

(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2008-517087
(P2008-517087A)

(43) 公表日 平成20年5月22日(2008.5.22)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00 (2006.01)		CO8L 101/00	4J002
CO8K 9/00 (2006.01)		CO8K 9/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-536189 (P2007-536189)	(71) 出願人	596009652
(86) (22) 出願日	平成17年10月14日 (2005.10.14)		ケミスケ ファブリック ブデンヘイム
(85) 翻訳文提出日	平成19年5月29日 (2007.5.29)		ドイツ国 ブデンヘイム ディー-552
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/055282		57 レインシュトラッセ 27
(87) 国際公開番号	W02006/042830	(74) 代理人	100098729
(87) 国際公開日	平成18年4月27日 (2006.4.27)		弁理士 重信 和男
(31) 優先権主張番号	102004050479.2	(74) 代理人	100116757
(32) 優先日	平成16年10月15日 (2004.10.15)		弁理士 清水 英雄
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100123216
			弁理士 高木 祐一
		(74) 代理人	100089336
			弁理士 中野 佳直
		(74) 代理人	100148161
			弁理士 秋庭 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高難燃性製品製造用成形材、そのための顔料及びその用途

(57) 【要約】

【課題】熱可塑性プラスチックのマトリックスとその中に分散された微粒子状顔料を有する高難燃性製品製造用成形材は、該顔料が光感受性でレーザー光の影響下色を変化させるもので、ハロゲン不含の難燃性有機窒素塩基の少なくとも一つと(i)少なくとも二つの異なる陽イオンとの混合塩の少なくとも一つ及び/又は(ii)加熱すると上記(i)のように少なくとも二つの異なる陽イオンとの塩型の化合物の少なくとも一つに変態できる塩型の化合物の混合物との反応生成物(上記(i)及び(ii)で、該陽イオンの少なくとも一つは、元素Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W及びCeからなる群(A)から選択され、そして少なくとも一つの異なる陽イオンは長周期の元素周期表のIIA及びIIIB族の第3~6周期の元素、IVB族の第5~6周期の元素、IIIA~VIIA及びVIII族の第4~5周期の元素及びランタノイドの元素からなる群(B)から選択される)であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性物質から形成されたマトリックスを備え且つその中に分散された微粒子状顔料を備えている高難燃性製品製造用成形材であって、該顔料は光感受性であり、且つ、レーザー光の影響下に色を変化させるもので、そして、該顔料は、ハロゲン不含の難燃性有機窒素塩基の少なくとも一つと、

(i) 少なくとも二つの異なる陽イオンとの混合塩の少なくとも一つ、及び/又は、
(ii) 加熱すると、上記(i)におけるように、少なくとも二つの異なる陽イオンとの塩型の化合物の少なくとも一つに変態することのできる塩型の化合物の混合物、
との反応生成物

(ここで、上記(i)及び(ii)において、該陽イオンの少なくとも一つは、元素Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W 及び Ceからなる群(A)から選択されたもので、そして、少なくとも一つの異なる陽イオンは、長周期の元素周期表のIIA及びIIIB族の第3~6周期の元素、IVB族の第5~6周期の元素、IIIA~VIIA及びVII族の第4~5周期の元素、及びランタノイドの元素からなる群(B)から選択されたものである)

であることを特徴とする難燃性製品製造用成形材。

【請求項 2】

該顔料が10 μmより小さい平均粒子サイズ(d_{50})、好ましくは5 μmより小さい平均粒子サイズ(d_{50})を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の成形材。

【請求項 3】

上記群(A)及び(B)から選ばれた各種の陽イオンに加えて、長周期の元素周期表のIA族の第2~5周期の元素から選択された陽イオンをさらに含有していることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の成形材。

【請求項 4】

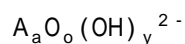
該顔料が、陰イオンとして、元素周期表から選択されたオキソ陰イオン(ただし、ホスフィナート及びジホスフィナートを除く)及び/又はその重合体、有機カルボン酸の陰イオン、又は、炭酸の陰イオン、との塩型の化合物を含有していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一に記載の成形材。

【請求項 5】

該顔料が、陰イオンとして、リン原子含有オキソ陰イオン、特に、シアヌレート-陰イオン、ホスファート-陰イオン、縮合ホスファート-陰イオン、ホスホナート-陰イオン、ホスフィット-陰イオン及び混合ヒドロキサイド-ホスファート-陰イオンであることを特徴とする請求項 4 に記載の成形材。

【請求項 6】

該顔料の陰イオンが、一般式:



(ここで、Aは、五価のリン原子、四価のモリブデン原子、又は、六価のタンゲステン原子で、a, o 及び z は、独立に、1 ~ 20の範囲のいずれかの数で、y は、0 ~ 10の範囲のいずれかの数を表す)

であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一に記載の成形材。

【請求項 7】

該顔料の陽イオンが、銅、錫、アンチモン、鉄、及び/又は、ホウ素から成るものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一に記載の成形材。

【請求項 8】

該塩型の化合物の陰イオンが、五価のリン(V)の酸及び/又は三価のリン(III)の酸又はそれらの縮合生成物、又は、任意にさらなるヒドロキシルイオンを伴っているものから成っており、そして、該陽イオンが、CuとFe又はCuとSn又はCuとSb又はSnとFeから成るものであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一に記載の成形材。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

該群(A)及び(B)の化合物が一緒になることにより、その化合物の照射を受けていない化合物が使用光の波長領域で吸収を起こすことを特徴とする請求項1～8のいずれかーに記載の成形材。

【請求項10】

添加物としてリンの化合物と一緒に立体的に嵩高いフェノールの少なくとも一つを含有していることを特徴とする請求項1～9のいずれかーに記載の成形材。

【請求項11】

該熱可塑性マトリックスが、任意にガラスファイバー強化された、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリメタクリレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、アクリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、アクリロニトリル-スチレン-アクリルエステル(ASA)、ポリカルボナート、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルケトン、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ポリウレタン及び/又はそれらの共重合体及び/又はそれらの混合物から成ることを特徴とする請求項1～10のいずれかーに記載の成形材。

10

【請求項12】

該ハロゲン不含の有機窒素塩基が、メラミン、シアヌル酸メラミン、オルトリン酸メラミン、オルトリン酸ジメラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、ホウ酸メラミン、リンの酸のエステルのメラミン塩、更に、III-及びV-価のフォスフォロキシ化合物の塩、ポリリン酸アンモニウム、リン酸ホウ素、及びそれらの混合物、並びにペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、THEIC、トリアシン(triacin)ポリマー類、尿素、グアニジン、メラム又はメレムなどの相乗作用剤とのそれらの混合物から成ることを特徴とする請求項1～11のいずれかーに記載の成形材。

20

【請求項13】

請求項1～12のいずれかー記載の顔料を、高難燃性でレーザー書き込み可能なプラスチック製品、特に熱可塑性物質から形成された製品の製造に使用すること。

【請求項14】

請求項1～12のいずれかー記載の顔料を、高難燃性であると同時にレーザー書き込み可能なプラスチック製品の製造に使用すること。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

難燃化物質を微細な粒子の形態でプラスチックに添加し、その微細な粒子をプラスチック製品の全体に分散させたり、その表面領域に分散させることは知られている。例えば、独国特許出願公開第101 45 093号明細書(DE-A-101 45 093)〔特許文献1〕には、グアニジン、メラミン又はメラミン誘導体などの有機窒素塩基のポリホスファートがプラスチック製品中の防炎剤(難燃化剤)として、そして、繊維製品の耐炎剤として記載されている。国際公開第00/02869号パンフレット(WO-A-00/02869)〔特許文献2〕には、ポリホスファート塩、特にガラスファイバー強化ポリアミド及びポリエステル中のポリホスファート塩が、防炎剤として記載されている。他の有機窒素塩基が多くの他の文献で防炎剤として提案されている。その工業の分野での傾向は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム又はシアヌル酸メラミンなどのハロゲン不含の防炎剤をその目的のために使用するというものである。

40

【0002】

【特許文献1】独国特許出願公開第101 45 093号明細書(DE-A-101 45 093)

【特許文献2】国際公開第00/02869号パンフレット(WO-A-00/02869)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

そうした防炎剤をハロゲン不含の熱可塑性物質に分散させると、望んでいないプラステ

50

ックの性質を変えるという良くない効果が発生しうる。

多くの応用分野で、難燃性であり且つレーザー光を使用して書き込んだり加工することができるプラスチック製品を製造することが求められている。しかしながら、実用上での問題がある。ハロゲン不含の耐炎性の防炎剤は十分なコントラストを示さないもので、それらは何ら実用性がないということが判明したのである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の目的は、プラスチック製品がそのプラスチックとしての性能に悪影響を及ぼすことなくレーザー書き込み可能とされていることを確実にしているプラスチック成形材を提供することにある。本発明の成形材は、熱可塑性物質（熱可塑性プラスチック）から形成されたマトリックスを備え且つその中に分散された微粒子状顔料（ピグメント）を備えている高難燃性製品製造用のものであって、該顔料は光感受性であり、且つ、レーザー光の影響下に色を変化させるものであることを特徴とし、そして、

10

該顔料は、ハロゲン不含の難燃性有機窒素塩基の少なくとも一つと、

(i) 少なくとも二つの異なる陽イオンとの混合塩の少なくとも一つ、及び/又は、

(ii) 加熱すると、上記(i)におけるように、少なくとも二つの異なる陽イオンとの塩型の化合物の少なくとも一つに変態することのできる塩型の化合物の混合物、

との反応生成物

(ここで、上記(i)及び(ii)において、該陽イオンの少なくとも一つは、元素Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W 及び Ceからなる群(A)から選択されたもので、そして、少なくとも一つの異なる陽イオンは、長周期の元素周期表のIIA及びIIIB族の第3~6周期の元素、IVB族の第5~6周期の元素、IIIA~VIIA及びVII族の第4~5周期の元素、及びランタノイドの元素からなる群(B)から選択されたものである)

20

であることを特徴としている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

該マトリックス用材としては如何なる公知のプラスチックをも使用でき、それらは、例えば、ウルマン化学百科事典(Ullmann's Encyclopedia of Chemistry, 第15巻、457頁)に記載されており、そして、既にレーザー加工用に使用されているものである。好適なプラスチックとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリメタクリレート、ポリオキシメチレン、ポリビニルアセタール、ポリスチレン、アクリル-ブタジエン-スチレン(ABS)、アクリロニトリル-スチレン-アクリルエステル(ASA)、ポリカルボナート、ポリエーテルサルホン、ポリエチルエーテルケトン、ポリ塩化ビニル、そして熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。

30

【0006】

本明細書中、ポリアセタールとは、オキシメチレン(CH₂-O)基を実質的に含有しているポリマー類を指している。本明細書ではそれらはポリオキシメチレンホモポリマー、テルポリマー及びブロックコポリマーを包含するものである。

40

本明細書中、ポリエステルとは、主鎖に繰り返しのエステル基を持っている熱可塑性ポリマー類を指している。例えば、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、シクロヘキサンジカルボン酸、これらのカルボン酸の混合物及びエステル形成誘導体から選択されたものと、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,4-ブテンジオール又は1,6-ヘキサンジオール、1,4-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-ジ-(ヒドロキシメチル)-シクロヘキサン、ビスフェノール A, ネオペンチルグリコール、オリゴ-又はポリ-エチレングリコール、オリゴ-又はポリ-プロピレングリコール、オリゴ-又はポリ-(テトラメチレン)グリコールなどの二価のアルコール(ジオール)、これらのジオールの混合物及びそのエステル形成誘導体から選択されたものとの重縮合生成物並びに

50

その他の可能なモノマーとのその重縮合生成物である。

【0007】

特に好ましいマトリックス成分としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、そして、ポリエーテル-エステルブロックコポリマーが挙げられる。

本明細書中、ポリアミドとは、主鎖に繰り返しの酸アミド基を持っている熱可塑性ポリマー類を指している。本明細書ではそれらはアミノ酸型及びジアミン-ジカルボン酸型のホモポリマー類と他の可能なAA-、BB-及びAB-モノマーとのコポリマー類との両方を包含するものである。使用できるポリアミド類は、公知であり、例えば、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 11th Edition, 315 to 489頁, John Wiley & Sons, Inc, 1988に記載されている。

10

【0008】

ポリアミドとしては、例えば、ポリヘキサメチレンアジピン酸アミド、ポリヘキサメチレンアゼライン酸アミド、ポリヘキサメチレンセバシン酸アミド、ポリヘキサメチレンドデカン二酸アミド、ポリ-11-アミノウンデカン酸アミド及びビス-(p-アミノ-シクロヘキシル)-メタンドデカン酸アミド、又は、例えば、ポリカプロラクタム又はポリラウリンラクタムなどのラクタム類の開環により得られる生成物が挙げられる。さらに、酸成分としてのテレフタル酸又はイソフタル酸に基づいているポリアミド類、及び/又は、ジアミン成分としてのトリメチルヘキサメチレンジアミン又はビス-(p-アミノシクロヘキシル)-プロパンに基づいているポリアミド類、並びに、該ポリマー類又はそれらの成分の2種以上を共重合させて製造したポリアミド樹脂が適している。例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ヘキサメチレンジアミン及びカプロラクタムの共重縮合物が挙げられる。

20

【0009】

本明細書中、ポリアリーレンスルフィドとは、実質的に芳香族の主鎖に繰り返しの硫黄の基を持っている熱可塑性ポリマー類を指している。それらのものとしてはホモポリマー類及びコポリマー類が挙げられる。

本明細書中、配合成分として使用する熱可塑性ポリマーは、部分的に結晶性のポリマーや液晶性のポリマーや無定形のポリマーといった如何なるものであってもよい。

本明細書中、光感受性化合物とは、有機又は無機の塩型の化合物で、異なっている陽イオンの上記したような組合せを持ったもの、又は、塩型の化合物の混合物で、異なっている陽イオンの上記したような組合せを持ったものであり、レーザー光源の影響下に色を変えるものである。

30

可塑性のポリウレタン(PUT)は、特に適している。それはその機械的性状が良好であり、安価に加工できるからである。熱可塑性のポリウレタンは、数多くの文献並びに特許文献から良く知られている。

【0010】

上記(i)及び(ii)に記載した様々なもののうちで、顔料(ピグメント)、すなわち、熱可塑性マトリックス物質の中に微細に分散する顔料は、少なくとも二つの異なる陽イオンとの混合塩、又は、未だ変態せしめられていない前駆物質であるが、それは、加熱、例えば、該顔料を溶融することにより熱を加えると、少なくとも二つの異なる陽イオンと一緒に上記カテゴリー(i)の混合塩を形成するといった前駆物質から成っているものである。

40

非常に驚くことに、金属成分は、混合塩としてであろうと前駆体としてであろうと、レーザーによる書き込み性能あるいは加工性能に関してコントラストを改善し、同時に防炎性を改善する。

【0011】

一方で難燃化性能を有し、他方でレーザー光を吸収することによりレーザーによる書き込みを可能にするといった該顔料の作用で、上記したような本発明の作用効果が得られる。本顔料は、ハロゲン不含の難燃性有機窒素塩基の少なくとも一つと、上記(i)及び(ii)の成分のうちの一つと、の反応生成物である。該有機窒素塩基は、有利には、メラミン又はメラミン誘導体、例えば、シアヌル酸メラミン(メラミンシアヌレート)、オルトリン

50

酸メラミン（メラミンオルトホスファート）、オルトリン酸ジメラミン（ジメラミンオルトホスファート）、ピロリン酸メラミン（メラミンピロホスファート）、ポリリン酸メラミン（メラミンポリホスファート）、ホウ酸メラミン（メラミンボラート）、リンの酸の部分エステルメラミン塩、フォスフォロキシ化合物の塩、ポリリン酸アンモニウム（アンモニウムポリホスファート）、リン酸ホウ素、それらの配合物などである。使用される防炎剤は、トリアジンポリマー類、メレム、メラム、尿素、グアニジンなどの中で使用されることもできる。

【0012】

本発明で使用される用語「塩型の化合物又は塩」とは、水中で陽イオン及び陰イオンに少なくとも部分的に解離する、あるいは、酸の残基及び塩基の残基からなる化合物を意味する。

10

用語「色が変わる」とは、一つの色の濃淡（明暗）の度合いから別のそれに移ること、例えば、黄色から赤色となるとか、透明色から黒色に変わることなどを意味する。

また、本明細書で本用語は、色の明るさ（明度）の変化、例えば、薄い褐色から濃い褐色に変化するあるいはプラスチックの色を脱色することなども意味する。

【0013】

用語「微粒子状」とは、該顔料が平均粒子サイズ(d_{50})とか第一次の粒子の粒子のサイズとして与えられた量的なパラメータを持つ微細な固体粒子の形態であることを意味する。第一次の粒子のサイズはナノメートル(nm)からマイクロメートル(μm)の範囲にある。適している第一次の粒子は、 $10\ \mu\text{m}$ より小さい平均粒子サイズ(d_{50})、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ より小さい平均粒子サイズ(d_{50})を有するものである。

20

また、本発明の範囲内では、該顔料は更なる陽イオンを含有することができ、特にIA族の第2~5周期の元素から選択されたものを含有することができる。該顔料に、付加的な無機酸化物及び/又はさらなる色生成添加物及び/又は性状を修飾する通常の添加物、例えば、UV安定化剤、風解、熱による攻撃や熱酸化による攻撃に対する安定化剤、加水分解に対する抵抗性やアジド分解に対する抵抗性を改善するためのもの、潤滑剤、離型助剤、結晶化制御物質、核形成剤、充填剤、軟化剤及びその他の添加物などを添加することも可能である。

【0014】

本発明の顔料により得られる色の違いは、異なる光源下で局部的に異なる光強度として、局部的に異なる色値、例えば、CIE-LAB表色系でのそれとして、あるいは、RGB系の局部的に異なる色値として観察されることができる。

30

普通、元素は利用されるレーザー光の波長の範囲でできるだけ強い吸収があるように選択される。

使用レーザー光の波長は何ら制限はない。適しているレーザーは、一般的には、 $157\ \text{nm}$ ~ $10.6\ \text{mm}$ の範囲の波長、好ましくは $532\ \text{nm}$ ~ $10.6\ \text{mm}$ の範囲の波長を有している。例えば、 CO_2 レーザー($10.6\ \text{mm}$)及びNd:YAGレーザー($1064\ \text{nm}$)又はパルスUVレーザーが挙げられる。

【0015】

典型的なエキシマーレーザーは次のような波長を有している： F_2 エキシマーレーザー($157\ \text{nm}$)、ArFエキシマーレーザー($193\ \text{nm}$)、XeClエキシマーレーザー($308\ \text{nm}$)、XeFエキシマーレーザー($351\ \text{nm}$)、そして、 $532\ \text{nm}$ (2 逓倍)の波長、 $355\ \text{nm}$ (3 逓倍)の波長又は $265\ \text{nm}$ (4 逓倍)の波長を持つ周波数逓倍Nd:YAGレーザー。特に好ましくは、Nd:YAGレーザー(1064 又は $532\ \text{nm}$)及び CO_2 レーザーを使用する。使用されるレーザーのエネルギー密度は、一般的には、 $0.3\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ~ $50\ \text{J}/\text{cm}^2$ の範囲、好ましくは $0.3\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ~ $10\ \text{J}/\text{cm}^2$ の範囲である。パルスレーザーを使用する場合は、パルスの周波数は、一般的には、 1 ~ $30\ \text{kHz}$ の範囲である。

40

本明細書中、用語「光感受性の化合物」とは、異なった陽イオンの上記した組合せを有している有機又は無機の塩型の化合物又は異なった陽イオンの上記した組合せを有している塩型の化合物の混合物であって、それらは照射を受けた領域でレーザー光源の影響下に

50

色が変化するものであるものを意味する。

【0016】

これらの化合物は、一以上の陰イオンと複数の陽イオン、好ましくは少なくとも二つの陽イオン（それぞれは異なった元素から誘導されたものである）との一定の化学量論的な割合のものを有している古典的な塩であってよい。しかし、それらは異なった元素から誘導された少なくとも二つの陽イオンを与える非化学量論的な割合の化合物であってよい。

少なくとも二つの異なった元素からなる陽イオンを有している化合物を与えることのできるものである限り、いかなる陰イオンも使用できる。好ましくは、該陰イオンは、少なくとも二つの異なる元素を含有しているものを使用できる。

【0017】

特に好ましい成分は、陰イオンとして、元素周期表から選択されたオキソ陰イオン〔ただし、ホスフィナート塩（ホスフィン酸塩）及びジホスフィナート塩（ジホスフィン酸塩）を除く〕及び/又はその重合体を持っており、また有機カルボン酸類並びに炭酸類の陰イオンを持っている（但し、複数の陽イオンを持っている混合化合物はそれと一緒に形成されるものである）。

好ましい組合せは、照射を受けていない化合物が使用光の波長の領域で吸収を起こすものである。

【0018】

より好ましい組合せは、照射を受けていない化合物の固有色が陽イオンのモル比を変えることにより調節されているものである。

本発明の一つの実施態様では、照射を受けてない成分はいかなる固有色を有していてもよく、そして照射を受けた成分はできるだけ異なった色の違いを有しているものである。CIE Lab表色系では、これはdE*が高い値をとることを意味している。ここで

【0019】

【数1】

$$dE^* = 2\sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

式中、符号1は、照射を受けていない成形材を表し、そして符号2は照射を受けた成形材を表している。

【0020】

当該CIE L*a*b* (Lab)表色系は、国際照明委員会〔the International Illumination Commission (Commission Internationale d'Éclairage) 1976〕が提唱する色空間で、ここではL* = 色の明るさ(明度, lightness)、a* = 赤-緑の色情報、そしてb* = 黄-青の色情報である。

【0021】

本発明の好ましい具体例では、照射を受けていない化合物は最高の可能な明度（CIE Lab色空間でできるだけ高い明度値L*）を有しており、そして、できるだけ少ない固有色（すなわち、黒-白軸からの偏位ができるだけ少ない：できるだけ小さいa*値で、できるだけ小さいb*値）を有する。この場合に照射を受けた化合物は、できるだけ低い明度（できるだけ低い明度値L*）を有し、一方、できるだけ少ない固有色（できるだけ小さなa*値で、できるだけ小さいb*値）を有している。

【0022】

本発明のさらなる好ましい具体例では、照射を受けていない成分はできるだけ高い明度（CIE Lab色空間でできるだけ高い明度値L*）を有しており、そして、できるだけ少ない自己色（黒-白軸からの偏位ができるだけ小さい：できるだけ小さいa*値で、できるだけ小さいb*値）を有する。この場合に照射を受けた化合物は、できるだけ目立った固有色（できるだけ高いa*値で、できるだけ高いb*値）を有している。

【0023】

10

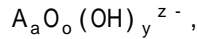
20

30

40

50

本発明の組成物の好ましい具体例では、上記成分の陰イオンは次の一般式：



(上式中、A = 3価又は5価のリン、4価のモリブデン、又は、6価のタングステン；a、o及びzは、独立に、1~20の値のいずれかを示し、yは0~10の値のいずれかである)を有するものである。

本発明の組成物のさらなる好ましい具体例では、該顔料は、銅、錫、アンチモン、そして、鉄からなる群から選択された二つの異なった元素の少なくとも一つの組合せを有している。

【0024】

本発明の組成物の特に好ましい具体例では、該顔料は5価のリン(V)の酸及び/又は3価のリン(III)の酸の陰イオン、それらの縮合生成物、あるいは、任意にさらなるヒドロキシドイオンを有しているもの、及び、陽イオンとして、CuとFe又はCuとSn又はCuとSb又はSnとFeを含有している。

好ましくは、特に高い熱安定性を有して、ポリマーにドーブされて配合製品を製造した時にいかなる分解も生じない金属塩が使用される。200 を超える熱安定性(2%重量減量)、好ましくは250 を超える熱安定性(2%重量減量)、そして、特に300 を超える熱安定性(2%重量減量)を有している塩又はリガンドが使用される。

【0025】

光感受性で防炎性のある配合物は、有機窒素塩基を成分(i)又は(ii)を持つ金属化合物でドーブしたり、有機窒素塩基を成分(i)又は(ii)を持つ金属化合物と反応せしめたり、有機窒素塩基と成分(i)又は(ii)を持つ金属化合物とを混合することにより得られる。用語「ドーブする」とは、粉末状態の該固体成分の一以上のものの混合物を製造すること並びに溶解されている状態又は懸濁状態の該固体成分の一以上のものを混合し、次に粉末の生成物を乾燥することの双方を意味する。

本発明の生成物は、難燃性とレーザー書き込み可能性能を有している。

【0026】

また、本発明は、該成形材に関し、上記で特定した特性を持った難燃性と同時にレーザー書き込み可能なプラスチック製製品の製造のための顔料にも関する。さらに、本発明は、同様に難燃性で、レーザー書き込み可能なプラスチック製製品、特に熱可塑性物質(熱可塑性プラスチック)より得られた製品を製造するための、上記で特定した特性を持った顔料の用途にも関する。

【実施例1】

【0027】

本発明の成形材用顔料は次のようにして製造された：

水酸化銅(0.1 モル)及びイソシアヌル酸(0.1 モル)を水と共にミキサーに入れ、激しくかき混ぜた。かくして中和反応が起こり、塩が形成される。次に、リン酸スズ、 $Sn_3(PO_4)_2$ (1 モル)を添加した。30分後、メラミン(10 モル)及びシアヌル酸(10 モル)を正確に1:1の比率で添加した。混合物の全体を、1時間攪拌し、次に110 で減圧乾燥した。

【0028】

得られた顔料と一緒に次の成分を使用して本発明の成形材を得た。その防炎性及びレーザーによる書き込み性能を調べた。

レーザーは、市販のNd-YAGレーザー(波長1064 nm)であった。コントラスト値はマイクロスコープに搭載されたデジタル式カメラとイメージ評価ソフトを使用して決められた。UL94に従ってUL Boxを使用して防炎性を決定した。CTI値は、標準DIN IEC 60112/VDE 030 3 Part 1, RAL 7035に従って決定した。

【0029】

ポリアミド 6,6/6 (モル比 1:1)	88 wt %
シアヌル酸メラミン(上記のように製造したもの)	12 wt %
UL94	VO
コントラスト (K 値)	4.2

10

20

30

40

50

CTI

520

【0030】

得られた熱可塑性成形材の特性をその優れた防炎性（自己消火性能）及びレーザーによる書き込みの際の高コントラスト値(K 値)の双方により調べた。

【実施例2】

【0031】

本発明の成形材(i)用の顔料は、次のようにして製造した：

攪拌装置を備えた50 Lの反応器に29.25 Lの純水を入れた。オルトリン酸(74.75 モル)を攪拌しながら常温で添加した。反応は発熱的であるので、反応器の内容物の温度は上昇し、10分間50 に保った。次に、メラミン(74.75 モル)を塊とならないようにして攪拌しながらゆっくりと添加した。均一な懸濁物が得られたら、水酸化銅(0.74 モル)と鉄-II-ホスフィット(0.29 モル Fe_3PO_3)の混合物を該懸濁物に添加した。混合物全体を1 時間100 で攪拌し、次に、温度を上げた後、減圧乾燥した。

得られたドーブされているオルトリン酸メラミンを340 の炉内でポリリン酸メラミンに変態させた。生成物は5ミクロンのサイズに粉碎した。

【0032】

ポリブチルテレフタレート	76 wt %
シアヌル酸メラミン	9 wt %
ポリリン酸メラミン(上記のように製造したもの)	15 wt %
UL94	VO
コントラスト(K 値)	4.3
CTI	530 V

【0033】

また、本成形材も優れた防炎性及びレーザー書き込み性能(K 値)を有していた。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/055282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K21/14 C09K3/24 C08K5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/02869 A (DSM N.V; KERSJES, JOHANNA, GERTRUDA; KIERKELS, RENIER, HENRICUS, MARIA) 20 January 2000 (2000-01-20) examples	1-14
A	EP 0 764 683 A (BAYER AG) 26 March 1997 (1997-03-26) claims; example 9	1-14
A	US 6 706 785 B1 (FU GUOYI) 16 March 2004 (2004-03-16) claims	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw 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 18 January 2006		Date of mailing of the international search report 03/02/2006
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5918 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Pollio, M

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/055282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 0002869	A	20-01-2000	AU 758311 B2	20-03-2003
			AU 4804399 A	01-02-2000
			BR 9911939 A	27-03-2001
			CA 2336705 A1	20-01-2000
			CN 1314898 A	26-09-2001
			EP 1095030 A1	02-05-2001
			IL 140755 A	25-07-2004
			JP 2002520322 T	09-07-2002
			NL 1009588 C2	11-01-2000
			NO 20010077 A	02-03-2001
			PL 345386 A1	17-12-2001
			TW 457269 B	01-10-2001
			US 2001005745 A1	28-06-2001
EP 0764683	A	26-03-1997	CA 2185877 A1	22-03-1997
			JP 9124951 A	13-05-1997
			US 5717018 A	10-02-1998
US 6706785	B1	16-03-2004	AU 3835301 A	27-08-2001
			WO 0160628 A2	23-08-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP2005/055282

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09K21/14 C09K3/24 C08K5/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09K C08K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß 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, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/02869 A (DSM N.V.; KERSJES, JOHANNA, GERTRUDA; KIERKELS, RENIER, HENRICUS, MARIA) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Beispiele	1-14
A	EP 0 764 683 A (BAYER AG) 26. März 1997 (1997-03-26) Ansprüche; Beispiel 9	1-14
A	US 6 706 785 B1 (FU GUOYI) 16. März 2004 (2004-03-16) Ansprüche	1-14
<input 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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 18. Januar 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 03/02/2006
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Pollio, M

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055282

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 0002869	A	20-01-2000	AU 758311 B2	20-03-2003
			AU 4804399 A	01-02-2000
			BR 9911939 A	27-03-2001
			CA 2336705 A1	20-01-2000
			CN 1314898 A	26-09-2001
			EP 1095030 A1	02-05-2001
			IL 140755 A	25-07-2004
			JP 2002520322 T	09-07-2002
			NL 1009588 C2	11-01-2000
			NO 20010077 A	02-03-2001
			PL 345386 A1	17-12-2001
			TW 457269 B	01-10-2001
			US 2001005745 A1	28-06-2001
EP 0764683	A	26-03-1997	CA 2185877 A1	22-03-1997
			JP 9124951 A	13-05-1997
			US 5717018 A	10-02-1998
US 6706785	B1	16-03-2004	AU 3835301 A	27-08-2001
			WO 0160628 A2	23-08-2001

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

(72)発明者 フュッテラー, トーマス

ドイツ連邦共和国 6 5 1 9 7 ウィスバーデン エルトヴィラー ストラッセ 1 7

(72)発明者 ナゲール, ハンス - ディーター

ドイツ連邦共和国 6 7 3 7 3 デューデンホフェン シラーストラッセ 7 7

(72)発明者 マンス フィブラ, ヴィンセンス

スペイン国 イー - 0 8 9 1 5 バダロナ カレ ヴィラ ヴァル リーブセラ 1 2

(72)発明者 ウィッセムボルスキ, リュディガー

ドイツ連邦共和国 5 5 2 1 8 インゲルハイム ヘイデシェイメル ストラッセ 4 1

Fターム(参考) 4J002 AA011 AA021 CF051 CF071 CL011 CL031 EU186 EU196 EW026 EW046