

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6796844号
(P6796844)

(45) 発行日 令和2年12月9日 (2020. 12. 9)

(24) 登録日 令和2年11月19日 (2020. 11. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/68 (2006. 01)

C O 8 G 59/68

C O 8 F 2/48 (2006. 01)

C O 8 F 2/48

C O 7 F 5/06 (2006. 01)

C O 7 F 5/06

C S P D

C O 7 F 5/06

C S P F

請求項の数 13 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2018-530938 (P2018-530938)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)
 (65) 公表番号 特表2018-532866 (P2018-532866A)
 (43) 公表日 平成30年11月8日 (2018. 11. 8)
 (86) 国際出願番号 PCT/AT2016/060048
 (87) 国際公開番号 W02017/035552
 (87) 国際公開日 平成29年3月9日 (2017. 3. 9)
 審査請求日 令和1年8月8日 (2019. 8. 8)
 (31) 優先権主張番号 A577/2015
 (32) 優先日 平成27年9月2日 (2015. 9. 2)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 オーストリア (AT)

(73) 特許権者 517047651
 テヒニッシュ・ユニベルズィテート・ウイ
 ーン
 Technische Universi
 tat Wien
 オーストリア国、1040 ウイーン、カ
 ールスプラッツ 13
 Karlsplatz 13, 1040
 Wien, Austria
 (73) 特許権者 518074007
 アルベルト・ルートヴィヒ・ユニベルズィ
 テート フライブルク
 ドイツ国、79085 フライブルク イ
 ム ブライスガウ、ファーネンベルクプラ
 ツ

最終頁に続く

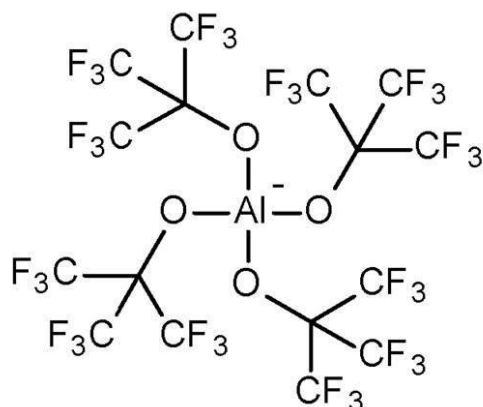
(54) 【発明の名称】 カチオン光重合のための新規開始剤およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン重合性モノマーを重合するための光および/またはフリーラジカルによって開
 裂可能なカチオン開始剤としての、以下の式 (I) :

【化 1】



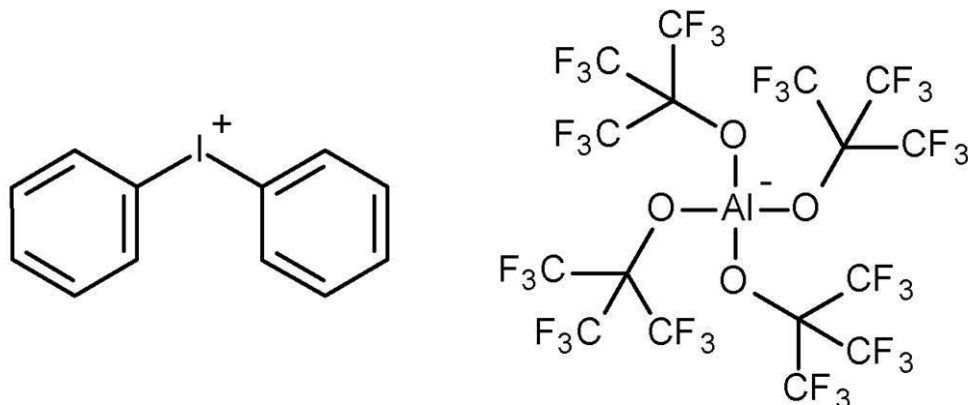
(I)

のテトラキス-(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)-アルミネートアニオンのアリールヨードニウム塩および/またはアリールスルホニウム塩の使用。

【請求項 2】

以下の式(II):

【化 2】



10

(II)

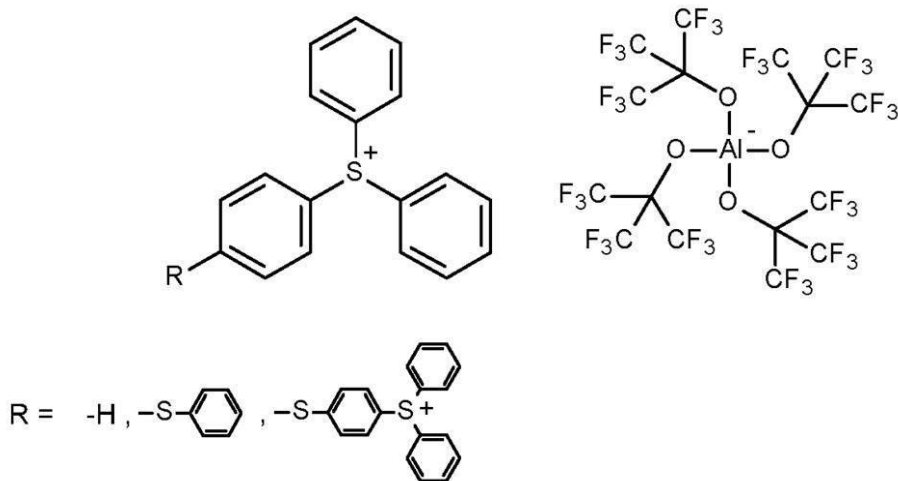
20

のジフェニルヨードニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートをカチオン開始剤として用いることを特徴とする、請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】

以下の式(III):

【化 3】



30

40

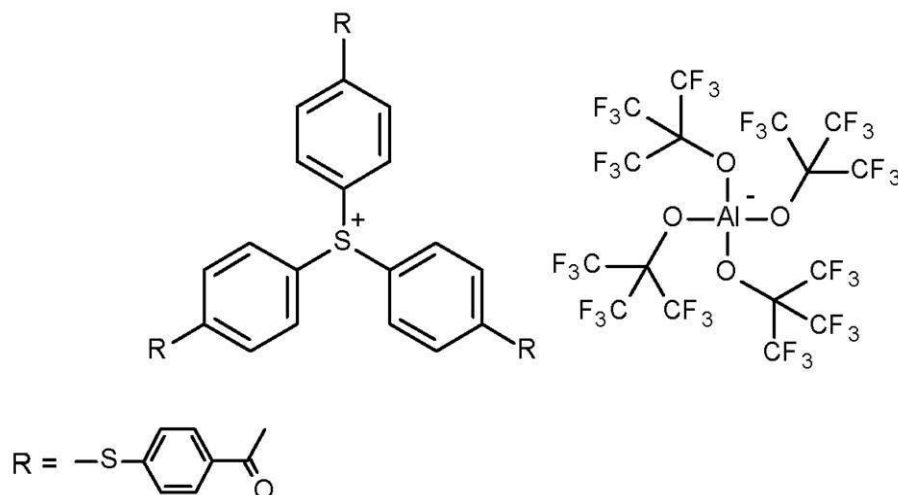
(III)

のフェニルチオまたは4-ジフェニルスルホニオフェニルチオで置換されていてもよいトリフェニルスルホニウム-テトラキス-(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートをカチオン開始剤として用いることを特徴とする、請求項 1 記載の使用。

【請求項 4】

以下の式(IV):

【化 4】



10

のトリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートをカチオン開始剤として用いることを特徴とする、請求項 1 記載の使用。

20

【請求項 5】

カチオン重合を開環重合として行うことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 6】

1 価または多価エポキシド(オキシラン)、チラン(エピスルフィド)、オキセタン、ラクタム、ラクトン、ラクチド、グリコリド、テトラヒドロフラン、またはそれらの混合物をカチオン重合性モノマーとして用いることを特徴とする、請求項 5 記載の使用。

【請求項 7】

1 種以上の多価エポキシドをカチオン重合性モノマーとして用いることを特徴とする、請求項 6 記載の使用。

30

【請求項 8】

1 種以上の多価ビニルエーテルをカチオン重合性モノマーとして用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 9】

重合される反応混合物が、追加の開始剤、追加のモノマー、増感剤、安定化剤、重合調整剤、調節剤、溶媒、充填剤、色素、顔料、およびそれらの混合物から選ばれる 1 種以上の成分をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の使用。

【請求項 10】

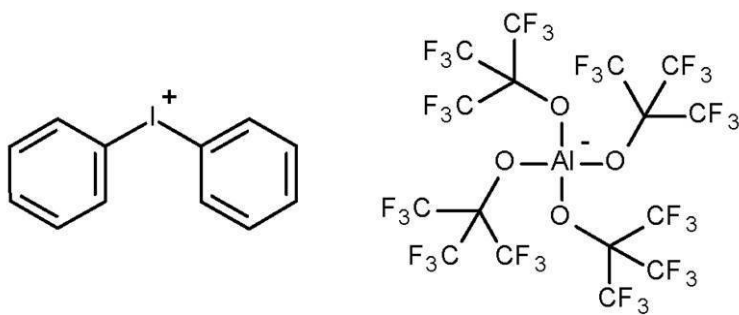
反応混合物が少なくとも 1 種の熱フリーラジカル開始剤をさらに含有すること;および重合反応がフロンタル重合として行われることを特徴とする、請求項 9 記載の使用。

40

【請求項 11】

以下の式(II):

【化 5】



10

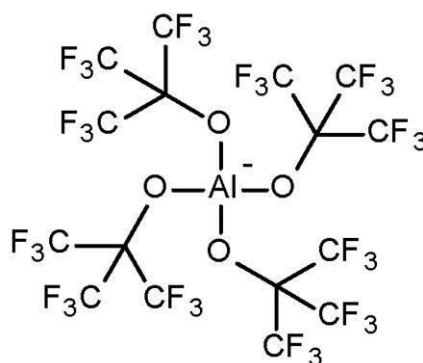
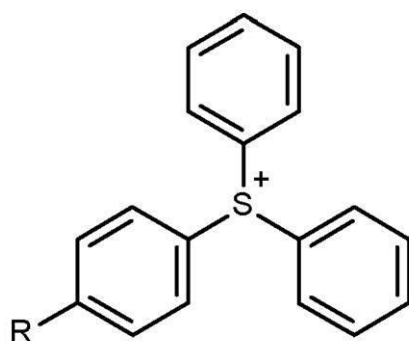
(II)

のジフェニルヨードニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート。

【請求項 1 2】

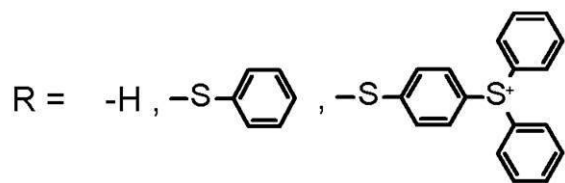
以下の式 (III)：

【化 6】



20

30



(III)

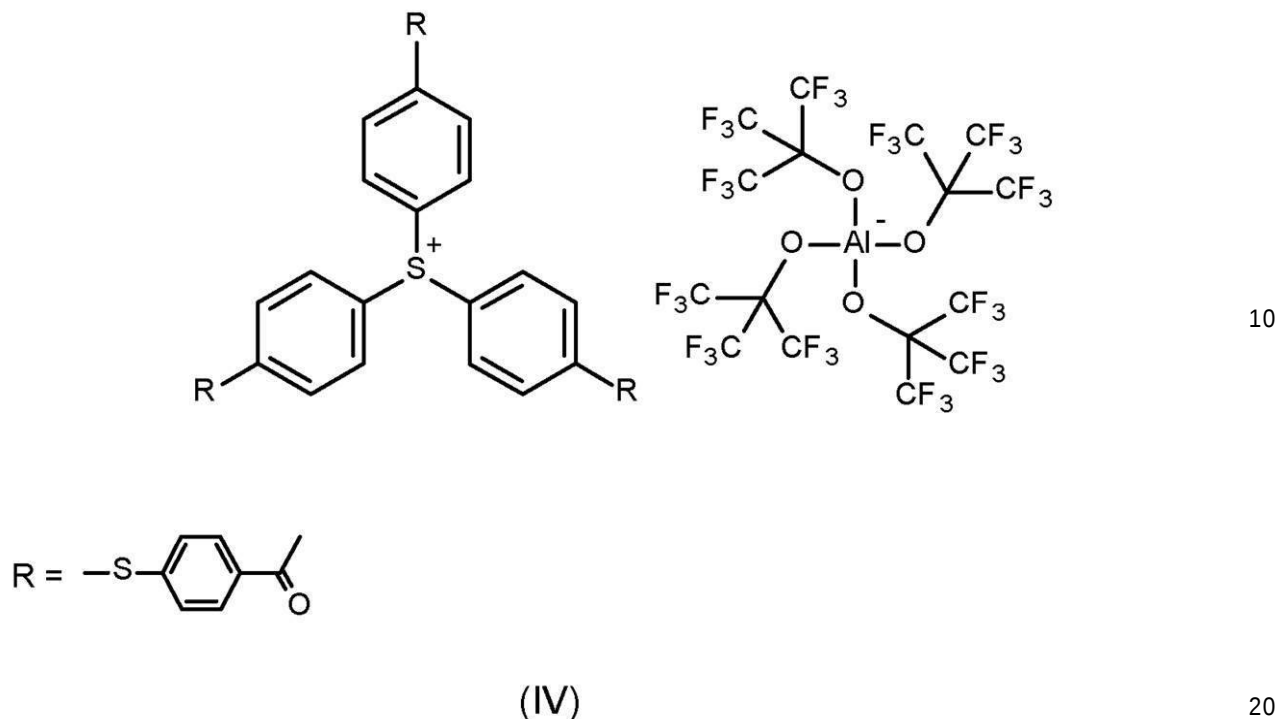
40

のフェニルチオおよび4-ジフェニルスルホニオフェニルチオで置換されていてもよいトリフェニルスルホニウム-テトラキス-(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート。

【請求項 1 3】

以下の式 (IV)：

【化 7】



のトリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン光重合のための開始剤としての新規アリールヨードニウム塩およびアリールスルホニウム塩の使用に関する。

【背景技術】

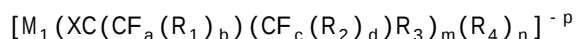
【0002】

技術の状態

数年間、カチオン光重合のための開始剤としてのオニウム塩の使用は、信頼できる技術であり、ヨードニウム塩およびオニウム塩は、中でも最も一般的に用いられた開始剤である。このようなカチオン光開始剤はまた、光酸性化剤または光酸発生剤として知られており、光（典型的には、UV光）を照射されると励起状態に遷移し、ここで結合は均一または不均一に開裂し、その後水素原子が、反応混合物内に存在する他の分子から、好ましくはカチオン重合性モノマーから引き抜かれ、ヨードニウムカチオンまたはスルホニウムカチオンのアニオンと共にいわゆる光酸を形成する。該光酸は、好ましくは非常に強い酸、例えば超酸であり、それ自体モノマーをプロトン化し、それによってカチオン重合を開始する。従って、ヨードニウムカチオンおよびスルホニウムカチオンはそれぞれ、典型的には非常に強い酸に対応するアニオンと組み合わせさせたこのような塩中に存在し、これはさらに、低い求核性を有するべきである。

【0003】

WO 99/12938 A1は、下式のアニオンを開示する：



式中：

M_1 は、遷移金属またはIII族、IV族またはV族元素であり；

p は1または2であり；

10

20

30

40

50

Xは独立してO、SまたはNR₅R₆から選ばれ；
 R₁およびR₂は独立してH、ハロ、またはC₁₋₄アルキルから選ばれ；
 R₃は独立してH、C₁₋₄アルキルまたはC₄₋₂₀アリールから選ばれ；
 R₄は独立してC₁₋₁₀アルキル、C₁₋₁₀アルコキシドまたはC₄₋₂₀アリールオキシドから選ばれ；
 R₅およびR₆は独立してHまたはC₁₋₂₀アルキルから選ばれ；
 aおよびcは0～3から独立して選ばれる整数であり；
 a+bは3であり；
 c+dは3であり；
 mは2～8の整数であり；および
 nは0～4の整数であり；
 但し、aおよびcの少なくとも1つは0ではない。

10

【0004】

リチウムテトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートLiAl(PFTB)₄は、膨大な数の可能な組み合わせの中からの1つの特定の化合物としてその中に開示されており、これはその後の実施例17において合成され特徴付けられている。しかし、この塩の電氣的または他の特性は、試験されておらず、従って、それは、この発明の多くの効果的に合成された実施例のうちの1つを構成するに過ぎない。

【0005】

一般的に、WO 99/12938 A1に開示された上記式を有する任意のアニオンは、それらの良好な電気伝導性の結果として電気化学デバイスに適しているべきであり、ここで金属カチオン、ホスホニウムカチオン、アンモニウムカチオンまたはスルホニウムカチオンが対イオンMとして用いられ得る。

20

【0006】

続いて、I. Raabe, A. Reisinger and I. Krossing, "Efficient syntheses of Li[Al(ORF)₄], Ag[Al(ORF)₄] (RF = C(CF₃)₃, C(H)(CF₃)₂, C(CH₃)(CF₃)₂) and [H(OEt₂)₂]⁺[Al(O C(CF₃)₃)₄]⁻", H. W. Roesky and Dietmar K. Kennepohl (ed.), *Experiments in Green and Sustainable Chemistry*, Wiley VCH, p. 131-144 (2009)は、リチウムテトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートを製造する効率的な方法を開示する。

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この背景に対して、本発明の目的は、公知の開始剤と比較して改善された特性により優れた新規開始剤を開発することであった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

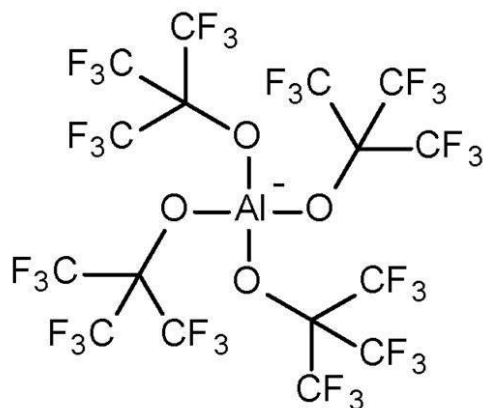
発明の開示

本発明は、カチオン重合性モノマーを重合するための光および/またはフリーラジカルによって開裂可能なカチオン開始剤としての、以下の式(I)のテトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートアニオンのアリールヨードニウム塩および/またはアリールスルホニウム塩の新規な使用を提供することによってこの目的に達することに成功する：

40

【0009】

【化 1】



(I)

【 0 0 1 0 】

特に、それらの研究の過程において、本発明者らは、WO 99/12938 A1から公知の式(I)のアニオンがまた、その電気伝導性とは無関係に、一般的なヨードニウムカチオンまたはスルホニウムカチオンと組み合わせた場合にカチオン開始剤に適していること（このことは、本発明者らによって予想された）を見出しただけでなく、驚くべきことに、以下の実施例によって実証されるように、これらの新規な開始剤がいくつかの局面において一般的なカチオンヨードニウムおよびスルホニウム塩光開始剤よりも明らかに優れていることも見出した。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】 t_{max} に関して、光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示す。

【図 2】 t_{max} に関して、光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示す。

【図 3】 $t_{95\%}$ に関して、光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示す。

【図 4】 $t_{95\%}$ に関して、光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示す。

【図 5】 面積に関して、光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示す。

【図 6】 面積に関して、光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示す。

【図 7】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図 8】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図 9】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図 10】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図 11】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図 12】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図 13】 光-DSC測定の間、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、

10

20

30

40

50

記録されたDSC曲線を示す。

【図14】光-DSC測定のための、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図15】光-DSC測定のための、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図16】光-DSC測定のための、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

【図17】光-DSC測定のための、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、記録されたDSC曲線を示す。

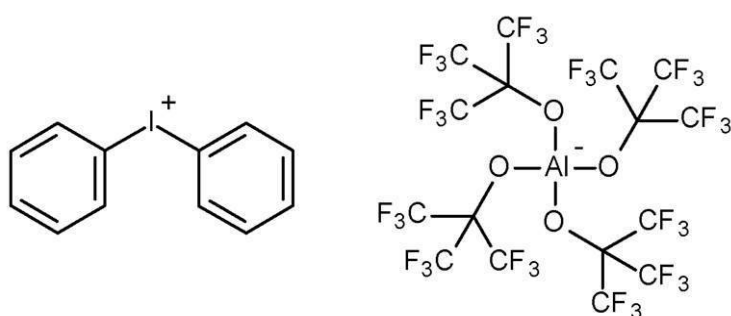
【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の好ましい実施態様において、以下の式(II)のジフェニルヨードニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート:

【0013】

【化2】



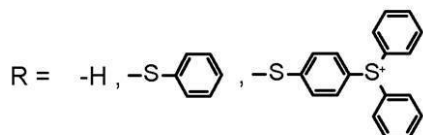
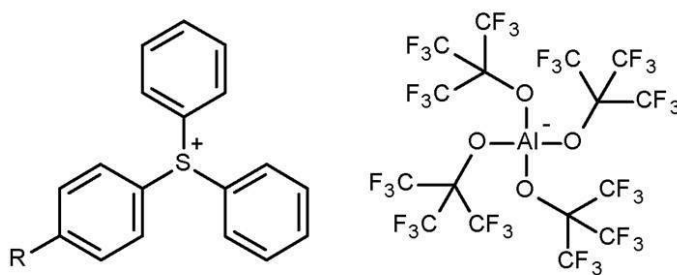
(II)

【0014】

または以下の式(III)のフェニルチオまたは4-ジフェニルスルホニオフェニルチオで置換されていてもよいトリフェニルスルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート:

【0015】

【化3】



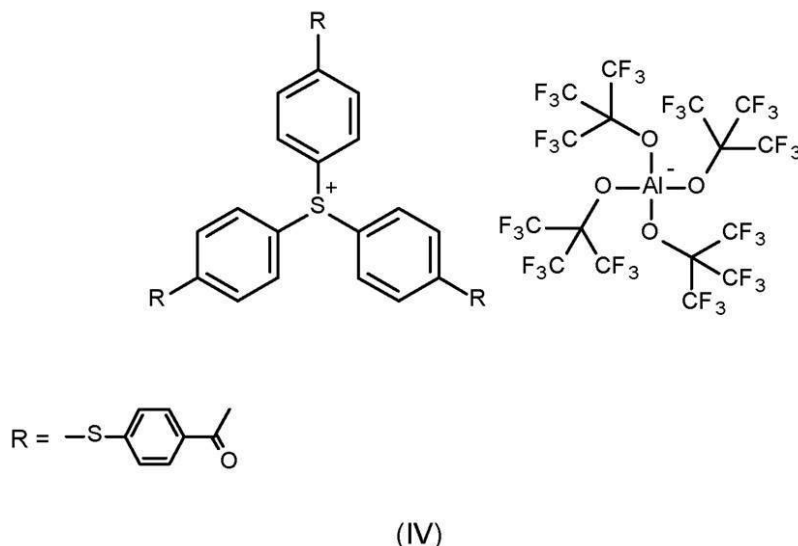
(III)

【0016】

または以下の式(IV)のトリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-*t*-ブチルオキシ)アルミネート:

【0017】

【化4】



10

【0018】

20

あるいは、それらの混合物のいずれかが、これらの化合物は既に優れた結果を生み出しているので、用いられる。にもかかわらず、式(I)のテトラキス(パーフルオロ-*t*-ブチルオキシ)アルミネートアニオンの利益はまた、当該分野において一般的に用いられている他のアリールヨードニウムカチオンおよびアリールスルホニウムカチオンを用いて得られることが想定されなければならない;これは、本発明が式(II)および(III)の化合物に限定されるべきではない理由である。例えば、J. V. Crivello and K. Dietliker, "Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photo-polymerisation", vol. 3, 2nd edition, Wiley, 1999は、本文献中で公知のカチオン、例えばフェロセニウム、トリアリールセレノニウム、ジアルキル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム、ジアルキルフェナシルスルホニウム、ジアルキルアシルスルホキシニウム、ピリリウムおよびチオピリリウムの特性を記載しており、中でも、これらの少なくともいくつかは式(I)のテトラキス(パーフルオロ-*t*-ブチルオキシ)アルミネートアニオンと組み合わせた上記式(II)~(IV)の開始剤に匹敵する利益を提供すると考えられ、それらの使用は上記カチオンの使用に等しく有益であるとみなされ得る。

30

【0019】

無置換トリフェニルスルホニウムカチオンおよびそれぞれフェニルチオおよび4-ジフェニルスルホニオフェニルチオで置換されたそれらの両方の変形体の化合物混合物は、以下により詳細に記載される調製方法の結果であり、特に遊離体トリフェニルスルホニウムクロリドはこれらの3つの置換基変形体の混合物(水溶液中)の形態でSigma Aldrichから唯一市販されていること;およびこれらの3つの生成物の分離は多額の費用をかけてのみ達成され得ることを考慮する。混合物の優れた性能のせいで、このような分離は今まで決して行われていなかった。

40

【0020】

本発明によれば、カチオン重合は、開環重合として一般的に従って好ましい様式で行われ得、ここで、好ましくは1価または多価エポキシド(オキシラン)、チラン(エピスルフィド)、オキセタン、ラクタム、ラクトン、ラクチド、グリコリド、テトラヒドロフラン、またはそれらの混合物、ならびに非環状モノマー、例えばビニルエーテルがカチオン重合性モノマーとして用いられ、特に1種以上の多価エポキシドが最も頻繁にカチオン重合されるモノマーである。

【0021】

50

重合される反応混合物はまた、追加の開始剤、追加のモノマー、増感剤、安定化剤、重合調整剤、溶媒、充填剤、色素、顔料、およびこれらの混合物から選ばれる、公知の方法における１種以上の追加の成分を含有し得、それぞれの重合物に対する特定の要求を満たす。

【００２２】

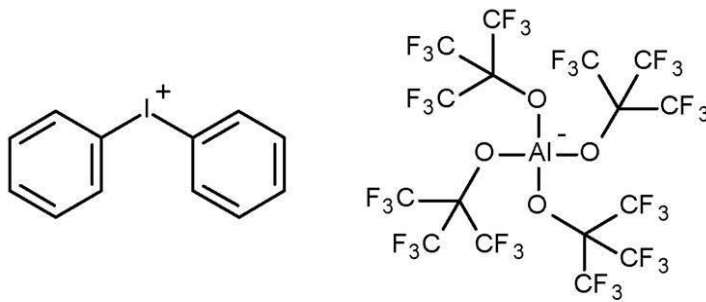
さらに、好ましい実施態様において、混合物は少なくとも１種の熱フリーラジカル開始剤を含有し、重合反応を当業者に公知のフロンタル重合としてまたは熱開始イオン重合としてさえ行うことを可能とする。

【００２３】

本発明の第２の局面において、本発明は、以下の新規な物質、式(II)のジフェニルヨードニウム-テトラキス(パーフルオロ-*t*-ブチルオキシ)アルミネート:

【００２４】

【化５】



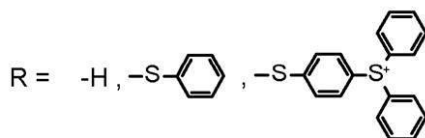
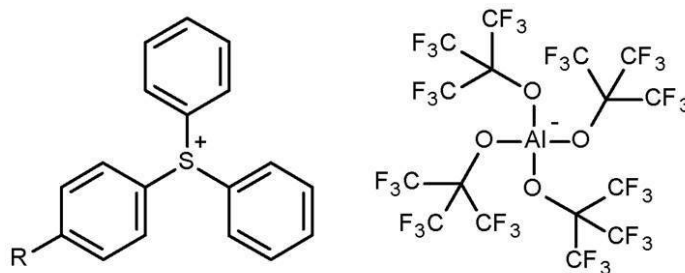
(II)

【００２５】

以下の式(III)のフェニルチオおよび4-ジフェニルスルホニオフェニルチオで部分的に置換されたトリフェニルスルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-*t*-ブチルオキシ)アルミネート:

【００２６】

【化６】



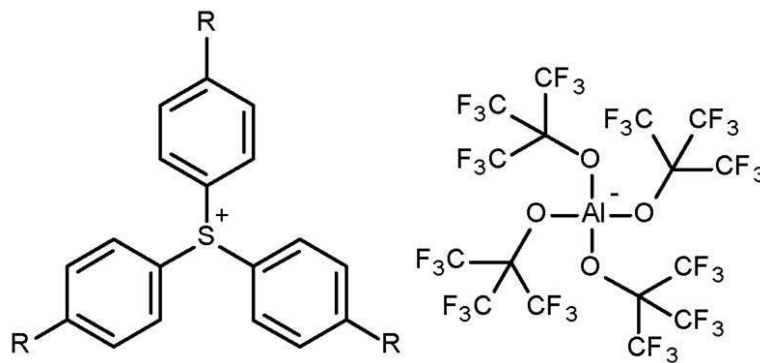
(III)

【００２７】

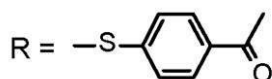
ならびに以下の式(IV)のトリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-*t*-ブチルオキシ)アルミネート:

【００２８】

【化7】



10



(IV)

【0029】

を提供し、これらは新規であり、実施例を通じてより詳細に特徴付けられ;およびこれらは本発明者らによって初めて製造され、カチオン重合性モノマーの重合のための優れた開始剤であることが証明された。

20

【0030】

図面の簡単な説明

図面は、光-DSC測定のための、本発明による開始剤と公知の開始剤との間の比較を示し、 t_{max} に関して図1および2、 $t_{95\%}$ に関して図3および4、および面積に関して図5および6を含み、一方、図7~17は記録されたDSC曲線を示す。

【実施例】

【0031】

本発明は、ここで以下の実施例によって具体的に記載され、これらは本発明の実行可能性を例示することを意図するのみであり、限定すると理解されることを意味しない。

30

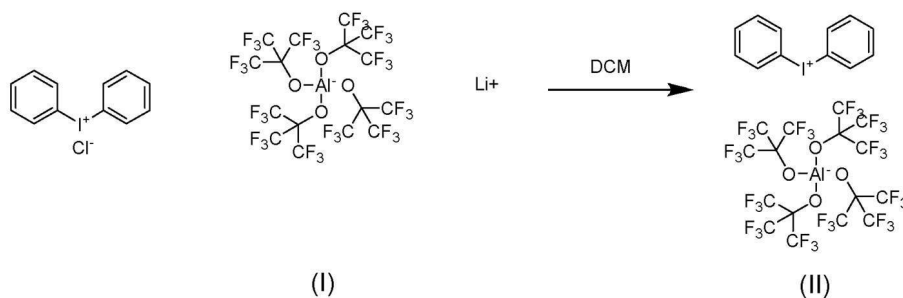
【0032】

実施例1:

ジフェニルヨードニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート(II)(D PITTA)の調製

【0033】

【化8】



40

【0034】

全体の反応を、橙色点灯条件を用いてアルゴン雰囲気中および実験室で行った。Li[Al(OC(CF₃)₃)₄](1.5622 g, 1.602 mmol; 調製した)を、均一な溶液を与えることなく、35 ml のCH₂Cl₂中にあらかじめ充填した。ヨードニウムクロリド(0.55796 g, 1.762 mmol)を25 ml のCH₂Cl₂(DCM)中に懸濁し、そして弱いアルゴン気流下、反応フラスコに移した。既に

50

混濁した溶液は白色および不透明に変化した。5 h後、追加の20 mlの CH_2Cl_2 を加えて反応混合物を希釈し、そして反応物を一晩攪拌した。続いて、反応混合物を分液漏斗に移し、そしてそれぞれ40 mlの水で3回抽出した。有機層をシリカゲルを通してろ過し、そして溶媒をエバポレートし、次いで高真空中で数時間乾燥させた。生成物(1634.8 mg; 82% theor.)を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7.58-7.70 (m, 2H), 7.79-7.89(m, 1H), 7.94-8.03 (m, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 111.8 (C-I), 121.7(q, C(CF_3), J=291.5 Hz), 134.4 (m), 135.1 (p), 135.5 (o).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 34.7.

TLC: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.41$

ATR-IR: 1470, 1449, 1351, 1296, 1273, 1239, 1205, 1165, 966, 831, 735, 724, 673, 548, 571, 560, 536 cm^{-1} .

Mp.: 171-174 (CH_2Cl_2)

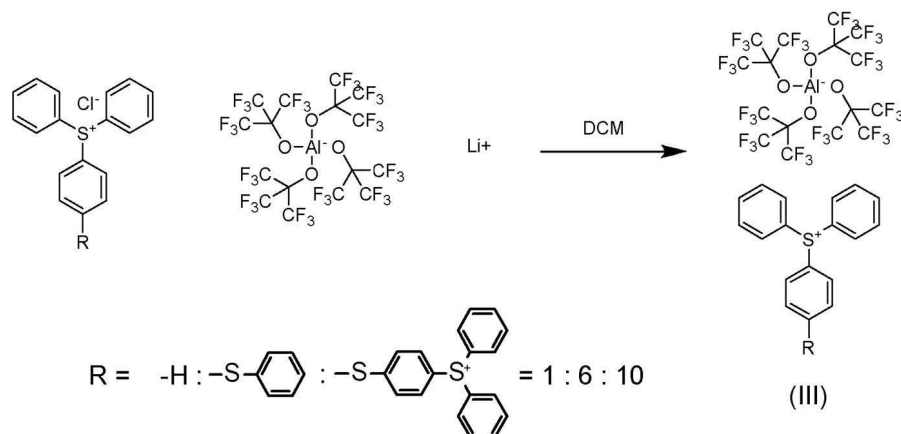
【0035】

実施例2:

トリフェニル-スルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート、ジフェニル-(4-フェニルチオ)フェニルスルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネートおよびジフェニル-4-[(4-ジフェニルスルホニオ)フェニルチオ]フェニルスルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート(III)(TASTTA)の調製

【0036】

【化9】



【0037】

全体の反応を、橙色点灯条件を用いてアルゴン雰囲気中および実験室で行った。 $\text{Li}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (1.588 g, 1.626 mmol)をフラスコ中にあらかじめ充填し、そして完全な均一溶液を与えることなく、120 mlの CH_2Cl_2 で処理した。トリフェニルスルホニウムクロリドの45 %水溶液(これは、製造業者(Sigma Aldrich)の仕様書によれば、上に示す置換基Rを1:6:10のモル比で有する3つの化合物を含有した)を、シリンジを用いてセプタムを介してフラスコに加えた。自発的に、水層は白色に変化し、そして短時間で固化した。5 h後、15 mlの水を加え、この時点で固体は溶解した。反応物を一晩攪拌した。その後、反応混合物を分液漏斗に移し、そしてそれぞれ40 mlの水で3回抽出した。有機層をシリカゲルを通してろ過し、そして溶媒をエバポレートし、次いで高真空中で数時間乾燥させた。生成物(1490.6 mg; 75 % theor.)を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7.93-7.82 (m, xH), 7.80-7.70 (m, 2H), 7.69-7.30 (m, 5H).

広範囲に及ぶ重複のため、正確な分類は可能ではなかった。同じ理由で、相対的な積分のみを与え得る。

^{27}Al -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 34.7.

TLC: $R_f(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 0.76$ および 0.42

ATR-IR: 1574, 1478, 1450, 1351, 1296, 1274, 1239, 1208, 1167, 1065, 968, 829, 817, 744, 725, 682, 559, 536 cm^{-1} .

Mp.: 164-167 (CH_2Cl_2)

【 0 0 3 8 】

実施例3～6、比較例1～6

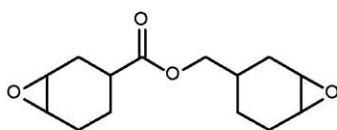
光開始剤としての新規化合物の反応性試験

式(II)、DPITTAおよび式(III)、TASTTAの新規化合物を、カチオン光開始剤としてのこれらの反応性に関して、2つの異なるカチオン重合性モノマー、CEおよびBADGEを用いて光-DSCによって試験し、そして一般的に用いられる開始剤、具体的には(4-オクチルオキシフェニル)-(フェニル)-ヨードニウム-ヘキサフルオロアンチモネート(IOC-8 SBF6)、(4-イソプロピルフェニル)(4'-メチルフェニル)--ヨードニウム-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(DAI-PFPB)およびCYRACURE (登録商標) UVI6976(次頁に描いた表現を参照のこと)の反応性と比較した。全体の手順を光保護(橙色光)を用いて行った。

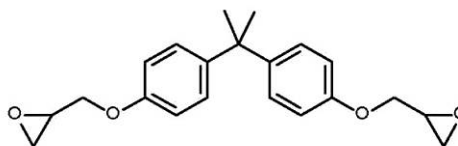
モノマー:

【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】



CE



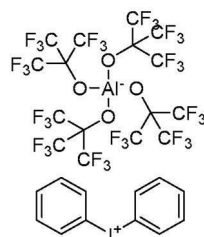
BADGE

【 0 0 4 0 】

開始剤:

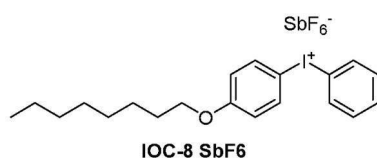
【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】

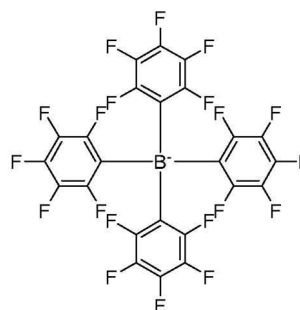


DPITTA

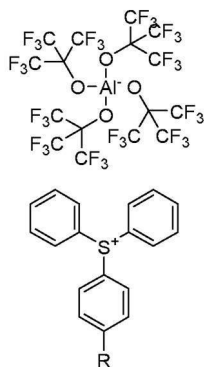
(II)



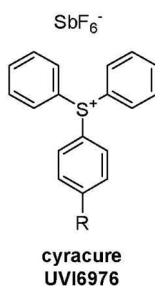
IOC-8 SBF6



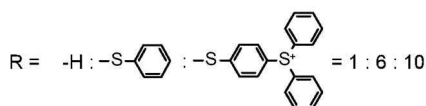
DAI-PFPB



TASTTA



cyracure
UVI6976



(III)

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

全ての処方物について、エポキシ基に基づいて1 Mol%の開始剤を量り取り、そして完全に溶解するまで磁気攪拌した。その後、10 mgの各反応混合物をアルミニウムDSC皿に量り取った。

【 0 0 4 3 】

DSC測定は、窒素雰囲気下、50 °CでNETSCH DSC 204 F1 Phoenixで行った；照射は、320-500 nmの波長フィルターを備えたOmniculture 2000水銀灯を用いて行った。UV光強度は、3 W/cm²に設定した；照射は5分間続けた。全ての測定は3回行い、そして各それぞれのモノマーについての平均値を以下の表に列挙する。

【 0 0 4 4 】

表中、 $t_{\max}$ は、最大熱発生に達するまでの時間(秒で)を指定し、従って、ゲル化点およびそれゆえ高い初期強度にいかに速く達するかの尺度として役立つ。ここで、短い時間が望ましい。 $t_{95\%}$ は、合計の反応熱の95 %が放出された後の時間(秒で)を指定し、従って、反応速度の尺度を構成する(再度、低い値が望ましい)。最後に、面積は、曲線下面積を指定し、そして重合の間に放出された各処方物1グラム当たりの反応熱(Jで)の尺度である。従って、それは反応変換の尺度を構成し、これは、この場合より高い値を得ることが好ましい理由である。

【 0 0 4 5 】

【表1】

表1:CE

例	開始剤	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	面積[J/g]
B3	DPITTA	16	504	227
B4	TASTTA	11	348	342
V1	IOC8	37	350	270
V2	PFPB	73	540	87
V3	UVI6976	17	509	258

【 0 0 4 6 】

【表2】

表2:BADGE

例	開始剤	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	面積[J/g]
B5	DPITTA	33	46	371
B6	TASTTA	25	171	303
V4	IOC8	38	242	326
V5	PFPB	84	355	275
V6	UVI6976	25	632	50

【 0 0 4 7 】

よりよい概説のために、3つの反応パラメーターのそれぞれについて上記表1および2に列挙した結果の個々のグラフ表示もまた、図1～6に挙げる。すなわち、 $t_{\max}$ の結果を図1および2に描写し、 $t_{95\%}$ の結果を図3および4に描写し、そして面積の結果を図5および6に描写する。

【 0 0 4 8 】

グラフ表示においてモノマーCEを用いた $t_{\max}$ の結果を示す図1から、式(III)の開始剤であるTASTTAが大差で最大熱発生に達するまで最も短い時間を要し、続いて式(II)のDPITTAであることが明確に分かり得る。この観点から、本発明による実施例3および4は、全ての

10

20

30

40

50

3つの先行技術の開始剤(17秒、37秒、73秒)と比較して、それぞれ16秒および11秒の期間を有するより良好な結果(しばしば大差である)を与える。

【0049】

BADGEモノマーについて同様のパターンが図2で分かり得る:再度、実施例6のTASTTA開始剤は、この場合、 t_{max} に達するまで最も短い時間を要し、しかしながら、比較例6のCYRACURE(登録商標)UVI 6976と同等であり(両方とも25秒)、そして実施例5(33秒)のDPITTAの一手手前である。公知の開始剤、IOC8(38秒)および特にPFPB(84秒)の両方とも、顕著により高い値を示した。

【0050】

両方のモノマーについての $t_{95\%}$ の結果は、図3および4において分かり得る。図3のCEについて、本発明による実施例4のTASTTAは、再度、最も良好なスコア(348秒)を達成し、比較例1(350秒)のIOC8が近接して続き、そして大差で、実施例3(504秒)のDPITTA、比較例3(509秒)のUVI 6976が続き、そして再度、比較例4のPFPBが最後にランキングされる(540秒)。

10

【0051】

しかしながら、驚くべきことに、図4における状況は、完全に異なるものである。モノマーとしてBADGEを用いた実施例5のDPITTAは、大差で1番であり(46秒)、続いて実施例6(171秒)のTASTTAである。再度、最も良好な公知の開始剤は、比較例4のIOC8であったが、242秒であり、合計の反応熱の95%が放出されるまでの時間は5分以上長かった。それらに続いて355秒のPFPB(比較例5)であり、そして大差で後を追うのは比較例6のUVI 6976(632秒)である。

20

【0052】

放出された反応熱を示し、そしてそれ自体変換の尺度として役立つ面積、すなわち曲線下面積の結果は、 $t_{95\%}$ についての結果と同様である。図5において分かり得るように、モノマーとしてCEについて、実施例4のTASTTAが依然として先んじており、2つの公知の開始剤IOC8およびUVI 6976ならびにDPITTAが続き、そして再度PFPBが後を追う。しかしながら対照的に図6において、BADGEを用いた場合、実施例5のDPITTAが大差で先頭に立ち、IOC8、TASTTAおよびPFPBが続き、そして最後にUVI 6976が大差で後を追う。

【0053】

従って、図1~6は、3つの測定したパラメーターのいずれについても、本発明の実施態様がしばしば大差で先頭に立つことを明確に示す。

30

【0054】

最終的に、図7および8において、本発明の実施態様の両方とも、それらのDSC曲線(ここで、熱の発生(mW/mg)は、重合反応速度対時間(秒)についての尺度として適用される)を用いて、それぞれ類似構造を有する公知の開始剤、すなわちヨードニウム塩(図7)およびスルホニウム塩(図8)と個々に比較される。

【0055】

DPITTAが公知のヨードニウムイオン-ベースの開始剤IOC8およびPFPBの両方と共に適用される図7において、ならびにスルホニウム開始剤TASTTAおよびUVI 6976についての図8において、類似のパターンが観察され得る:本発明に従って実施される重合は、かなり速く始まり、そしてまた先行技術の開始剤を用いた場合よりもかなり短い時間の後で実質的に完了する。

40

【0056】

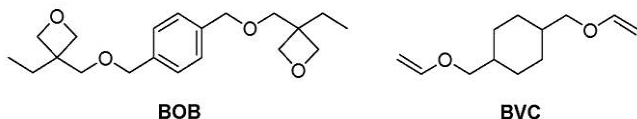
実施例7および8、比較例7~10

この例のグループ内で、式(II)の新規で開発した光開始剤DPITTAを、再度、2つの他の公知の2官能性モノマーBOBおよびBVCの硬化プロセスの間の光-DSC測定によって、2つの他の公知の開始剤DPI-PFPBおよびDPI-SbF₆と比較した。これらの全てを以下に描く。

モノマー:

【0057】

【化 1 2】

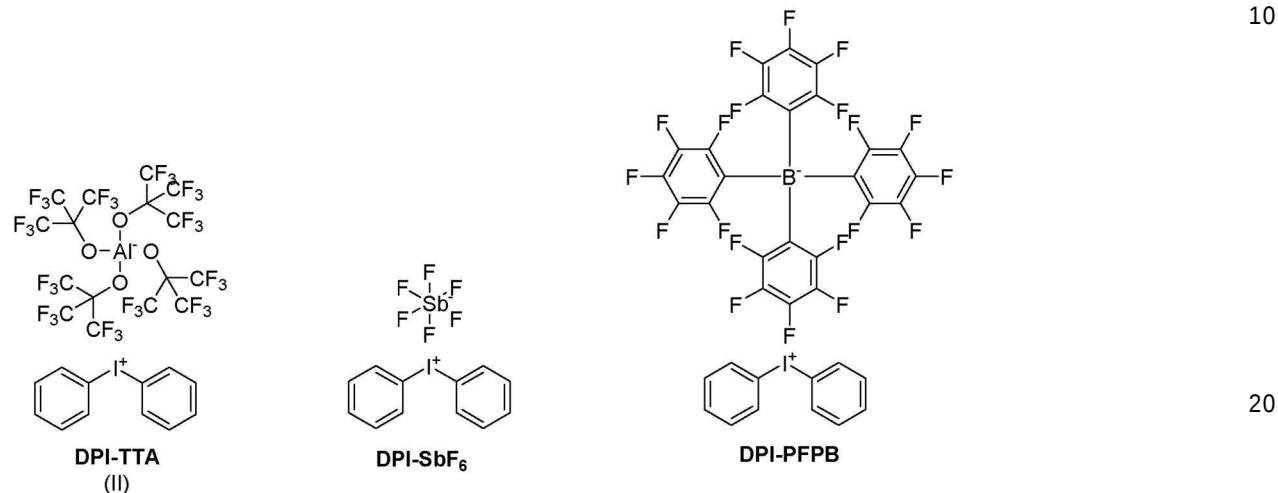


【 0 0 5 8】

開始剤:

【 0 0 5 9】

【化 1 3】



【 0 0 6 0】

各処方物について、重合性基に基づいて1 Mol%の開始剤を量り取り、そして完全に溶解するまで室温で磁気攪拌した。その後、14 mgの各反応混合物をオープンアルミニウム皿に量り取り、そして皿をカバースリップで覆った。

【 0 0 6 1】

DSC測定は、窒素雰囲気下、50 でNETSCH DSC 204 F1 Phoenixで行い、照射は、320-500 nmの波長フィルターを備えたOmicure 2000水銀灯によって適用した。UV光強度は、1 W/cm²に設定し、照射時間は9分であった。全ての測定は3回行い、そして各それぞれのモノマーについての平均値を以下の表3および4に列挙する。

【 0 0 6 2】

実施例3~6と一致して、 t_{max} は、最大熱発生に達するまでの時間(秒で)を指定し、従って、ゲル化点およびそれゆえ高い初期強度にいかに速く達するかの尺度として役立ち、ここで、短い時間が望ましく、そして $t_{95\%}$ は、合計の反応熱の95 %が放出された後の時間(秒で)を指定し、従って、また反応速度の尺度を構成し、ここで、再度、低い値が有利である。さらに、以下の例のグループ内で、光-DSC曲線下面積は、理論上の重合モノマー熱について公知の値に基づいて重合変換C(%で)に変換された。最後に、 R_p は、また光-DSC結果から直接外挿された重合速度を指定する。

【 0 0 6 3】

【表 3】

表3:BOB

例	開始剤	C [%]	t_{max} [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
B7	DPITTA	72.5	24.3	68	0.130
V7	DPI-PFPB	64.7	25.9	85	0.067
V9	DPI-SbF ₆	68.3	28.7	87	0.068

10

20

30

40

50

【 0 0 6 4 】

ジオキセタン樹脂BOBにおいて、新規の開始剤DPITTAは、他の開始剤の両方と比較して、全てのパラメーターにわたって明確に優れた重合性能を示す。72 %を超える変換は、DPI-SbF₆ (約68 %)およびDPI-PFPB (約65%) の値よりもそれぞれ6 %および12 %高かった値を達成した。最大ピークもまた、DPITTAを用いて最短時間で達し、そしてこの開始剤についての $t_{95\%}$ 値は、比較開始剤よりもかなり低い。しかし、DPITTAの利点は、DPI-PFPBおよびDPI-SbF₆についてほぼ2倍高かった重合速度で最も顕著に認識され得る。

【 0 0 6 5 】

【表 4】

表4:BVC

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
B8	DPITTA	83, 7	7. 0	24	0. 517
V8	DPI-PFPB	88, 3	7. 1	24	0. 543
V10	DPI-SbF ₆	77, 8	7. 1	24	0. 516

10

【 0 0 6 6 】

ビニルエーテルモノマーBVCを用いて得られた表4中に与えた値は、3つの試験した開始剤の全てにわたって同様または（ほとんど）同一でさえあった。しかしながら、これは、ビニルエーテルのカチオン重合が通常非常に迅速に起こるという事実に起因し得る；これは、ここではいかなる差異もほとんど観察され得ない理由である。

【 0 0 6 7 】

図9および10において、本発明の実施例7および8の両方の実施態様は、DSC曲線（ここで、熱の発生(mW/mg)では、重合反応速度対時間(秒)についての尺度として適用される）によって、それぞれBOB(図9)およびBVC(図10)における構造的に類似の公知のジフェニルヨードニウム開始剤とそれぞれ比較される。

20

30

【 0 0 6 8 】

DPITTAが公知のヨードニウムイオン-ベースの開始剤DPI-PFPBおよびDPI-SbF₆の両方と共にBOBに共通適用される図9において、ならびにモノマーBVCにおける開始剤についての図10において、類似のパターンが観察され得る：本発明に従って実施される重合は、かなり速く始まり、そしてまた先行技術の開始剤を用いた場合よりもかなり短い時間の後で実質的に完了する。

【 0 0 6 9 】

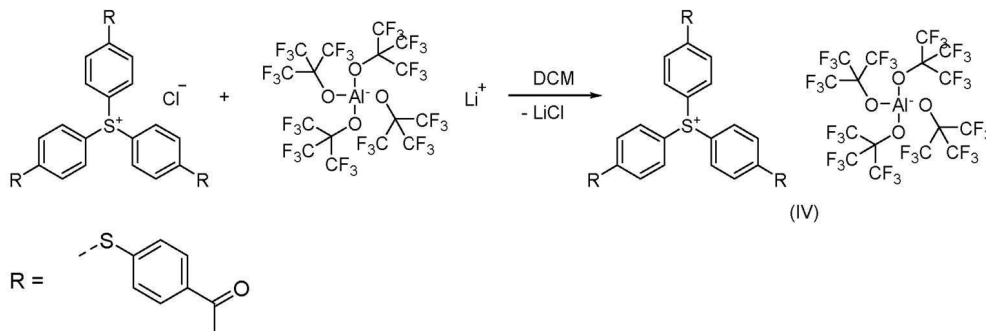
実施例9:

トリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)スルホニウム-テトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート(IV)(TAPS-TTA)の調製

40

【 0 0 7 0 】

【化 1 4】



10

【 0 0 7 1】

上記反応を、橙色点灯条件を用いてアルゴン雰囲気中および実験室で行った。磁気攪拌機を備えたクリンネックバイアル中、リチウムテトラキス(パーフルオロ-t-ブチルオキシ)アルミネート(77.16 mg, 0.0792 mmol)をあらかじめ充填し、セプタムおよびアルミニウムキャップで密封し、そして攪拌しながら9 mlのジクロロメタンに溶解した。別の容器において、トリス(4-((4-アセチルフェニル)チオ)フェニル)-スルホニウムクロリド(59.63 mg, 0.0796 mmol)を2 mlのジクロロメタンに溶解し、シリンジを用いて反応溶液に滴下し、そして1 mlのCH₂Cl₂で洗浄した。そうすることで、白色沈殿の形成が観察され得た。反応物を一晩攪拌し、次いでTLC(溶媒:CH₂Cl₂)を用いて制御した。反応混合物を後処理のために分液漏斗に移し、そして3 x 5 mlの水で抽出した。有機層の溶媒をロータリーエ

20

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.00 (d, 6H, J=8.60 Hz, Ar), 7.59 (d, 6H, J=8.60 Hz, Ar), 7.34 (d, 6H, J=8.56 Hz, Ar), 7.26 (d, 6H, J=9.00 Hz, Ar), 2.62 (s, 9H, CH₃).

TLC (CH₂Cl₂)R_f = 0.15

【 0 0 7 2】

実施例10および11、比較11~14

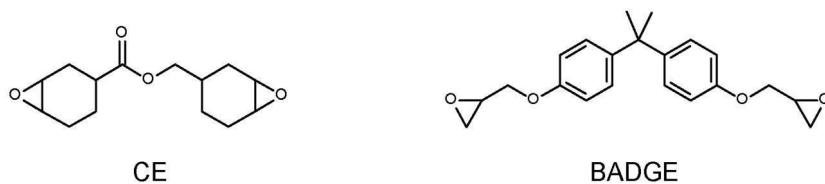
ジフェニルヨードニウム光開始剤に類似して、置換トリアリールスルホニウム光開始剤(IV)TAPS-TTAもまた、光-DSCを用いて、公知の先行技術の開始剤、特に工業用途のための高性能光開始剤としてそれぞれ商品名IrgacureGSID-26-1およびIrgacure 290で市販されているTAPS-TFSMおよびTAPS-PFPBと比較した。全ての3つの開始剤は、同じ光吸収特性を有する同じカチオン発色団(「TAPS」)を含み、これは、重合性能に対するアニオンの効果および開始効率をここで直接比較し得る理由である。実施例3~6と一致して、CEおよびBADGEをモノマーとして用いた。

30

モノマー:

【 0 0 7 3】

【化 1 5】



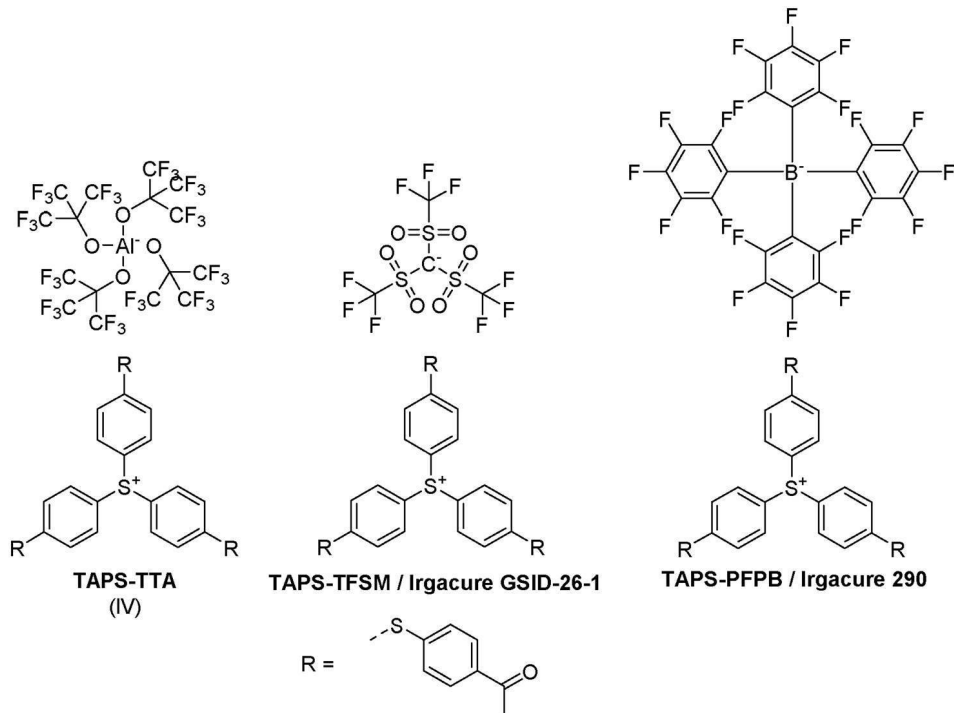
40

【 0 0 7 4】

開始剤:

【 0 0 7 5】

【化 1 6】



【 0 0 7 6 】

試験パラメーターは、照射強度を3 W/cm²に設定したこと以外は、上記実施例7および8で用いたものに対応する。再度、結果を3回行った決定の平均値として以下の表5および6に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 5】

表5:CE

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
B10	TAPS-TTA	42.6	10.6	216	0.076
V11	TAPS-PFPB	42.6	10.1	254	0.076
V13	TAPS-TFSM	40.2	12.4	232	0.071

【 0 0 7 8 】

C、 $t_{\max}$ および R_p についての結果は、それぞれ同等または(ほとんど)同一であったが、本発明による開始剤TAPS-TTAは、 $t_{95\%}$ でその優れた性質を示す:ここで、95%の変換に達するまでの時間はかなり短い;従って、この新規な開始剤は工業用高性能開始剤よりもさらに良好に機能を果たす。

【 0 0 7 9 】

【表 6】

表6:BADGE

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol $\cdot$ l $^{-1}\cdot$ s $^{-1}$]
B11	TAPS- TTA	64.3	16.8	240	0.049
V12	TAPS- PFPB	62.1	17.1	243	0.046
V14	TAPS- TFSM	54.4	16.1	237	0.042

10

【0080】

別の比較できる値では、本発明による新規な開始剤は最も高い変換を達成し、従ってこのモノマーを用いた場合でさえ両方の工業用開始剤よりも良好に機能を果たす。

【0081】

図11および12において、全ての3つの開始剤の光-DSC曲線は、それぞれCE(図11)およびBADGE(図12)における熱発生に基づいて比較される。両方の場合において、本発明のこの実施態様についての最も強力な熱発生が観察され得た(BADGEにおいてTAPS-PFPBと同等)。

20

【0082】

実施例12～17、比較例15～20

ジフェニルヨードニウム光開始剤は250 nmより下の波長範囲内で最もよく吸収する傾向があるので、増感剤がしばしば添加され、400-500 nmで放射する光源を用いた光開始を可能とする。従って、光-DSC実験設計のために光源として用いたOmniscure S2000ヘリウム中圧ランプに400-500 nmの波長で透過可能なフィルターを備え付けた。2つの光開始剤DPITTAおよびDPI-SbF₆を用いて、BADGEモノマー中に種々の濃度の2つの増感剤、イソプロピルチオキサントン(ITX)およびペリレンを含む感光性処方物を製造した。光-DSC測定を、3 W/cm³の強度を用いて実施例10および11と同様にしてい、そして結果を以下の表7～12に示す。

30

【0083】

最初に、両方の開始剤の処方物を、いかなる増感剤も添加することなく、新しいランプを用いて照射した。結果は表7において見られ得る。

【0084】

【表 7】

表7:増感剤を用いない400-500 nmでの光-DSC分析

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol $\cdot$ l $^{-1}\cdot$ s $^{-1}$]
B12	DPITTA	45	166	297	0.007
V15	DPI-SbF ₆	—	—	—	—

40

【0085】

DPI-SbF₆については重合反応が検出され得なかったが、DPITTAは、増感剤を用いなくとも、約45 %の変換を達成した。

【0086】

その後、それぞれ0.05 %および0.10 %のITXを増感剤として添加した。

【0087】

50

【表 8】

表8:0.05 %のITXを用いた400-500 nmでの光-DSC分析

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol $\cdot$ l $^{-1}\cdot$ s $^{-1}$]
B13	DPITTA	95	16	32	0.382
V16	DPI-SbF ₆	83	17	31	0.299

【0088】

10

【表 9】

表9:0.10 %のITXを用いた400-500 nmでの光-DSC分析

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol $\cdot$ l $^{-1}\cdot$ s $^{-1}$]
B14	DPITTA	92	15	30	0,368
V17	DPI-SbF ₆	85	15	30	0,344

【0089】

20

本発明に従って分かり得るように、一方ではかなり(実施例13)および中程度に(実施例14)高い重合速度がそれぞれ比較可能なタイミングを用いて達成され得、そして主として、他方では有意により高い変換が達成され得る。

【0090】

次に、図13および14において、反応熱の発生を比較し、前者の場合は、驚くべきことに、公知の開始剤がより低いITX濃度でより良好に機能を果たすことを示し、しかしながら、増感剤の量を2倍にした場合、DPITTAによる開始はかなり速くかつより強力な速度で起こる。

【0091】

続いて、両方の開始剤を、増感剤として3つの種々の量、特に0.01 %、0.05 %および0.10 %のペリレンと組み合わせ、なぜなら、ペリレンの吸収スペクトルは、Omnicultureランプの発光スペクトルとよく対応し、より低い増感剤濃度を可能とするからである。結果を以下の表10～12および図15～17に示す。

30

【0092】

【表 10】

表10:0.01 %ペリレン

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol $\cdot$ l $^{-1}\cdot$ s $^{-1}$]
B15	DPITTA	67	18	180	0.052
V18	DPI-SbF ₆	60	24	132	0.047

40

【0093】

【表 1 1】

表11:0.05 %ペリレン

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
B16	DPITTA	92	16	32	0.400
V19	DPI-SbF ₆	67	17	159	0.087

【0094】

10

【表 1 2】

表12:0.10 %ペリレン

例	開始剤	C [%]	$t_{\max}$ [s]	$t_{95\%}$ [s]	R_p [mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹]
B17	DPITTA	89	12	30	0.373
V20	DPI-SbF ₆	82	10	49	0.299

【0095】

20

概して、表 1 0 ~ 1 2 および図15 ~ 17は、全ての試験パラメーターにわたってDPITTAが公知の開始剤DPI-SbF₆と比較して優れていることを明確に示す。

【0096】

従って、DPITTAもまた、増感剤の存在下、市販の比較の開始剤よりもより良好な結果を達成する。

【0097】

実施例18 - 適用例「ケミカルアンカー」

ケミカルアンカーは、ねじ、ボルト、ねじ棒などを穴に固定することを可能とする処方物である。2つの選択肢の間での選択がある:短いポットライフを有する速い反応時間または非常に速い硬化を有する不利な非常に長いトップライフに関連した長いポットライフ。従って、ケミカルアンカーの主要部としてのラジカル誘起カチオンフロンタル重合(RICFP)によって硬化され得る処方物の使用は有利であり、長いポットライフに非常に速い硬化を組み合わせる。反応は、(UV)光の照射によって、または熱の局所的付与(例えば、はんだごてまたはホットエアガンを用いて)によって開始され得る。

30

【0098】

処方物

典型的な処方物は、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルなどのエポキシド樹脂、本発明の開始剤DPITTAなどのカチオン光開始剤、およびベンゾピナコールなどのラジカル熱開始剤からなる。処方物を製造するために、開始剤をできる限り少量のジクロロメタンに溶解し、次いで樹脂と混合する。次いで、ジクロロメタンを真空中、50 で攪拌下、完全に除去する。

40

【0099】

【表 13】

表13:予備処理していない穴のための典型的な処方物

成分	濃度 [Mol-%]	質量 [g]	注釈
ビスフェノールAジグリシジルエーテル	—	27.23	BADGE
ジフェニルヨードニウム テトラキス(パーフルオロtert-ブチル)アルミネート	0.5	0.50	DPI TTA
1,1,2,2-テトラフェニルエタンジオール	4.0	1.17	TPED, ベンゾピナコール
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	7.2	1.36	GPTMS プライマー

10

【0100】

穴の調製

パーカッションドリルを用いて、花崗岩、コンクリートおよび煉瓦に直径14 mmの穴を開けた。次いで、穴を圧縮空気ですばり掃除し、いかなる付着したごみも除去した。岩とエポキシド処方物との間の接着が不十分であり得るので、プライマーを用いて改善し得る。プライマーは、処方物と混合され得るか、あるいは穴に予備的に付与され得る。本願の場合、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランをプライマーとして用いた。

20

【0101】

方法A：穴を直接予備処理する

予備処理として、50 mlのエタノール(96%)、0.23 mlの3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよび1.5 mlの希酢酸(氷酢酸:水1:10)を含有する処方物を調製した。穴をこの溶液で完全に満たし、室温で約1時間作用させた。次いで、岩(コンクリート、花崗岩および煉瓦)をオープン中、60℃で一晩保持した。翌日、溶液は完全に乾燥した。次いで、このような予備処理を行った穴を「下塗りした」と呼ぶ。

【0102】

方法B：プライマーを反応処方物に加える

開始剤と共に、追加の5重量%の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを上記樹脂処方物に加えた。樹脂の添加後、溶媒を除去し、そして処方物を脱気した。

30

【0103】

ねじ棒

ねじ棒(直径12mm)を11 cmの長さに切断し、そしてそれらの端部をバリ取りし、岩の中に差し込んだ。穴の大きさ(14 mm)およびねじ棒の直径は、1 mmの環状の間隙を生じる。

【0104】

重合

穴の体積の約半分を反応処方物で満たし、次いでねじ棒を中心に配置した。次いで、流体で満たされかつ8 mmの直径を有する光導波路を介して320~500 nmのフィルターを備えたUV可視光源を用いて処方物の可視表面を照射することによって反応を開始した。光導波路の出口での照射強度は、3 W/cm²に設定した。

40

【0105】

引張強度試験

次いで、得られたサンプルを引張試験機(Zwick Z250)を用いて試験し、ねじ棒と岩との間のポリマーの接着を試験した。このねじ棒に、2つのナットを用いて第2のねじ棒を固定し、次いで第2のねじ棒を引張試験機にクランプした。カウンターベアリングを用いて岩を下方に固定した。

【0106】

試験を10 mm/minの速度で行った。表14は、典型的な最大に必要な力を示す。プライマーを処方物に加えた場合に達成される結果と穴を予備処理することによって達成される結果とに有意な差異がないことに留意すべきである。さらに、煉瓦は、棒を引き抜く試み

50

の間に、常に部分的に破壊された。

【 0 1 0 7 】

【表 1 4】

表14:ねじ棒を穴から取り出すために必要な力

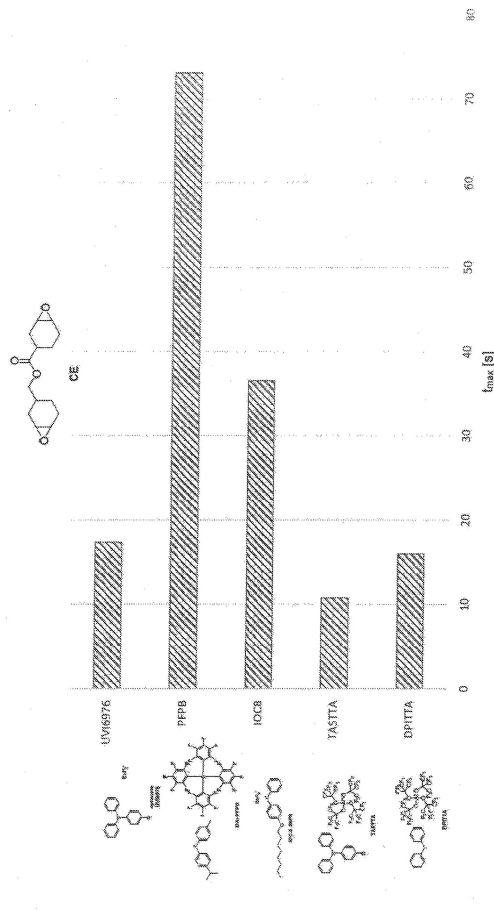
材料	最大力[N]
コンクリート	1100
煉瓦	1050
花崗岩	500

【 0 1 0 8 】

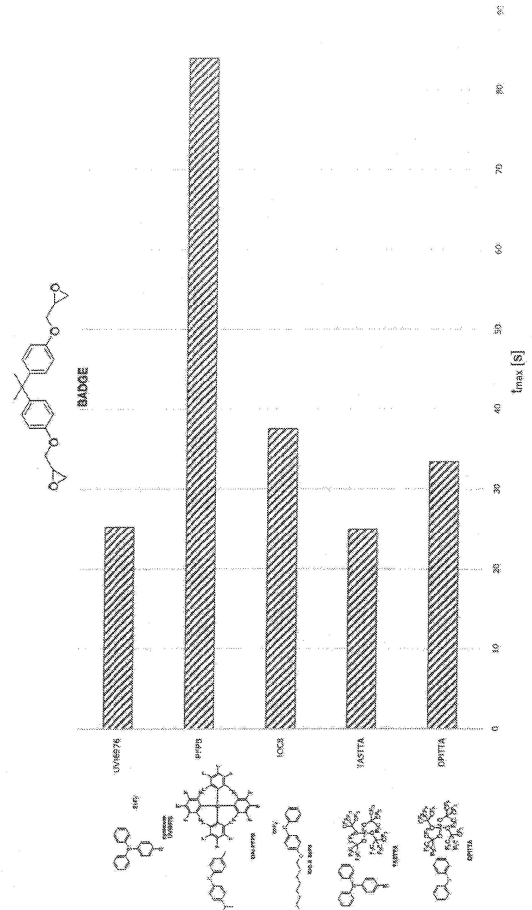
10

要約すれば、上記に示すように、本発明による実施例は、先行技術に対する本発明の優位性を際立って確認し、これは本発明者らの研究の前には予想されなかった。

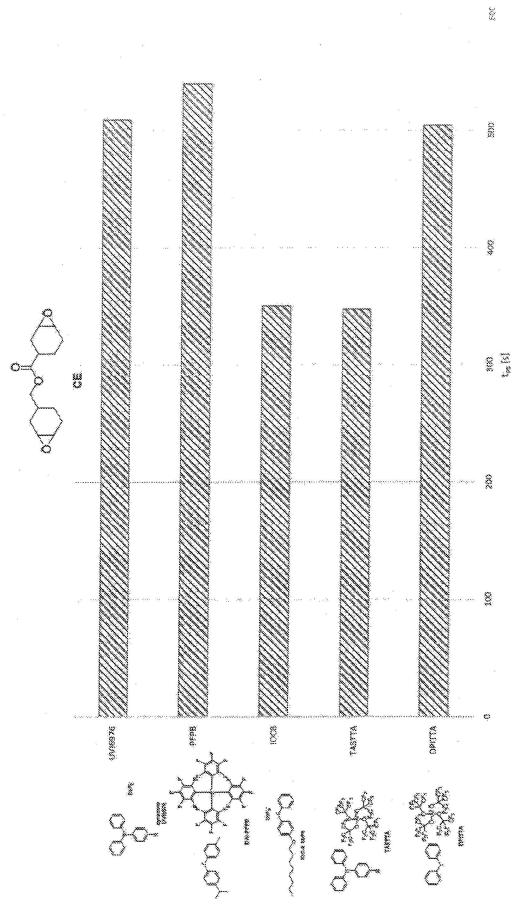
【 図 1 】



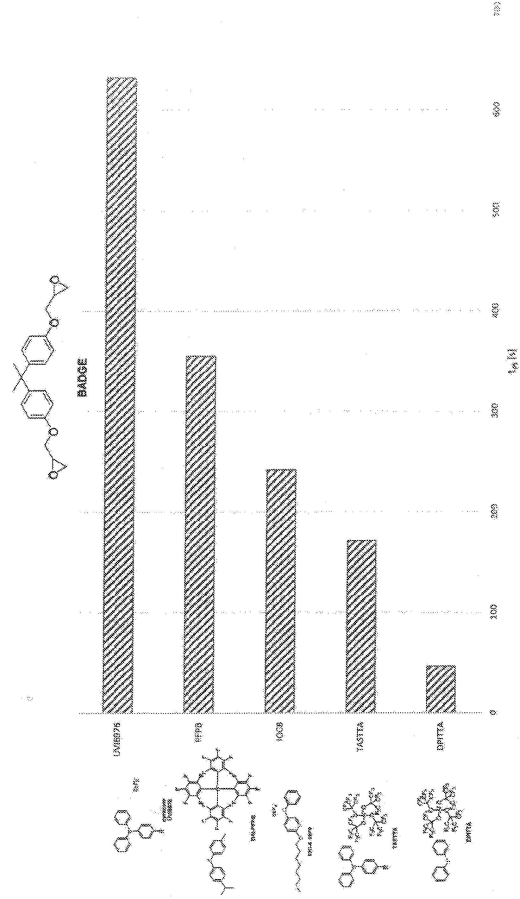
【 図 2 】



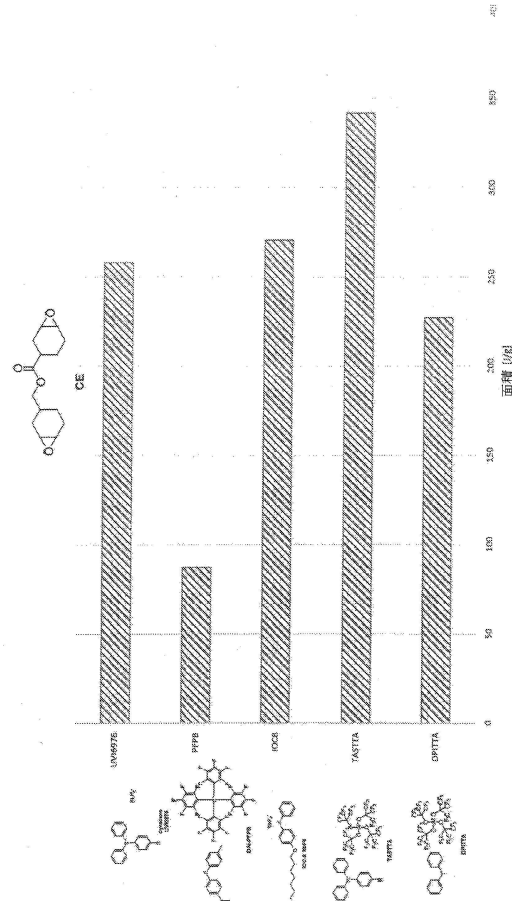
【図 3】



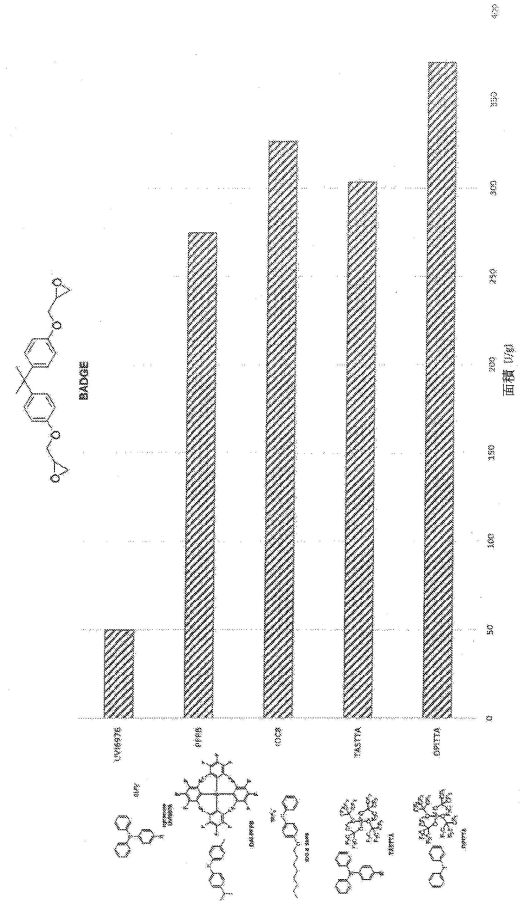
【図 4】



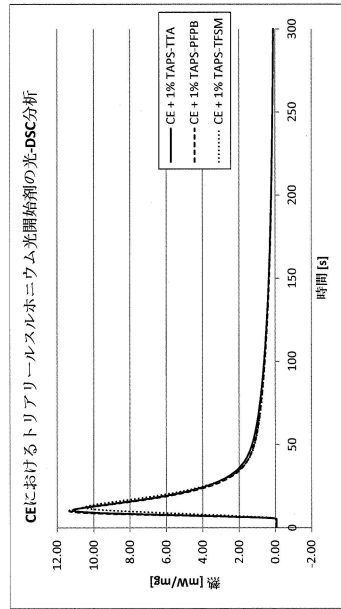
【図 5】



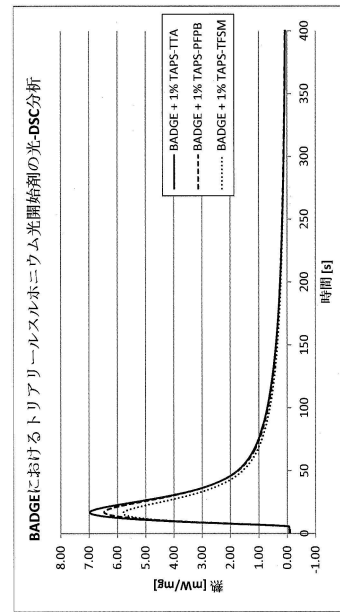
【図 6】



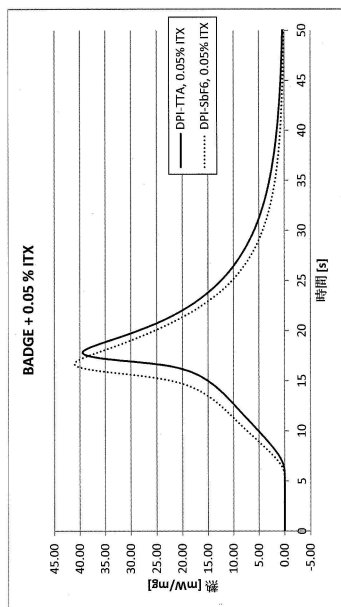
【図 1 1】



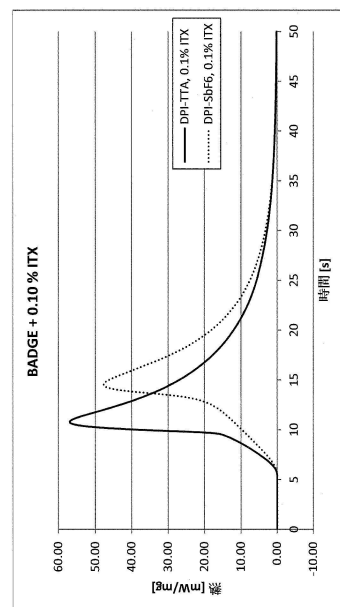
【図 1 2】



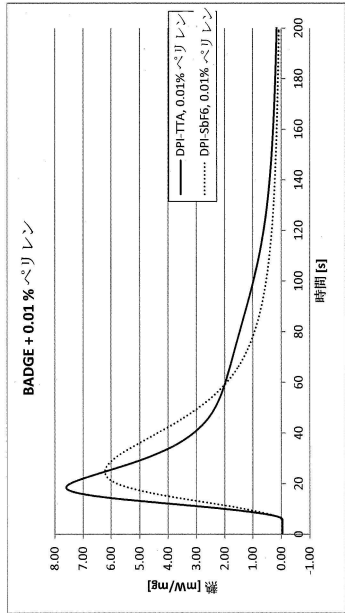
【図 1 3】



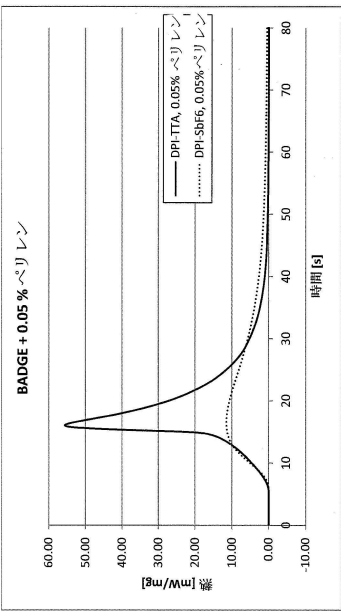
【図 1 4】



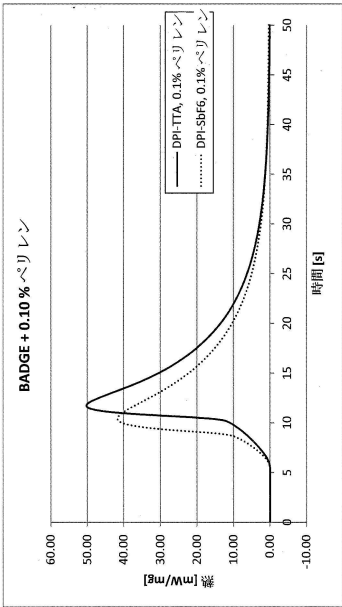
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

- (74)代理人 100080791
弁理士 高島 一
- (74)代理人 100125070
弁理士 土井 京子
- (74)代理人 100136629
弁理士 鎌田 光宜
- (74)代理人 100121212
弁理士 田村 弥栄子
- (74)代理人 100163658
弁理士 小池 順造
- (74)代理人 100174296
弁理士 當麻 博文
- (74)代理人 100137729
弁理士 赤井 厚子
- (74)代理人 100151301
弁理士 戸崎 富哉
- (72)発明者 リスカ、ロベルト
オーストリア国、２１２３ シュラインバッハ、ムーラツシュトラッセ ２６
- (72)発明者 ボンゼ、ダニエル
オーストリア国、１１９０ ウィーン、フリードルガッセ ４０／２０
- (72)発明者 クロッシング、インゴ
ドイツ国、７９１０４ フライブルク イム プライスガウ、アルベルトシュトラッセ ２１
- (72)発明者 クナーク、パトリック
オーストリア国、１１６０ ウィーン、タリアシュトラッセ ４６／１１＋１２

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開２００６－２８２６３３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 0 8 G 5 9 / 6 8

C 0 7 F 5 / 0 6

C 0 8 F 2 / 4 8

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)