、好ましくは1～20000、特に好ましくは1～1000、非常に好ましくは1～500または1～300である。しかし、より好ましいcは、1～200000000の範囲の数である。

【0067】

c = 1であるとき、これは本発明によれば、モノマー配位化合物が存在することを意味する。cが1～pの範囲内の数であるとき、これは、モノマー配位化合物に加えて、ダイマー、トリマー、オリゴマーおよびポリマー配位化合物（いわゆる配位ポリマー）ならびに異なる鎖長を有するこれらの混合物も存在することを意味する。

【0068】

10

20

30

40

50

同様に好適には、本発明による硬化性調製物であり、少なくとも1つの金属カチオンM、少なくとも1つのリガンドLおよび少なくとも1つのヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF₆⁻)を、弱配位性アニオンとして含む調製物のための式(XV)で示される開始剤は、相当する金属SbF₆塩と適切なリガンド(L)と錯体形成反応によって得られる。

【0069】

本発明の調製物の好ましい態様では、式(XV)で示される開始剤の金属カチオン(M)は、周期律表の第4または第5周期あるいは第2または第3主族の遷移金属の群から選択することができる。特に好ましくは、金属カチオン(M)は、Ag、Fe、Mg、Co、Cu、Al、またはTiを包含する群から選択される。

10

【0070】

本発明のさらなる好ましい実施態様では、リガンド(L)は、少なくとも1つの炭素-炭素二重および/または三重結合を有する化合物、好ましくは、1~30個の炭素原子を含む置換または非置換の分枝または非分枝の環式または非環式のアルケンまたはアルキンである。

【0071】

さらなる好ましい態様では、リガンド(L)は、エーテル、特に環式エーテル、好ましくはクラウンエーテルである。

【0072】

さらなる好ましい態様では、リガンド(L)は、ニトリルの群からの化合物である。この種の化合物は、少なくとも1つのC-N基を含む。

20

【0073】

適する好ましいリガンド(L)は、例えば、プロパン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、イソブレン、ノルボルネン、シクロヘキセン、シクロオクтен、シクロデセン、1,4-シクロヘキサジエン、4-ビニルシクロヘキセン、trans-2-オクテン、スチレン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、ソルビン酸エチル、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロオクタジエン、1,5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、ジシクロペントタジエン、シクロヘプタトリエン、trans,trans,trans-1,5,9-シクロドデカトリエン、trans,trans,cis-1,5,9-シクロドデカトリエン、シクロオクタテトラエン、スクアレン、ジアリルカーボネート、ジアリルエーテル、ジアリルジメチルシラン、ノポール(nopol)、シクロペントタジエン、エチルビニルエーテル、リモネン、1,2-ジヒドロナフタレン、桂皮酸エチルエステル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、スチルベン、オレイン酸メチル、リノール酸メチル、リノレン酸メチル、ジフェニルアセチレン、ジメチルアセチレン、3-ヘキシン、1,8-シクロテトラデカジイン、プロパルギルアルコール、ビニルアセチレン、15-クラウン-5、18-クラウン-6、1-フェニルプロピン、1,8-ノナジイン、18-クラウン-6-テトラカルボン酸から選択される。

30

【0074】

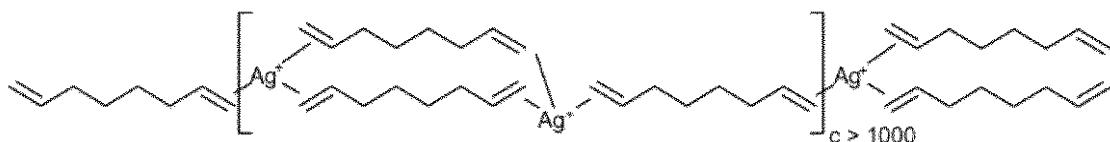
ダイマー、トリマーおよびオリゴマー配位化合物ならびに配位ポリマーの生成のための必要条件は、複数の金属中心を連結することができ、こうしてダイマー、トリマー、オリゴマーおよびポリマー構造の構築を可能にする多官能リガンドLである。これは、モノアルケンおよびモノアルキンならびにクラウンエーテルを用いては不可能であり、もっぱら单核の配位化合物、即ち、唯一の金属中心を有するモノマー錯体が好ましくは得られる(パラメーターaおよびbは可変性であり、cは1である)。環式ジエン、トリエンまたはテトラエン(例えば、1,5-シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、またはシクロオクタテトラエン)の場合、主に单核の金属錯体が好ましくは得られるが、多核のリガンド架橋した構造の生成も可能である。開鎖ジエンをリガンドLとして使用する場合、金属カチオンおよびアニオンに依存して、配位ポリマーの生成が有利になることもある。

40

50

例えば、 AgSbF_6 を1,7-オクタジエンと反応させると、好ましくは $\{\text{[Ag(1,7-オクタジエン)1.5]SbF}_6\}_{c>1000}$ が得られる。これは、例えば、銀中心が、好ましくは1分子および2分子の1,7-オクタジエンによって交互に架橋した1次元の鎖構造($a=1.5$ 、 $b=1$ 、 $c>1000$)を有する以下のような配位ポリマーである：

【化11】



10

【0075】

リガンド 1,5-ヘキサジエンおよび1,9-デカジエンは、同様の構造を生じる。リガンド中の二重結合の数が増加するにつれて、分岐の可能性がより多く生じ、得られる構造は、好ましくはより複雑になり、異なって架橋したオリゴマーおよびポリマー配位化合物の混合物が好ましくは得られる（例えば、リガンドとしてスクアレンの場合の開鎖ヘキサアルケン）。好ましくは、単核化合物に加えて、多核化合物も生成する。

【0076】

調製物の特に好適な実施態様では、式(XV)で示される開始剤は、 $[\text{Ag(シクロヘキセン)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Ag(シクロオクテン)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Ag(シクロドデセン)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Ag(trans-2-オクテン)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Ag(スチレン)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Ag(5-ノルボルネン-2-カルボン酸)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $\{\text{[Ag(1,5-ヘキサジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(1,7-オクタジエン)}_{1-5}]\text{SbF}_6\}_p$ 、 $\{\text{[Ag(1,7-オクタジエン)}_{1-5}]\text{SbF}_6\}_{1000}$ 、 $\{\text{[Ag(1,7-オクタジエン)}_{1-5}]\text{SbF}_6\}_{500}$ 、 $\{\text{[Ag(1,9-デカジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(ソルビン酸エチル)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(1,3-シクロヘキサジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(1,3-シクロオクタジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(1,5-シクロオクタジエン)}_2]\text{SbF}_6$ 、 $\{\text{[Ag(ノルボルナジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(ジシクロペニタジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(シクロヘプタトリエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Cu(1,7-オクタジエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $[\text{Cu(1,5-シクロオクタジエン)}_2]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Cu(15-クラウン-5)}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Fe(15-クラウン-5)}](\text{SbF}_6)_3$ 、 $[\text{Fe(18-クラウン-6)}](\text{SbF}_6)_3$ 、 $[\text{Mg(15-クラウン-5)}](\text{SbF}_6)_2$ 、 $[\text{Co(15-クラウン-5)}](\text{SbF}_6)_2$ 、 $[\text{Ag(1R-(-)-ノポール)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $[\text{Ag(アリルグリシジルエーテル)}_{1-4}]\text{SbF}_6$ 、 $\{\text{[Ag(trans,trans,cis-1,5,9-シクロドデカトリエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(trans,trans,trans-1,5,9-シクロドデカトリエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(シクロオクタテトラエン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $\{\text{[Ag(スクアレン)}_{1-4}]\text{SbF}_6\}_{1-p}$ 、 $[\text{式中、p=200000000}]$ および/またはこれらの任意の混合物から選択される。

20

30

40

【0077】

本発明の調製物のための開始剤はまた、好ましくは、一般式(XVI)：



[式中、Iはジアリールヨードニウム塩およびAは本発明による弱配位性アニオンである]

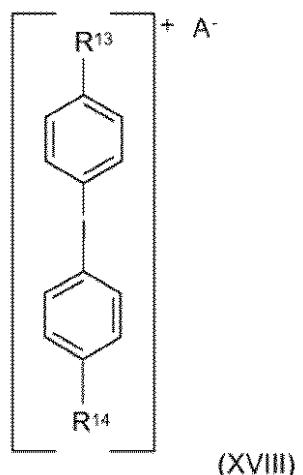
で示される化合物から選択される。

【0078】

式(XVI)で示される特に好適な本発明の開始剤は、式(XVII)：

50

【化 1 2】



[式中、R¹～R³およびR¹～R⁴は互いに独立して、水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、C₁、Br、OC_iH_{2i+1}、OCH₂C_iH_{2i+1}、OCH₂CH(OH)C_iH_{2i+1}、OCH₂CO₂C_iH_{2i+1}、OCH(C₃H₇)CO₂C_iH_{2i+1}からなる群から選択され、iは0および18の間の整数である]

で示される化合物である。

【 0 0 7 9 】

本発明の調製物のための開始剤はまた、好適には、一般式（XVII）：

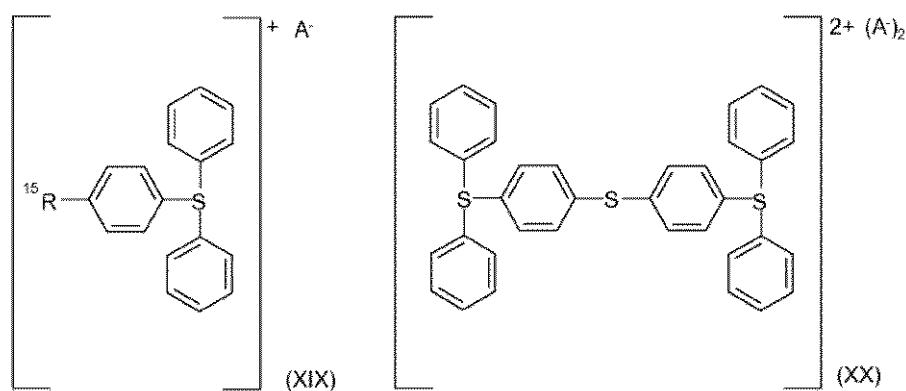
S A (X V I I)

[式中、Sはトリアリールスルホニウム塩を表し、およびAは弱配位性アニオンである]で示される化合物から選択される。

【 0 0 8 0 】

式 ($X \vee I \ I$) に従う特に好適な開始剤は、式 ($X \ I \ X$) および / または式 ($X \ X$) :

【化 1 3】



[式中、R¹⁻⁵は、水素、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t e r t -ブチル、硫化フェニル(PhS)およびフェノキシ(PhO)からなる群から選択される。]

またはこれらの混合物で示される化合物から選択される。

[0 0 8 1]

式(XVI)および式(XVII)で示される本発明による開始剤はカチオン性開始剤として、Jank e等からの米国特許第5726216号および同第5877229号に記載されている。市販されているジアリールヨードニウム塩およびトリアリールスルホニアウム塩の例は、General Electric Corporationによってアリールフルオロアンチモン酸塩生成物479-2092として販売されている。

【0082】

硬化性調製物のさらなる好適な実施態様では、開始剤および/または難燃剤の弱配位性アニオンAは、ヘキサフルオロアンチモン酸塩(SbF₆⁻)である。

【0083】

好適には、開始剤の画分は、調製物の全重量を基準としてそれぞれ、0.01~10重量%、好ましくは0.5~3重量%、特に好ましくは1~2重量%であり、難燃剤の画分は、0.01~50重量%、好適には0.5~30重量%、特に好適には2~21重量%、とりわけ20重量%または10重量%です。

【0084】

種々の本発明の開始剤の任意の混合物および/または種々の本発明の難燃剤の任意の混合物は、本発明による調製物中で用いることもできる。 10

【0085】

本発明では、調製物は同様に、好適には、記載の成分に加えて、充填剤、安定剤、硬化促進剤、抗酸化剤、増粘剤、触媒、反応性希釈剤、可塑剤、さらなる難燃添加剤、衝撃添加剤、例えばエラストマー、熱可塑性プラスチック、コア-シェル粒子、ナノ粒子、ブラックコポリマーおよび/またはナノチューブの群から選択される少なくとも1つの成分を含んでなる。

【0086】

例えば、可塑剤として適するのは、好ましくはエステル、例えば、アビエチン酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、安息香酸エステル、酪酸エステル、酢酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル；約8~約44個の炭素原子を含む高級脂肪酸のエステル、例えば、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチルまたはオレイン酸ブチル、OH基保持またはエポキシ化脂肪酸のエステル、脂肪酸エステル、および脂肪、グリコール酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル(1~12個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖アルコールのエステル)、例えば、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、またはフタル酸ブチルベンジル、プロピオン酸エステル、セバシン酸エステル、スルホン酸エステル、チオ酪酸エステル、トリメリト酸エステル、クエン酸エステル、およびニトロセルロースおよびポリ酢酸ビニルに基づくエステル、ならびにこれらの2つまたはそれ以上の混合物である。2官能脂肪族ジカルボン酸の非対称エステル、例えば、アジピン酸モノオクチルエステルと2-エチルヘキサノールとのエステル化生成物(Edenol DOA、Henkel Co.、Duesseldorf)が特に適している。 20

【0087】

1官能の直鎖または分枝状C₄~C₁₆アルコールの純粋または混合エーテルあるいはこのようなアルコールの2つ以上の異なるエーテルの混合物、例えばジオクチルエーテル(Cetiol OEとして入手可能、Henkel、Duesseldorf)もまた可塑剤として適している。 30

【0088】

さらに好ましい態様では、末端キャップしたポリエチレンギリコール、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンギリコールのジ-C₁~C₄アルキルエーテル、特に、ジエチレンギリコールまたはジプロピレンギリコールのジメチルまたはジエチルエーテル、ならびにこれらの2つ以上の混合物を可塑剤として使用する。 40

【0089】

本発明の調製物は、約80重量%までの充填剤を含有することができる。無機充填剤が充填剤として適しており、これらは、例えば、天然または合成物質であり、例えば、石英、窒化物(例えば窒化ケイ素)、例えばCe、Sb、Sn、Zr、Sr、BaおよびAlに基づくガラス、コロイド状二酸化ケイ素、長石、ホウケイ酸塩ガラス、カオリナイト、タルク、二酸化チタン、および亜鉛ガラス、ならびに、ミクロンサイズ以下の二酸化ケイ素粒子[例えば、焼成二酸化ケイ素、例えば、「Aerosil」、「OX 50」、「130」、「150」および「200」系列の二酸化ケイ素(Degussaから市販)、な 50

らびに「Cab-O-Sil M5」(Cabot Corp. から市販)】、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ゼオライト、ベントナイト、粉碎鉱物物質、炭酸カルシウム、石英粉末、無水ケイ酸、シリコン水和物またはカーボンブラック、炭酸マグネシウム、焼成粘土、粘土、酸化鉄、酸化亜鉛、二酸化チタン、セルロース、木粉、マイカ、もみ殻、グラファイト、微細アルミニウム粉末またはフリント粉末、ガラス球、ガラス粉末、ガラス繊維およびチョップトガラス繊維、ならびに当業者に既知の他の無機充填剤、ならびに有機充填剤、特にチョップト繊維または中空プラスチック球、ならびにレオロジー特性に正の影響を与える機能的充填剤、例えば高分散ケイ酸、特に、 $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは約 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ の低BET表面積を有するものなどである。ある場合には、調製物にチキソトロピーを与える充填剤、例えばPVCなどの膨潤性プラスチックを添加することができる。
10

【0090】

適する樹脂添加剤は、全ての天然および合成の樹脂、例えば、コロフォニー誘導体（例えば、不均化、水素化、またはエステル化によって得られる誘導体）、クマロン-インデン樹脂およびポリテルペン樹脂、脂肪族または芳香族の炭化水素樹脂(C-5、C-9、(C-5)₂樹脂)、混合C-5/C-9樹脂、上記した種類の水素化および部分的水素化したもの、スチレンまたは-メチルスチレンならびにテルペン-フェノール樹脂およびUllmanns Enzyklopädie der technischen Chemie(化学工学の百科事典)[第4版、第12巻、第525~555頁、Weinheim]に記載されている樹脂などである。
20

【0091】

適當な溶媒は、水、ケトン、低級アルコール、低級カルボン酸、エーテルおよびエステルであり、例えば、(メタ)アクリル酸(エステル)、アセトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、n-メチルピロリドン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ジアセトンアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ポリエチレングリコール、ギ酸、酢酸またはプロピオン酸、THF、ジオキサン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、1,2-エチレンカーボネート、1,2-プロピレンカーボネートまたは1,3-プロピレンカーボネート、および芳香族炭化水素、例えばトルエンおよびキシレンなどである。
30

【0092】

接着促進剤および/または反応性希釈剤として好ましい-シランは、-メタクリルシラン、-カルバメートシランおよび-アルコキシシランからなる群から有利に選択することができる。
40

【0093】

適當な例は、(メタクリルオキシメチル)メチルジエトキシシランおよびメタクリルオキシメチルトリエトキシシラン、N-(トリエトキシシリルメチル)-O-メチルカルバメート、およびN-(メチルジエトキシシリルメチル)-O-メチルカルバメートである。

【0094】

ラジカル(共)重合した(コ)ポリマーに加えて、通常の有機および無機増粘剤、例えばヒドロキシメチルセルロースまたはベントナイト等を増粘剤として用いることができる
50

。

【0095】

架橋を促進するための適する触媒は、特に、モルホリン、N-メチルモルホリン、1,3-ジアザビシクロ[5.4.6]ウンデセン-7(DBU)である。さらなる適する触媒は、有機または無機の重金属化合物に基づく触媒であり、例えば、ナフテン酸コバルト、ジブチルスズジラウレート、スズメルカプチド、2塩化スズ、ジルコニウムテトラオクトエート、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズ、アンチモンジオクトエート、鉛ジオクトエート、金属アセチルアセトネット、特に、鉄アセチルアセトネットである。シラノール縮合の促進のために知られている全ての触媒を考慮してよい。これらは、例えば、有機スズ、有機チタン、有機ジルコニウム、または有機アルミニウム化合物である。このような化合物の例は、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、スズオクトエート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、テトラブチルジルコネート、テトラキス(アセチルアセトネット)ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス(アセチルアセトネット)ジルコニウム、トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウムである。ジブチルスズアルキルエステル、例えば、ジブチルスズアルキルマレエートまたはジブチルスズラウレートが特に適しており、特に、ジブチルスズビスエチルマレエート、ジブチルスズビスブチルマレエート、ジブチルスズビスオクチルマレエート、ジブチルスズビスオレイルマレエート、ジブチルスズビスマセチルアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズビストリエトキシリケート、およびこれらの触媒作用のある誘導体が適している。上記した触媒は、単独で、あるいはこれら触媒の2つまたはそれ以上の混合物として使用することができる。

10

20

30

40

50

【0096】

本発明の調製物は、全組成物中に、5重量%までのそのような触媒を含有することができる。

【0097】

さらに、本発明の調製物は、全組成物中に、約7重量%まで、特に約3～約5重量%の酸化防止剤を含有することができる。

【0098】

添加剤として本発明において使用しうる安定剤または酸化防止剤の中に含まれるのは、高分子量(M_w)の立体障害フェノール、多官能フェノール、ならびに、イオウ含有およびリン含有フェノールである。添加剤として本発明において使用しうるフェノールは、例えば、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン；ペンタエリトリトールテトラキス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；n-オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)；4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)；2,6-ジ-tert-ブチルフェノール；2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール；4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)；4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)；2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール；6-(4-ヒドロキシフェノキシ)-2,4-ビス(n-オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン；テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン；1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-4-tert-ブチルフェニル)ブタン；ジ-n-オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート；2-(n-オクチルチオ)エチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート；およびソルビトールヘキサ[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]である。

【0099】

適当な光安定剤は、例えば、Thinuvin（登録商標）（製造元：Ciba Geigy）の名称のもとで市販されている光安定剤である。

【0100】

通常はUV吸収剤および光安定剤を示す適当な安定剤は、同様に含有させることができ、好ましくは、オキサニリド、トリアジンおよびベンゾトリアゾール（後者は、Ciba Specialty ChemicalsのThinuvin（登録商標）ブランドとして入手することができる）およびベンゾフェノンまたはこれらの組合せの群から選択することができる。UV光を吸収しない光安定剤を添加するのが有利であることもある。

【0101】

本発明の調製物中に含有させることができる適する好ましいUV吸収剤および光安定剤の選択は、次の通りである：2-ヒドロキシベンゾフェノン、例えば、4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、4,2',4'-トリヒドロキシ、および2'-ヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ誘導体；置換および未置換の安息香酸のエステル、例えば、サリチル酸4-tert-ブチルフェニル、サリチル酸フェニル、サリチル酸オクチルフェニル、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス（4-tert-ブチルベンゾイル）レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4,6-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート。

【0102】

本発明の調製物は、全組成物中に、約2重量%まで、好ましくは約1重量%の上記のUV安定剤を含有することができる。

【0103】

本発明による調製物は、衝撃添加剤（衝撃改良剤）をさらに含有することができる。

【0104】

適当な衝撃添加剤は、例えば、末端官能化したかまたは末端官能化していない熱可塑性プラスチック、例えば、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン（例えば、SolvayのRadelおよびUdelまたはBASFからのUltron）、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルイミド、ポリエチレン、ナイロン、ポリアミドイミド、ポリアリールエーテル、ポリエステル、ポリアリレートである。

【0105】

衝撃改良剤として同じように機能する適当なエラストマーは、例えば、EPDMまたはEPMゴム、ポリイソブチレン、ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニル、ジエンの水素化ブロックコポリマー（例えば、水素化SBR、cSBR、SBS、SISまたはIR；このようなポリマーは、例えば、SEPSおよびSEBSとして知られている）、スチレン、ブタジエンおよびエチレン、あるいはスチレン、ブチレン、エチレン、ブタジエン、ブチルゴムのコポリマー、ネオプレンゴムおよびポリシロキサンである。

【0106】

また、約5000~2000000、好ましくは10000~100000の分子量を有するポリマー、例えば、好ましくはアクリレートおよびメタクリレートのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/メタクリル酸のコポリマー、ポリ（メタクリル酸アルキル）、ポリ（アクリル酸アルキル）；セルロースエステルおよびエーテル、例えば、酢酸セルロース、アセト酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース；ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、環化ゴム、ポリエーテル、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン；ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、塩素化ポリオレフィン、ポリ塩化ビ

10

20

30

40

50

ニル、塩化ビニル／塩化ビニリデンのコポリマー、塩化ビニリデンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチルおよび酢酸ビニルとのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、エチレン／酢酸ビニル、ポリマー、例えばポリカプロラクタムおよびポリ(ヘキサメチレンアジパミド)等、ポリエステル、例えばポリ(エチレングリコールテレフタレート)およびポリ(ヘキサメチレングリコールスクシネット)等を、衝撃添加剤として使用することもできる。

【0107】

耐衝撃性改良剤として同じように使用することができる適するナノ粒子は、特に、二酸化ケイ素(例えば、NanoresinsのNanopox)、酸化アルミニウム、酸化ジルコニアムおよび硫酸バリウムに基づくナノ粒子である。これらは、好ましくは50nm未満の粒子サイズを有する。二酸化ケイ素に基づく適するナノ粒子の例は、焼成二酸化ケイ素であり、これは、商標名Aerosil R VP8200、VP721、またはR972(Degussa)あるいは商標名Cab-O-Sil R TS 610、CT 1110F、またはCT 1110G(Cabot)のもとで市販されている。修飾または未修飾の表面を有する「複数壁」および「単一壁」のナノ粒子も同じように使用することができる。分散体の形態のナノ、例えば商品名High Link(登録商標)OG 103-31(Clariant Hoechst)である分散体も考慮してよい。

10

【0108】

適するコア-シェル粒子、例えば架橋したシリカコアおよび官能化したシェルを有するコア-シェル粒子(例えば、WackerのGenioperl、NanoresinsのAlbidur)、または、例えばゴムコアを有するコア-シェル粒子(例えば、Zeon、Kaneka)、ならびに、適する高官能化したポリマー、例えば、ポリオール、樹枝状ポリマー(例えば、PerstorpのBoltorn)、およびポリエステルを、同じように使用することができる。

20

【0109】

本発明の調製物は、全組成物中に、90重量%まで、好ましくは80重量%まで、特に好ましくは50重量%までの衝撃添加剤を含有することができる。

【0110】

さらに、本発明の調製物は、早過ぎる重合を防止することを目的とする熱抑制剤をさらに含有することができる

30

【0111】

適当な抑制剤は、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、p-メトキシフェノール、-ナフトールまたは立体障害フェノール、例えば2,6-ジ(tert-ブチル)-p-クレゾールである。

【0112】

適する分散剤は、極性基を保持する高分子量の水溶性有機化合物であり、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、ポリビニルピロリドン、またはセルロースエーテルである。

【0113】

適する乳化剤は、非イオン性乳化剤であってよく、場合によっては、イオン性乳化剤を使用することもできる。

40

【0114】

さらに、本発明の開始剤によって開始される重合を助けるために、本発明の調製物中に先行技術から既知の他の開始剤を組み込むこともできる。

【0115】

即ち、例えば、有機アゾ化合物、有機過酸化物、C-C開裂開始剤、例えばベンゾピナコールシリルエーテル、ヒドロキシイミド、例えばN-ヒドロキシタルイミドまたはN-ヒドロキシスクシンイミドから選択される熱的に活性化しうる開始剤を添加することができる。開始剤として適する熱的に活性化しうるペルオキソ化合物の中に含まれるのは、種々の過酸化化合物の代表例、例えば、過酸化ジスクシノイル、ペルオキソジ硫酸カリウム、過酸化シクロヘキシルスルホニルアセチル、過酸化ジベンゾイル、過酸化シクロヘキ

50

サノン、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、ペルオキシジカーボネート、過ケタール、ペルオキシカルボン酸およびそのエステル、過酸化ケトン、および/またはヒドロペルオキシドである。過酸化ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)、過酸化ジデカノイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ジベンゾイル、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジアセチルペルオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルペルオキシオキサレートが特に好ましく、ピバル酸、ネオデカン酸または2-エチルヘキサン酸と、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-アミルヒドロペルオキシド、クミルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロペルオキシヘキサン、1,3-ジ(2-ヒドロキシペルオキシソプロピル)ベンゼンの間の反応生成物からなるペルオキシカルボン酸エステルは特に好適である。

10

【0116】

上記の熱的に活性化しうる開始剤の2以上の系も考慮することもできる。

【0117】

さらなる態様において、開始剤を、本発明の調製物において他の開始剤と使用することができる。これらは、例えば、当業者に既知の光開始剤であることができる。

【0118】

適する好ましい光開始剤は、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アセトナフトキノン、メチルエチルケトン、バレオフェノン、ヘキサノフェノン、-フェニルブチロフェノン、p-モルホリノプロピオフェノン、ジベンゾスベロン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-モルホリノデオキシベンゾイン、p-ジアセチルベンゼン、4-アミノベンゾフェノン、4'-メトキシアセトフェノン、-メチルアントラキノン、tert-ブチルアントラキノン、アントラキノンカルボン酸エステル、ベンズアルデヒド、-テトラロン、9-アセチルフェナントレン、2-アセチルフェナントレン、10-チオキサンテノン、3-アセチルフェナントレン、3-アセチルインドール、9-フルオレノン、1-インダノン、1,3,4-トリアセチルベンゼン、チオキサンテン-9-オン、キサンテン-9-オン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジ-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロルチオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、クロロキサンテノン、ベンゾインテトラヒドロピラニルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、7-H-ベンゾインメチルエーテル、ベンゾ[de]アントラセン-7-オン、1-ナフトアルデヒド、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、ミヒラー(Michler)ケトン、1-アセトナフトン、2-アセトナフトン、1-ベンゾイルシクロヘキサン-1-オール、2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロルアセトフェノン、1-ヒドロキシアセトフェノン、アセトフェノンジメチルケタール、o-メトキシベンゾフェノン、トリフェニルホスフィン、トリ-o-トリルホスフィン、ベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、アントラキノン、例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、および2,3-ブタンジオン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(BASF AGのLucirin R TPO)、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチル(BASF AGのLucirin R TP O L)、ビス-(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド(Ciba Specialty ChemicalsのIrgacure R 819)、ベンゾフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、フェニルグリオキシリ酸、およびこれらの

20

30

40

50

誘導体、またはこれら光開始剤の混合物である。

【0119】

スズオクトエート、亜鉛オクトエート、ジブチルスズラウレート、またはジアザ[2.2.2]ビシクロオクタンは、本発明の調製物において熱的後硬化のための促進剤として好適に使用することができる。

【0120】

本発明の調製物の他の好ましい態様において、開始剤に加えて、熱的に活性化しうる開始剤と光化学開始剤の組合せを、本発明の調製物にさらに使用する。これは、利用範囲が最適化された開始剤を使用することができるという利点を有する。

【0121】

少なくとも1つの本発明の開始剤、少なくとも1つの本発明の難燃剤および少なくとも1つの本発明のエポキシ樹脂系を含有する本発明の調製物は、好ましくは、熱による硬化性ではない。

【0122】

本発明の開始剤の化学構造のため、調製物の非熱硬化性は本質的にカチオン重合である。

【0123】

本発明において、「非熱的」とは、目的とされ積極的に供給される熱エネルギーによつてもたらされる熱的開始を含まない、放射開始硬化であると解される。非熱硬化では、熱エネルギーは、放射開始硬化から生じることができる。

【0124】

非熱硬化は、本発明の開始剤のため、大部分はカチオン機構により生じる。

【0125】

本発明の調製物は好ましくは、少なくとも1mm、有利には少なくとも780nm、好ましくは少なくとも1nm、非常に好ましくは少なくとも10pmの波長を有する放射線によって硬化される。

【0126】

本発明の調製物は、好ましくは、X線、ガンマ線、電子ビーム、UV線、および／またはマイクロ波放射線から選択される放射によって硬化させることができる。

【0127】

放射源に特別の制限は存在しない。

【0128】

UV線用の供給源は、水銀ランプ、ハロゲンランプであるが、レーザー源からの単色放射も使用することができる。

【0129】

UV線を用いて硬化を行う場合、UV架橋は、短波長紫外線照射を200～450nmの波長領域で用いることによって、特に、高圧または中圧水銀ランプを80～240W/cmの出力で用いて、好ましく実施する。

【0130】

電子ビーム放射線用の供給源の例として、市販のタンゲステンフィラメントによって生成する熱電子を利用する系、高電圧パルスを金属に通すことによって電子ビームを生成する冷陰極法、ならびに、イオン化ガス分子の衝突によって生成する二次電子および金属電極を用いる二次電子法を使用することができる。Co⁶⁰などの核分裂物質を、-線、-線および-線の供給源として使用することができる。-線のためには、加速電子と陽極との衝突をもたらす真空管を使用することができる。放射を、個々に、あるいは、2つまたはそれ以上の放射型を組合せて使用することができる。後者の場合、2つまたはそれ以上の放射型を、同時に、または特定の時間間隔で使用することができる。

【0131】

特に電子ビーム放射による放射線硬化は好適には、15～50で、5秒間～12時間、好ましくは8秒間～4時間、非常に好ましくは10秒間～1時間実施する。試料は、

10

20

30

40

50

反応の得られる熱によってより高い温度に過熱することができる。

【0132】

好ましい態様において、本発明の調製物を硬化するために使用する放射は、イオン化放射、好ましくは、X線放射および／または電子ビーム放射である。

【0133】

他の好ましい態様において、本発明の調製物をカチオン重合によって硬化し、重合は好ましくは電子ビーム放射によって開始される。

【0134】

電子ビームによる硬化または重合は、放射線が、選択した放射エネルギーに応じて、硬化させる物質をほぼ完全に貫通し、それによって、均質かつ完全な硬化をより良好に達成することができるという利点を有する。さらに、カチオン開始剤の存在下で、重合のための複数のカチオンを高エネルギー放射によって放出する。

10

【0135】

さらに、3eV～25MeV、特に6eV～20MeV、好ましくは1keV～15MeV、特に好適には1keV～10MeVで硬化させることができる硬化性調製物は好適である。

【0136】

好ましい態様において、本発明の調製物は、1～1000kGy、好ましくは1～300kGy、特に好ましくは10～200kGyの自由に選択される照射単位を用いて硬化させる。

20

【0137】

調製物は、特に、それぞれ33kGyの4工程において132kGyで硬化させることができる。

【0138】

本発明の好ましい態様において、熱硬化および／または非熱硬化の組合せを行うこともできる

【0139】

従って、非熱硬化工程をまず行い、次いで熱硬化工程行うことができる。

【0140】

熱硬化および非熱硬化を、酸素または空気を存在させずに行うこと意図する場合には、硬化は不活性ガス下で行うこともできる。

30

【0141】

原則的に、適当な不活性ガスは、化学物質を不活性状態に維持する任意のガスである（不活性ガス）。この点で、N₂、CO₂、またはArなどのガスが好ましいと考えられる。しかし、CO₂およびN₂などの経済的なガスが好ましい。CO₂は、容器の底に集まり、従って取扱いが容易であるという利点を有する。適当な不活性ガスは、非毒性かつ不燃性である。

【0142】

本発明のさらなる主題は、接着剤、複合材料、封止用化合物、材料としての、および／または表面被覆のための、本発明の調製物の上記の使用に関する。

40

【0143】

好ましい態様において、本発明のこの種の調製物を、被覆化合物として表面に適用し、次いで硬化させることができる。具体的に、適する基材は、好ましくは、木材、ボール紙、繊維製品、皮革、不織繊維、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン樹脂など）である。また、基材は、シート、フィルムまたは3次元成形物品であってもよい。

【0144】

基材に調製物（この場合、被覆化合物として）を適用するための方法として、様々な適用方法、例えば射出、流し塗り、コーティング、ペインティング、注型、浸漬、含浸、滴

50

下、ロール塗り、散布被覆または浸漬被覆等である。

【0145】

これに関して、被覆する基材を固定してよく、その場合、塗布設備または装置を動かす。しかしながら、被覆する基材を動かすこともでき、塗布装置を基材に対して固定するか、または適当な様式で動かす。

【0146】

本発明の他の主題は、以下の工程：

- a . 硬化性組成物を提供する工程、
- b . 前記調製物に、前記調製物を硬化するのに十分な放射線を照射する工程
含む、本発明の調製物を硬化するための上記の方法であり、硬化生成物は、本発明の調製物の非熱的硬化によって、好適には上記の方法によって得られる。

10

【0147】

本発明の好適な実施態様では、記載の硬化生成物は、被覆物、フィルム、材料、複合材料、接着剤および／または封止化合物である。

【0148】

以下の実施例により本発明を説明するが、本発明を決して限定しない。

【実施例】

【0149】

実施例1：銀アルケン錯体および SbF_6^- とのさらなる錯体の合成

銀アルケン錯体のための出発物質として、市販品されている $AgSbF_6$ (Aldrich, 98 % または Chempur, 95 + %) を選択した。錯体の合成は、文献に記載の方法により行った (H . W . Q i n n , R . L . V a n G i l d e r , C a n . J . C h e m . 1970, 48, 2435 ; A . A l b i n a t i , S . V . M e i l l e , G . C a r t u r a n , J . O r g a n o m e t . C h e m . 1979, 182, 269 ; H . M a s u d a , M . M u n a k a t a , S . K i t a g a w a , J . O r g a n o m e t . C h e m . 1990, 391, 131 ; A . J . C a n t y , R . C o l t o n , I n o r g . C h i m . A c t a 1994, 220, 99) 。 $AgSbF_6$ をトルエンまたは THF に溶解し、過剰のアルケン (好ましくはアルケンの 4 当量) と処理した。 { [Ag (アルケン)_a] SbF_6 }_c アルケン錯体は、難溶性であり、反応混合物から沈殿し、濾過によって単離することができる。次いで、該物質を高真空中で乾燥した。

20

【0150】

他の金属およびリガンドのために、まず金属塩化物を、適する溶媒 (例えばメタノールなど) 中で $AgSbF_6$ と処理し、沈殿した $AgCl$ を濾過によって分離し、得られる金属ヘキサフルオロアンチモン酸塩の溶液を、適切なリガンドと処理する。次いで、溶媒を除去し、化合物を高真空中で乾燥した。

30

【0151】

実施例2：本発明の難燃添加剤の合成

実施例2a：イオン交換による相当するハライドからのホスホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の通常の合成

40

アリールトリフェニルホスホニウムクロリド 35 g (103 mmol) (C A S 18489 - 23 - 4) を水 88 ml 溶解し、 $Ksbf_6$ 34 g (124 mmol) (C A S 16893 - 92 - 8) を水 75 ml に溶解した。 $Ksbf_6$ 溶液を 15 分間にわたってホスホニウム塩溶液に強攪拌しながら添加するとすぐに、ホスホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩 (V) が沈殿した。懸濁液をさらに 3 時間室温で攪拌し、次いで、沈殿固体物をろ過によって分離した。該固体物を水 70 ml で 3 回洗浄し、次いで 70 ml デキチルエーテルで洗浄した。無色固体物を真空下 50 °C で乾燥させた。収率： 50 g (93 mmol, 90 %) 。

【0152】

実施例2b：相当する塩化物からの難燃添加剤 (VII) の合成

50

(メトキシカルボニルメチル)トリフェニルホスホニウムクロリド 5.0 g (135 mmol) を水 130 ml に溶解し、KSBF₆ 4.45 g (162 mmol) (CAS 16893-92-8) を水 180 ml に溶解した。KSBF₆ 溶液を 15 分間にわたって塩化ホスホニウム溶液に添加するとすぐに、無色沈殿物として生成物が沈殿した。攪拌をさらに 3 時間継続し、ホスホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩をろ過によって分離し、水 100 ml で 3 回洗浄し、次いで 100 ml ジエチルエーテルで洗浄した。次いで、該生成物を真空下 50 °C で乾燥させた。収率：71.3 g (125 mmol, 92%)。

M.pt.: 113

¹H NMR (DMSO-d₆): 3.60 (s, 3H), 5.34 (d, 2H), 7.76-7.93 (m, 15H) 10

³¹P NMR (DMSO-d₆): 21.6 (s)

【0153】

実施例 2c : 難燃添加剤 (X) の合成

a) 塩化ジホスホニウムの合成

1,2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタン 3.0 g (75 mmol) およびクロロアセトン 27.9 g (302 mmol) を DMF 200 ml に溶解し、反応混合物を 16 時間 120 °C で攪拌した。室温に冷却後、得られる懸濁液を 200 ml ジエチルエーテル中に注ぎ、さらに 2 時間攪拌した。該無色沈殿物をろ過によって分離し、ジエチルエーテル 100 ml で洗浄した。次いで、塩化ジホスホニウムを真空下 50 °C で乾燥させた。収率：4.0 g (69 mmol, 92%)。

¹H NMR (D₂O): 2.27 (s, 6H), 3.26 (d, 4H), 4.79 (d, 4H), 7.67-7.90 (m, 20H) 20

¹H NMR (DMSO-d₆): 2.30 (br, 6H), 3.60 (br, 4H), 5.45 (br, 4H), 7.53-7.95 (m, 20H)

³¹P NMR (DMSO-d₆): 25.5 (s)

【0154】

b) ジホスホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の合成

塩化ジホスホニウム 18.2 g (31 mmol) を水 560 ml 溶解し、KSBF₆ 15.9 g (58 mmol) を水 55 ml に溶解した。ヘキサフルオロアンチモン酸塩の溶液を 15 分間にわたって塩化ジホスホニウムの溶液に添加するとすぐに、無色沈殿が沈殿した。攪拌をさらに 3 時間室温で継続し、次いで、該生成物をろ過によって分離した。該生成物を水 100 ml で 2 回洗浄し、次いでジエチルエーテル 100 ml で洗浄し、50 °C にて真空下で乾燥させた。収率：2.5 g (25 mmol, 81%)。

M.pt.: 196 ~ 202

¹H NMR (DMSO-d₆): 2.29 (s, 6H), 3.38 (d, 4H), 5.13 (d, 4H), 7.70-7.88 (m, 20H) 30

³¹P NMR (DMSO-d₆): 25.4 (s)

【0155】

実施例 2d : 難燃添加剤 (XI) の合成

a) 塩化テトラホスホニウムの合成

1,2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタン 1.0 g (25 mmol) を DMF 110 ml に溶解し、70 °C に加熱した。該溶液に、DMF 110 ml 中の *m*-ジクロロ-p-キシレン 17.5 g (100 mmol) の溶液を 15 分間にわたって添加した。次いで、該温度を 120 °C に上昇し、攪拌を該温度でさらに 2 時間継続した。沈殿した無色沈殿を、ろ過し、DMF 25 ml で 3 回洗浄した。該固体物を DMF 100 ml 中で、次いでジエチルエーテル 100 ml で洗浄し、50 °C にて真空下で乾燥させた。該固体物を DMF 100 ml に取り出し、DMF 40 ml トリフェニルホスフィン 26.2 g (100 mmol) の溶液を添加した。該反応混合物を 16 時間 140 °C で攪拌した。室温に冷却後、まず、該混合物をデカントし、次いで遠心分離し、該生成物を DMF 40 ml で 3 回洗浄し、次いでジエチルエーテル 25 ml で 2 回洗浄した。次いで、該生成物を真空下 50 °C で乾燥させた。収率：2.8 g (22 mmol, 88%)。

10

20

30

40

50

¹H NMR (D₂O): 3.04 (br, 4H), 4.45 (br, 4H), 4.64 (d, 4H) 6.54 (m, 8H), 7.45-7.83 (m, 50H)

³¹P NMR (D₂O): 23.4 (m), 29.1 (m)

【 0 1 5 6 】

b) テトラホスホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の合成

塩化テトラホスホニウム 10 g (8 mmol) を水 400 ml に溶解し、K S b F 6 溶液 17 g (62 mmol) を水 60 ml に溶解した。該 K S b F 6 溶液を 15 分間にわたって塩化ホスホニウム溶液に添加するとすぐに、生成物が無色沈殿物として沈殿した。攪拌をさらに 2 時間継続し、該生成物をろ過によって分離し、水 100 ml で 2 回洗浄し、ジエチルエーテル 50 ml で一回洗浄した。次いで、該生成物を真空下 50 °C で乾燥させた。収率：14.2 g (7 mmol, 87 %)。

M.pt.: 279-288 (分解)

¹H NMR (DMSO-d₆): 3.15 (br, 4H), 4.73 (br, 4H), 5.03 (d, 4H), 6.58 (m, 8H), 7.56-7.92 (m, 50H)

³¹P NMR (DMSO-d₆): 24.2 (m), 29.7 (m)

【 0 1 5 7 】

実施例 2 d : 難燃添加剤 (XII) の合成

a) 塩化ポリホスホニウムの合成

1,2-ビス-(ジフェニルホスフィノ)エタン 24.8 g (62 mmol) を DMF 130 ml に溶解し、90 °C に加熱した。DMF 110 ml 中の , -ジクロロ-p-キシレン 10.9 g (62 mmol) の溶液を 15 分間にわたって滴下した。該反応混合物を 120 °C に加熱し、さらに 2 時間該温度で攪拌した。反応混合物を 120 °C に加熱し、さらに 3 時間該温度で攪拌するとすぐに、無色沈殿が沈殿した。これを、ろ過し、次いで、DMF 60 ml、ジエチルエーテル 60 ml で洗浄した。次いで、該物質を真空下で 50 °C で乾燥させた。粗製生成物の収率：36.2 g (DMF を未だ含む)。

¹H NMR (D₂O): 2.90 (br, 4H), 4.32 (br, 4H), 6.36 (m, br, 4H), 7.44-7.89 (m, br, 20H)

³¹P NMR (D₂O): 29.2 (s)

【 0 1 5 8 】

b) ポリホスホニウムヘキサフルオロアンチモン酸塩の合成

塩化ポリホスホニウム 30 g を水 300 ml に溶解し、Na S b F₆ 35 g (135 mmol) を水 500 ml に溶解した。該 Na S b F₆ 溶液を 15 分間にわたって塩化ポリホスホニウム溶液に添加すると、すぐに、生成物が無色沈殿物として沈殿した。該混合物をさらに 16 時間 50 °C で攪拌し、次いでろ過した。該沈殿物を水 250 ml およびジエチルエーテル 250 ml で洗浄し、真空下 50 °C で乾燥させた。収率：39 g (77 %)。

M.pt.: 255 ~ 268 (分解)

¹H NMR (DMSO-d₆): 2.99 (br, 4H), 4.53 (br, 4H), 6.32 (m, br, 4H), 7.34 ~ 7.86 (m, br, 20H)

³¹P NMR (DMSO-d₆): 29.8 (s)

【 0 1 5 9 】

実施例 3 : 本発明による硬化性調製物の合成および放射線硬化

a) 本発明による硬化性調製物の調製のための通常の手順

本発明によるエポキシ樹脂系の混合物 (40 重量 % ~ 95 重量 %)、本発明による難燃剤 (0.01 重量 % ~ 50 重量 %) および本発明による開始剤 (0.1 重量 % ~ 10 重量 %) および任意のさらなる添加剤を 1 ~ 100 分内に攪拌しながら、必要に応じてわずかに加熱しながら、均質化した。

【 0 1 6 0 】

b) 異なった調製物の試料合成

エポキシ樹脂 (Dow Chemical Co. からの Novolak DEN 4

10

20

30

40

50

31、100重量部)および式V~XIIによる検討中下でのホスホニウム塩のヘキサフルオロアンチモン酸塩(難燃添加剤、10または20重量部)を組み合わせ、1~2分間50で攪拌しながらブレンドした。次いで、光開始剤{[Ag(1,7-オクタジエン)_{1.5}]SbF₆}p(2重量部)を50で添加し、該調製物を攪拌しながら均質化した。

【0161】

c) 放射線硬化

寸法7×3.5×3cm(長さ×幅×高さ)を有する調製物を、小さなアルミニウムボウルに移し、真空乾燥オーブン中で60にて15mbarの圧力下、脱気した。試料を、電子ビーム放射線によって200kW Rhodotron加速器により10MeVの電子ビームエネルギーで硬化した。132kGyの全放射線量を33kGy工程により供給した。

10

【0162】

実施例4: UL94-VB試験による燃焼挙動試験

電子ビーム硬化樹脂プラーカ(3mm試料厚み)を脱型し、裁断し、難燃特性について、UL94垂直燃焼試験を用いてHVUL2燃焼試験室(Atlas Company)中で試験した。5つの独立した測定を各材料について実施した。燃焼試験の結果を表1~5に示す。ホスホニウム塩添加剤を用いないプラーカの比較データを表1に示す。

20

【0163】

【表1】

表1. 難燃添加剤を有さない電子線硬化試料でのUL94-VB試験(DEN43
1: {[Ag(1,7-オクタジエン)_{1.5}]SbF₆}p=100:2、10MeV、4×33kGy)

試料厚み: 7±1mm		
測定	全燃焼時間(秒)	分類
1	>30	分類せず
2	>30	
3	>30	
4	>30	
5	>30	

30

【0164】

【表2】

表2. 化合物(V)(SbF₆対イオン)を含有する電子線硬化試料でのUL94-VB試験(DEN431: (V): {[Ag(1,7-オクタジエン)_{1.5}]SbF₆}p=100:20:2、10MeV、4×33kGy)

試料厚み: 7±1mm		試料厚み: 3±1mm			
測定	全燃焼時間(秒)	分類	測定	全燃焼時間(秒)	分類
1	5.6	V0	1	12.6	V1
2	3.2		2	9.8	
3	6.5		3	4.4	
4	6.5		4	17.9	
5	20.3		5	7.4	

40

【0165】

【表3】

表3. 化合物(VI) (SbF₆対イオン) (DEN431: (VI) : [Ag (1, 7-オクタジエン)_{1.5}] SbF₆)_p = 100 : 20 : 2、10MeV、4 × 33kGy) を含有する電子線硬化試料でのUL94-VB試験

試料厚み: 7±1mm		
測定	全燃焼時間(秒)	分類
1	3.0	V1
2	5.2	
3	14.4	
4	21.5	
5	17.8	

10

【0166】

【表4】

表4. 化合物(IX) (SbF₆対イオン) (DEN431: (IX) : [Ag (1, 7-オクタジエン)_{1.5}] SbF₆)_p = 100 : 20 : 2、10MeV、4 × 33kGy) を含有する電子線硬化試料でのUL94-VB試験

試料厚み: 7±1mm		試料厚み: 3±1mm			
測定	全燃焼時間(秒)	測定	全燃焼時間(秒)	測定	Classification
1	16.7	V1	1	20.2	V1
2	14.2		2	6.6	
3	11.7		3	7.5	
4	6.7		4	9.5	
5	9.8		5	29.3	

20

【0167】

【表5】

表5. 化合物(X) (SbF₆対イオン) (DEN431: (X) : [Ag (1, 7-オクタジエン) 1.5] SbF₆)_p = 100 : 20 : 2、10MeV、4 × 33kGy) を含有する電子線硬化試料でのUL94-VB試験

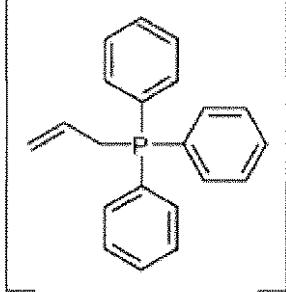
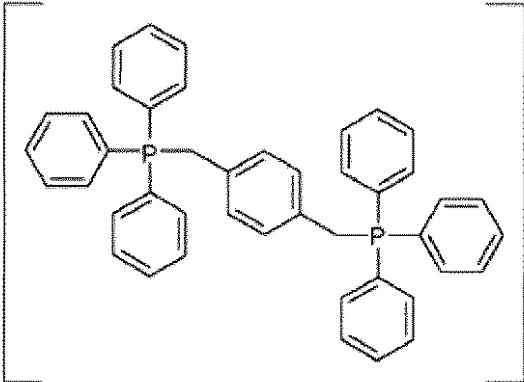
試料厚み: 7±1mm		
試料番号	測定	測定
1	36.0	V1
2	7.5	
3	6.5	
4	3.9	
5	16.5	

30

【0168】

【表6】

表6. 難燃添加剤を含有する電子線硬化試料でのUL94-VB試験、難燃添加剤は異なった濃度で添加した (DEN431: 添加剤: [[Ag(1,7-オクタジエン)1.5]SbF6] p=100:20:2, 10MeV, 4×33kGy)

難燃添加剤	UL94垂直燃焼試験分類
 + SbF6-	V0/ V1[a] (20重量部) V1[b] (10重量部)
 2+ (SbF6-)2	V0/ V1[a] (20重量部) V1[b] (10重量部)

[a] 同一物質での5回の独立決定の平均値

[b] 同一物質での4回の独立決定の平均値

【0169】

要件UL94垂直燃焼試験の結果は、対イオンとしてヘキサフルオロアンチモン酸塩を有する本発明によるホスホニウム塩が放射線硬化性樹脂系用の効果的な難燃添加剤を意味することを示す。

【0170】

調査したエポキシ樹脂系は、難燃特性を明確に有し、少なくとも全分類V1を充足する。樹脂处方物中のリンおよびアンチモン含有量は非常に少なく、極めて良好な結果が、低添加剤含有量（樹脂中に10～20重量部）を有する場合でさえ、任意の他の難燃剤（共力剤）を添加することなく得られた。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/061105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K5/50 C08L63/00
--

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) C08K 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 practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2004/166241 A1 (GALLO ANTHONY A [US] ET AL) 26 August 2004 (2004-08-26) cited in the application paragraphs [0032] - [0035]; claims 1,5,15; examples 1-3 -----	1-7
Y	US 4 069 055 A (CRIVELLO JAMES V) 17 January 1978 (1978-01-17) claims 1,16-18; examples 1-3 -----	1-7
A	DATABASE WPI Week 200522 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-205434 XP002564640 & JP 2005 054060 A (HOKKO CHEM IND CO LTD) 3 March 2005 (2005-03-03) abstract -----	1-19
	-/-	

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.
--

<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
--

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 Januar 2010

Date of mailing of the international search report
--

12/02/2010

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

Sperry, Pascal

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/061105

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 2004/122208 A1 (OKADA YUJI [JP]) 24 June 2004 (2004-06-24) claim 1; table 1 -----	1-19
P,A	EMILIE BARRIAU?, ULRIKE SCHMIDT-FREYTAG?, MARCEL ROTH?, JOACHIM GEHRING?, NORBERT SIMON?, FELIPE WOLFF-FABRIS & CO.: "Silver Olefin Complexes: Highly Efficient Initiators for the Electron Beam Curing of Epoxy Resins" MACROMOLECULES, no. 41, 5 October 2008 (2008-10-05), pages 3779-3781, XP002564639 the whole document -----	11-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/061105

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2004166241	A1	26-08-2004	AT 368707 T CN 1761714 A DE 602004007892 T2 EP 1597315 A2 JP 2006518800 T KR 20050107582 A MX PA05008844 A US 2004166325 A1 WO 2004074366 A2		15-08-2007 19-04-2006 30-04-2008 23-11-2005 17-08-2006 14-11-2005 23-11-2005 26-08-2004 02-09-2004
US 4069055	A	17-01-1978	BE 828668 A1 DE 2518656 A1 DE 2559846 C2 FR 2269553 A1 GB 1512982 A GB 1512981 A JP 887188 C JP 50158698 A JP 52014279 B		01-09-1975 06-11-1975 22-12-1983 28-11-1975 01-06-1978 01-06-1978 28-10-1977 22-12-1975 20-04-1977
JP 2005054060	A	03-03-2005	NONE		
US 2004122208	A1	24-06-2004	JP 4288940 B2 JP 2004182956 A		01-07-2009 02-07-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/061105

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08K5/50 C08L63/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08K C08L
--

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprässtoff 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2004/166241 A1 (GALLO ANTHONY A [US] ET AL) 26. August 2004 (2004-08-26) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0032] - [0035]; Ansprüche 1,5,15; Beispiele 1-3	1-7
Y	US 4 069 055 A (CRIVELLO JAMES V) 17. Januar 1978 (1978-01-17) Ansprüche 1,16-18; Beispiele 1-3	1-7
A	DATABASE WPI Week 200522 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-205434 XP002564640 & JP 2005 054060 A (HOKKO CHEM IND CO LTD) 3. März 2005 (2005-03-03) Zusammenfassung	1-19
	-/-	

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> 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* älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. Januar 2010	12/02/2010
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 Sperry, Pascal

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2008/061105

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2004/122208 A1 (OKADA YUJI [JP]) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Anspruch 1; Tabelle 1 -----	1-19
P,A	EMILIE BARRIAU?, ULRIKE SCHMIDT-FREYTAG?, MARCEL ROTH?, JOACHIM GEHRING?, NORBERT SIMON?, FELIPE WOLFF-FABRIS & CO.: "Silver Olefin Complexes: Highly Efficient Initiators for the Electron Beam Curing of Epoxy Resins" MACROMOLECULES, Nr. 41, 5. Oktober 2008 (2008-10-05), Seiten 3779-3781, XP002564639 das ganze Dokument -----	11-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/061105

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004166241 A1	26-08-2004	AT 368707 T CN 1761714 A DE 602004007892 T2 EP 1597315 A2 JP 2006518800 T KR 20050107582 A MX PA05008844 A US 2004166325 A1 WO 2004074366 A2	15-08-2007 19-04-2006 30-04-2008 23-11-2005 17-08-2006 14-11-2005 23-11-2005 26-08-2004 02-09-2004
US 4069055 A	17-01-1978	BE 828668 A1 DE 2518656 A1 DE 2559846 C2 FR 2269553 A1 GB 1512982 A GB 1512981 A JP 887188 C JP 50158698 A JP 52014279 B	01-09-1975 06-11-1975 22-12-1983 28-11-1975 01-06-1978 01-06-1978 28-10-1977 22-12-1975 20-04-1977
JP 2005054060 A	03-03-2005	KEINE	
US 2004122208 A1	24-06-2004	JP 4288940 B2 JP 2004182956 A	01-07-2009 02-07-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),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,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,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,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100083356

弁理士 柴田 康夫

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 マンフレート・デーリング

ドイツ76744ヴェルト、ビーンヴァルトシュトラーセ13番

(72)発明者 ウルリッヒ・アルノルト

ドイツ76646ブルフザール、ハンス-ロット-ヴェーク12番

(72)発明者 マルセル・ロート

ドイツ40589デュッセルドルフ、アム・ネットシェスフェルト21番

(72)発明者 エミリエ・バリオー

ドイツ40597デュッセルドルフ、ヨハンネス-ヘッセ-シュトラーセ24番

(72)発明者 ウルリケ・シュミット・フライターク

ドイツ40227デュッセルドルフ、ゾンネンシュトラーセ38番

(72)発明者 フォルカー・アルトシュテット

ドイツ21224ローゼンガルテン、レーヴェックゼル8ペー番

(72)発明者 フェリペ・ウォルフ・ファブリス

ドイツ95447バイロイト、フランケングートシュトラーセ4アーレ

Fターム(参考) 4J002 CD011 CD021 CD031 CD041 CD051 CD061 CD071 CD081 CD131 CD141

DD026 DD036 DD046 DD076 DG046 DH046 DJ006 DK006 EV016 EW016

FD010 FD020 FD040 FD050 FD070 FD136 FD150 GH01 GJ01 GJ02

GQ01

4J036 AA01 AB01 AB07 AB17 AD01 AD07 AD08 AD21 AF01 AF05

AF06 AF07 AF08 AG01 FA03 FA04 FA05 FA12 GA01 GA03

GA20 JA01 JA06 JA07