

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5843852号
(P5843852)

(45) 発行日 平成28年1月13日(2016.1.13)

(24) 登録日 平成27年11月27日(2015.11.27)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 67/00	(2006.01)	C08L 67/00
C08K 5/01	(2006.01)	C08K 5/01
C08J 5/00	(2006.01)	C08J 5/00 CFD

請求項の数 13 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2013-513705 (P2013-513705)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月10日 (2011.6.10)
 (65) 公表番号 特表2013-529688 (P2013-529688A)
 (43) 公表日 平成25年7月22日 (2013.7.22)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2011/059673
 (87) 國際公開番号 WO2011/154518
 (87) 國際公開日 平成23年12月15日 (2011.12.15)
 審査請求日 平成26年6月9日 (2014.6.9)
 (31) 優先権主張番号 10165713.8
 (32) 優先日 平成22年6月11日 (2010.6.11)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen,
 Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機添加剤を有する、レーザーに対して透過性のポリブチレンテレフタレート

(57) 【特許請求の範囲】

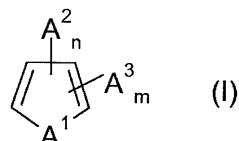
【請求項 1】

レーザーに対して透過性の、あらゆる種類の成形体を製造するための、

A) ポリエステル、

B) ポリエステル A) 1 kg 当たり 20 ~ 200 mmol の、一般式 (I)

【化 1】



10

〔式中、

それぞれ各位置とは無関係に、

- A¹ - は、 - N R - 、 - O - 、 - S - 、 - C H = A⁴ - を表わし、但し、 R は、 H または C_{1~6} アルキルであり、 A⁴ は、 N または C H であるものとし、A² は、 C O O X または O X を表わし、但し、 X は、 L i 、 N a 、 K 、 R b 、 C s 、 M g / 2 、 C a / 2 、 S r / 2 、 B a / 2 、 A l / 3 であるものとし、A³ は、 C_{1~6} アルキル、 C_{6~12} アリール、 C_{7~13} アルカリール、 C_{7~13} アラルキル、 O - C_{1~6} アルキル、 O - C_{6~12} アリール、 O - C_{7~13} アルカリール、 O - C_{7~13} アラルキル、 C O O X ' 、 O X ' 、 S X ' 、 S O₃ X ' を表わし、但し、 X ' は、 H また

20

は X、 S - C_{1~6}アルキル、 S - C_{6~12}アリール、 N R₂、 ハロゲン、 N O₂であるものとし、

n は、 1 ~ 4 の整数であり、

m は、 0 ~ 4 - n の整数であり、 この場合 A³が N O₂である場合には、 m は 1 であり、 その際、 m m o l の数は、 下記の基が一般式 (I) の化合物中に存在する限り、 単数または複数の基 C O O X および O X ならびに S X' に対するものであり、 但し、 X' は X であるものとする] で示される少なくとも 1 つの化合物および、 さらに、

C) 成分 A) の質量に対して 0 ~ 1 0 0 質量 % の、 成分 A) および成分 B) とは異なる、 弹性重合体および纖維状または微粒子状充填剤からなる群から選択される添加剤、 からなる、 熱可塑性成形材料の使用方法。 10

【請求項 2】

成形材料は、 ポリエステル A) 1 k g 当たり成分 B) を 2 5 ~ 1 4 0 m m o l 含有する、 請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

成形体は、 少なくとも 3 3 % のレーザー透過率 (厚さ 2 m m の成形体について 1 0 6 4 n m で測定した) を有する、 請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

一般式 (I) の化合物において、 n は、 1 または 2 の値を有し、 および m は、 0 または 1 または 2 の値を有する、 請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。 20

【請求項 5】

n は、 1 の値を有し、 および m は、 0 または 1 の値を有する、 請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

X は、 L i 、 N a 、 K 、 R b または C s を表わす、 請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

X は、 L i 、 N a または K を表わす、 請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

A³は、 C_{1~6}アルキル、 O X 、 S O₃ X 、 ハロゲンまたは N O₂を表わす、 請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。 30

【請求項 9】

レーザー浸透溶接法を用いて成形体を製造するための、 請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のレーザーに対して透過性の成形体の使用方法。

【請求項 10】

レーザー浸透溶接によって成形体を製造するための、 請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

レーザーに対して透過性の成形体をレーザーに対して吸収性の成形体と、 レーザー浸透溶接によって接合する、 請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

溶接された成形品の製造法において、 請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法によりレーザーに対して透過性の成形体をレーザーに対して吸収性の成形体と、 レーザー浸透溶接によって接合することを特徴とする、 溶接された成形品の製造法。 40

【請求項 13】

請求項 12 記載の溶接された成形品の製造法であって、 前記溶接された成形品が請求項 12 記載の方法により得られ、 電気産業、 電子産業、 テレコミュニケーション技術、 情報技術、 コンピューター技術、 家庭用品産業、 スポーツ産業、 医療技術、 自動車産業または娯楽産業の分野における用途に適している、 前記製造法。

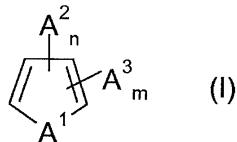
【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、レーザーに対して透過性の、あらゆる種類の成形体を製造するための、本質的な成分として

- A) ポリエステル、
 - B) ポリエステル A) 1 k g 当たり、一般式 (I)
- 【化 1】



10

〔式中、

それぞれ各位置とは無関係に、

- A¹ - は、 - N R - 、 - O - 、 - S - 、 - C H = A⁴ - を表わし、但し、 R は、 H または C_{1~6} アルキルであり、 A⁴ は、 N または C H であるものとし、

A² は、 C O O X または O X を表わし、但し、 X は、 Li 、 Na 、 K 、 R b 、 Cs 、 Mg / 2 、 Ca / 2 、 Sr / 2 、 Ba / 2 、 Al / 3 であるものとし、

A³ は、 C_{1~6} アルキル、 C_{6~12} アリール、 C_{7~13} アルカリール、 C_{7~13} アラルキル、 O - C_{1~6} アルキル、 O - C_{6~12} アリール、 O - C_{7~13} アルカリール、 O - C_{7~13} アラルキル、 COOX' 、 OX' 、 SX' 、 SO₃X' を表わし、但し、 X' は、 H または X 、 S - C_{1~6} アルキル、 S - C_{6~12} アリール、 NR₂ 、ハロゲン、 NO₂ であるものとし、

n は、 1 ~ 4 の整数であり、

m は、 0 ~ 4 - n の整数であり、この場合 A³ が NO₂ である場合には、 m は 1 であり、その際、 mmol の数は、下記の基が一般式 (I) の化合物中に存在する限り、単数または複数の基 COOX および OX および SX に対するものであり、但し、 X' は X であるものとする] で示される少なくとも 1 つの化合物 20 ~ 200 mmol 、ならびに、さらに

C) 成分 A) の質量に対して他の添加剤 0 ~ 230 質量 %

を含有する熱可塑性成形材料の使用方法に関する。

【0002】

30

更に、本発明は、レーザー浸透溶接法（レーザー透過溶接法）により成形体を製造するための、レーザーに対して透過性の成形体の使用、この種の成形体の製造法ならびに様々な使用範囲での前記成形体の使用方法に関する。

【0003】

この種の成分 B) は、例えば Polymer Engineering and Science 1990 , BO (5) , 第 270 頁以降または 1995 , 35 (17) , 第 1407 頁以降、 Journal of Appl. Pol. Sci. 2004 , 93 , 第 590 頁以降ならびに米国特許第 4393178 号明細書および欧州特許出願公開第 0251732 号明細書中に PET 化合物のための成核剤として記載されている。この化合物の光学的性質は、試験されなかった。

40

【0004】

プラスチック成形品の溶接のために、種々の方法 (Kunststoffe 87 , (1997) , 11 , 1632 - 1640) が存在する。安定した溶接継ぎ目のための前提是、（例えば、自動車の吸い上げ管の）ホットプレート溶接および振動溶接のはるかに広く知られた方法の場合に、固有の接合工程前に接触帯域中で接合成分を十分に軟化することである。

【0005】

振動溶接およびホットプレート溶接に対するそれとは別的方法として、殊にダイオードレーザーを用いるレーザー浸透溶接法は、最近、ますます著しく流布している。

【0006】

50

レーザー浸透溶接法の基本的な原理は、専門文献に記載されている (Kunststoffe 87, (1997) 3, 348 - 350; Kunststoffe 88, (1998), 2, 210 - 212; Kunststoffe 87 (1997) 11, 1632 - 1640; Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18 - 19; Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42 - 46)。

【0007】

レーザー浸透溶接法を使用するための前提は、レーザーによって放出されるビームが最初に成形品を透過し、但し、この成形品は、使用される波長のレーザー光に対して十分に透過性であり、かつ以下、本願明細書において、レーザーに対して透過性の成形品と呼称されるものとし、次に、第2の成形品によって薄手の層中で吸収されることであり、但し、この薄手の層は、レーザーに対して透過性の成形品と接触し、かつ以下、レーザーに対して吸収性の成形品と呼称されるものとする。レーザー光を吸収する薄手の層中で、レーザーエネルギーは、熱に変換され、この熱は、接触帯域内で溶融を生じ、かつ最終的に溶接継ぎ目による、レーザーに対して透過性の成形品とレーザーに対して吸収性の成形品との接合を生じる。

【0008】

レーザー浸透溶接法には、通常、600 ~ 1200 nmの波長範囲内のレーザーが使用される。前記の波長範囲内で熱可塑性樹脂溶接に使用されるレーザーは、通常、Nd:YAGレーザー(1064 nm)または高出力ダイオードレーザー(800 ~ 1000 nm)である。以下、レーザーに対して透過性およびレーザーに対して吸収性の概念が使用される場合には、これらの概念は、常に、上記の波長範囲に関連する。

【0009】

レーザーに対して透過性の成形品には、レーザーに対して吸収性の成形品とは異なり、レーザービームが、必要とされるエネルギーで溶接面に到るまで予め突き進みうるようにするために、好ましい波長範囲内での高いレーザー透過率が必要とされる。IRレーザー光のための透過能は、例えばスペクトル光度計および積分球を備えた分光光度計を用いて測定される。この測定装置は、透過したビームの拡散した割合も検出する。この割合は、1つの波長において測定されるだけでなく、現在、溶接過程に使用された全てのレーザー波長を含むスペクトル範囲においても測定される。

【0010】

現在、使用者には、全て浸透原理に基づく、複数のレーザー溶接法の変法が提供されている。即ち、輪郭溶接は、レーザービームが自由にプログラミング可能な継目輪郭に沿って導かれるかまたは構造部材が固定取付けされたレーザーに対して相対的に可動する、連続的な溶接プロセスである。同時溶接の場合、個々の高出力ダイオードの線形に放出されるビームは、溶接すべき継目輪郭に沿って配置される。従って、全輪郭の溶融と溶接は、同時に実行される。擬似的な同時溶接は、輪郭溶接と同時溶接との組合せである。レーザービームは、電流測定用のミラー(スキャナー)を用いて10 m/s以上の極めて高い速度で溶接継目輪郭に沿って導かれる。高いプロセス速度によって、継目範囲は、次第に加熱され、および溶融される。同時溶接と比較して、溶接継目輪郭が変化する場合には、高度な柔軟性が存在する。マスク溶接は、線形のレーザービームが接合すべき部分に亘って横方向に移動する方法である。このビームは、マスクによって意図的に遮蔽され、接合面上の溶接すべき場所だけに衝突する。この方法は、極めて正確に位置付けられた溶接継目の製造を可能にする。この方法は、当業者に公知であり、例えば"Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik" (G.W.Ehrenstein, Hanser, ISBN 3-446-22668-0) および/またはDVS-指導要綱2243 "Lasерstrahlschweißen thermoplastischer Kunststoffe"中に記載されている。

【0011】

複数の方法の変法とは無関係に、レーザー溶接プロセスは、2つの接合成分の材料特性に強く依存する。浸透される部分のレーザー透過率(LT)の程度は、単位時間当たりに導

10

20

30

40

50

入可能なエネルギー量によってプロセス速度に直接影響を及ぼす。部分結晶性の熱可塑性樹脂は、一般的に、多くの場合に球晶の形の当該熱可塑性樹脂の固有のミクロ構造によるより僅かなレーザー透過率を有する。この部分結晶性の熱可塑性樹脂は、純粹に非晶質の熱可塑性樹脂の内部構造よりも強く、入射されたレーザー光を散乱させる：後方散乱は、透過における全エネルギーの減少をまねき、拡散（側方）散乱は、しばしば、レーザービームの拡大、ひいては溶接精度における損失をまねく。ポリブチレンテレフタレート（PBT）の場合、この現象は、特に著しく顕著であり、このポリブチレンテレフタレートは、良好に結晶性の別の熱可塑性樹脂、例えばPAと比較して特に低いレーザー透過率および高いビーム拡大率を有する。従って、PBTは、当該PBTのその他の性質プロフィール（例えば、良好な寸法安定性および僅かな吸水率）がこの種の使用にとって極めて魅力的であったとしても、レーザー溶接された構造部材のための材料としてはなお相対的にはあまり使用されていない。部分結晶性の形態は、実際に一般的には高いレーザー透過率にとって妨げとなるが、しかし、この形態は、別の性質において利点を提供する。即ち、部分結晶性の材料は、ガラス温度を上回っても機械的に負荷可能であり、一般的に非晶質材料よりも良好な耐化学薬品性を有する。更に、高速結晶化材料は、加工において、利点、殊に高速な離型可能性、ひいては短いサイクル時間を提供する。従って、部分結晶性と高速結晶化と高いレーザー透過率との組合せが望まれている。

【0012】

ポリエステル、殊にPBTのレーザー透過率を高める、様々な取り組みは、公知である。原則的に、この取り組みは、配合物／混合物および屈折率の適合とは区別される。

【0013】

配合物／混合物についての取り組みは、殆どレーザーを透過しないPBTを高度にレーザーを透過する配合物成分／混合物成分で"希釈すること"に基づくものである。このための例は、刊行物：特開2004-315805号公報（PBT+PC/PET/SA+充填剤+エラストマー）、ドイツ連邦共和国特許出願公開第10330722号明細書A1（LTを高めるための、部分結晶性熱可塑性樹脂と非晶質熱可塑性樹脂との一般的な配合物；特に、PBT+PET/PC+ガラス纖維）、特開2008-106217号公報（PBT+1,4-シクロヘキサンジメタノールとのコポリマー；LTは、16%から28%へ上昇する）中に見出せる。この場合、主にマトリックスとしてのPBTをベースとする生成物とは明らかに異なる性質を有するポリマーブレンドが必然的に生じることは、欠点である。

【0014】

屈折率の適合についての取り組みは、非晶質PBTと結晶性PBTの異なる屈折率ならびに充填剤に関連する。ここでは、例えばコモノマーが使用された：特開2008-163167号公報（PBTとシロキサンとのコポリマー）、特開2007-186584号公報（PBT+ビスフェノールAジグリシジルエーテル）および特開2005-1333087号公報（PBT+PC+エラストマー+高屈折性シリコーン油）が例として挙げられる。これは、実際にレーザー透過率を高めるが、しかし、機械的性質のための費用が掛かる。また、充填剤とマトリックスとの屈折率の差は、減少させることができる。特開2009-019134号公報（纖維とマトリックスとの間の移行部を目視的に適合させるための、塗布されたガラス纖維上のエポキシ樹脂）または特開2007-169358号公報（高屈折性ガラス纖維を有するPBT）参照。しかし、この種の使用物質は、当該使用物質の高い費用および／または製造プロセスにおける付加的な工程のために不利である。

【0015】

総じて、レーザー透過率を高めることに関連して意図した効果は、比較的僅かであり、したがって、改善が望まれる。

【0016】

従って、本発明の課題は、ポリエステルのレーザー透過率を改善すること、またはレーザー浸透溶接法に適したポリエステルを提供することであった。それに応じて、冒頭に規

10

20

30

40

50

定した成形材料またはその使用が見い出された。好ましい実施態様は、従属請求項から引用することができる。

【0017】

成分A)として、本発明による成形材料は、少なくとも1つの熱可塑性ポリエステルを含有する。

【0018】

成分A)におけるポリエステルの少なくとも1つは、特に部分結晶性ポリエステル(半結晶性ポリエステル)である。部分結晶性ポリエステルを少なくとも50質量%含有する成分A)は、好ましい。この割合は、少なくとも70質量%(それぞれ100質量%に対して)であるのが特に好ましい。

10

【0019】

この割合は、A)~C)(即ち、C)を含めて)からなる成形材料100%に対して、
A)+B)30~100質量%、特に50~100質量%、
C)0~70質量%、特に0~50質量%
を含む。

【0020】

上記の関連する数字の本質的な要素は、成分B)の割合が常にポリエステルに対することがある。それというのも、この割合は、記載された範囲内にあるべきであるからである。添加剤C)は、レーザー透過率に対して影響を及ぼすことができる。この影響は、主として添加剤の散乱特性および吸収特性に依存する。前記配合物の光学的性質は、主として加算的に、本発明によるマトリックス(成分A+B)の光学的性質および添加剤(成分C)の光学的性質から構成されている。

20

【0021】

一般的に、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジヒドロキシ化合物または芳香族ジヒドロキシ化合物をベースとするポリエステルA)が使用される。

【0022】

好ましいポリエステルの第1のグループは、ポリアルキレンテレフタレート、殊にアルコール部分中に2~10個のC原子を有するポリアルキレンテレフタレートである。

【0023】

この種のポリアルキレンテレフタレートは、自体公知であり、および刊行物中に記載されている。このポリアルキレンテレフタレートは、芳香族ジカルボン酸に由来する主鎖中に芳香環を含む。芳香環は、例えばハロゲン、例えば塩素および臭素によって、またはC₁~C₄アルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基もしくはn-プロピル基およびn-ブチル基、イソブチル基もしくは第三級ブチル基によって置換されていてよい。

30

【0024】

このポリアルキレンテレフタレートは、芳香族ジカルボン酸、そのエステルまたは別のエステル形成性誘導体を脂肪族ジヒドロキシ化合物と、自体公知の方法で反応させることによって製造されてよい。

【0025】

好ましいジカルボン酸として、2,6-ナフタリンジカルボン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸またはこれらの混合物を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸の30モル%まで、特に10モル%以下は、脂肪族ジカルボン酸または脂環式ジカルボン酸、例えばアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカニ酸およびシクロヘキサンジカルボン酸によって交換されていてよい。

40

【0026】

脂肪族ジヒドロキシ化合物の中で、2~6個の炭素原子を有するジオール、殊に1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、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-シクロヘキサンジメタノールおよびネオペンチルグリコールまたはこれらの混合物が好ま

50

しい。

【0027】

特に好ましいポリエステル(A)として、2~6個のC原子を有するアルカンジオールに由来するポリアルキレンテレフタレートを挙げることができる。このポリアルキレンテレフタレートの中で、殊にポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートまたはこれらの混合物が好ましい。更に、他のモノマー単位としての1,6-ヘキサンジオールおよび/または2-メチル-1,5-ペンタンジオールを1質量%まで、特に0.75質量%まで含有するポリエチレンテレフタレートおよび/またはポリブチレンテレフタレートは、好ましい。

【0028】

ポリエステル(A)の粘度数は、一般的に、50~220、特に80~160(ISO 1628により、フェノール/o-ジクロロベンゼン混合物(25で質量比1:1)中の0.5質量%の溶液中で測定した)の範囲内にある。

【0029】

カルボキシル末端基含量がポリエステル1kg当たり、0~100meq、有利に10~50meq、殊に15~40meqであるポリエステルは、殊に好ましい。この種のポリエステルは、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第4401055号明細書に記載の方法により製造されてよい。カルボキシル末端基含量は、通常、滴定法(例えば、電位差測定法)によって決定される。

【0030】

殊に好ましい成形材料は、成分A)として、ポリエステルからなる混合物を含有し、この場合このポリエステルの少なくとも1つは、ポリブチレンテレフタレートである。例えば、特に混合物中のポリエチレンテレフタレートの割合は、A)100質量%に対して50質量%まで、殊に10~35質量%である。

【0031】

更に、ポリエチレンテレフタレートリサイクル品(スクラップPETとも呼称される)の場合によりポリアルキレンテレフタレート、例えばポリブチレンテレフタレートとの混合物で使用することは、好ましい。

【0032】

リサイクル品とは、一般的に次のものである：

- いわゆる脱工業化リサイクル品：これは、重縮合の際または加工の際の産業廃棄物、例えば射出成形加工の際のスプルー、射出成形加工もしくは押出の際の出発材料または押し出されたシートまたはフィルムの縁部切片である。

- ポスト消費者リサイクル品(消費者から回収/リサイクルされた製品)：これは、利用後に最終消費者によって捕集されかつ処理されたプラスチック製品である。量的に大半の製品は、ミネラルウォーター、ソフトドリンクおよびジュース用の吹込成形されたペット(PET)ボトルである。

【0033】

リサイクル品の両製品は、微粉碎物として、または粒質物の形で存在することができる。後者の場合、管状リサイクル品は、分離および清浄化の後に押出機中で溶融されかつ造粒される。それによって、多くの場合に、後加工の工程のために、取扱い、流動能および計量供給可能性は、簡易化される。

【0034】

造粒され、ならびに微粉碎物として存在するリサイクル品は、使用することができ、この場合、最大辺の長さは、10mm、特に8mm未満であるべきであった。

【0035】

(微量の湿分による)加工の際のポリエステルの加水分解による分解のために、リサイクル品を予備乾燥することが推奨される。乾燥後の残留含水率は、特に0.2%未満、殊に0.05%未満である。

【0036】

10

20

30

40

50

他のグループとして、芳香族ジカルボン酸および芳香族ジヒドロキシ化合物に由来する、全体的に芳香族のポリエステルを挙げることができる。

【0037】

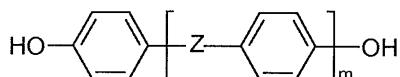
芳香族ジカルボン酸として、既にポリアルキレンテレフタレートにおいて記載された化合物が適している。好ましくは、イソフタル酸5～100モル%とテレフタル酸0～95モル%との混合物、殊にテレフタル酸約80%とイソフタル酸20%との混合物が、これら双方の酸のほぼ当量の混合物になるまで使用される。

【0038】

芳香族ジヒドロキシ化合物は、特に、一般式

【化2】

10



を有し、

上記式中、Zは、8個までのC原子を有するアルキレン基またはシクロアルキレン基、12個までのC原子を有するアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子もしくは硫黄原子または化学結合を表わし、およびmは、0～2の値を有する。前記化合物は、フェニレン基にC₁～C₆アルキル基またはアルコキシ基およびフッ素、塩素または臭素を置換基として有していてもよい。

20

【0039】

前記化合物の親化合物として、例えば

ジヒドロキシジフェニル、

ジ-(ヒドロキシフェニル)アルカン、

ジ-(ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、

ジ-(ヒドロキシフェニル)スルフィド、

ジ-(ヒドロキシフェニル)エーテル、

ジ-(ヒドロキシフェニル)ケトン、

ジ-(ヒドロキシフェニル)スルホキシド、

, , -ジ-(ヒドロキシフェニル)-ジアルキルベンゼン、

30

ジ-(ヒドロキシフェニル)スルホン、

ジ-(ヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、

レソルシンおよび

ヒドロキノンならびにこれらのコアアルキル化またはコアハロゲン化された誘導体が挙げられる。

【0040】

これらの中で、

4,4'-ジヒドロキシジフェニル、

2,4-ジ-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、

, , -ジ-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、

40

2,2-ジ-(3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび

2,2-ジ-(3'-クロロ-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、

ならびに殊に

2,2-ジ-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2,2-ジ-(3',5-ジクロロジヒドロキシフェニル)プロパン、

1,1-ジ-(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、

3,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンおよび

2,2-ジ-(3',5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン

またはこれらの混合物が好ましい。

50

【0041】

勿論、ポリアルキレンテレフタレートと全体的に芳香族のポリエステルとの混合物が使用されてもよい。この混合物は、一般的にポリアルキレンテレフタレート20～98質量%および全体的に芳香族のポリエステル2～80質量%を含有する。

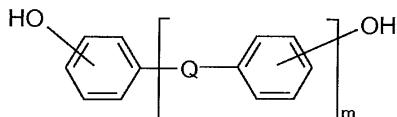
【0042】

勿論、ポリエステルプロックコポリマー、例えばコポリエーテルエステルが使用されてもよい。この種の生成物は、自体公知であり、および刊行物中、例えば米国特許第3651014号明細書中に記載されている。また、市場では、相応する製品、例えばHytreel（登録商標）（DuPont）が入手可能である。

【0043】

ポリエステルとしては、本発明によれば、ハロゲン不含のポリカーボネートも挙げるべきである。適当なハロゲン不含のポリカーボネートは、例えば一般式

【化3】



〔式中、Qは、単結合、C₁～C₈アルキレン基、C₂～C₃アルキリデン基、C₃～C₈シクロアルキリデン基、C₆～C₁₂アリーレン基ならびに-O-、-S-または-SO₂-を表わし、mは、0～2の整数である〕で示されるジフェノールをベースとするポリカーボネートである。

【0044】

ジフェノールは、フェニレン基に置換基、例えばC₁～C₆アルキルまたはC₁～C₆アルコキシを有していてもよい。

【0045】

上記式の好ましいジフェノールは、例えばヒドロキノン、レソルシン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル、2，2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2，4-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、1，1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサンである。特に好ましいのは、2，2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンおよび1，1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、ならびに1，1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-3，3，5-トリメチルシクロヘキサンである。

【0046】

ホモポリカーボネートならびにコポリカーボネートは、成分Aとして適しており、好ましいのは、ビスフェニールAホモポリマーと共に、ビスフェニールAのコポリカーボネートである。

【0047】

適当なポリカーボネートは、公知方法で、しかも特に、使用されるジフェノールの総和に対して0.05～2.0モル%を少なくとも三官能性の化合物、例えば3個または3個超のフェノール系OH基を有する化合物に組み入れることによって分枝化されていてよい。

【0048】

1.10～1.50、殊に1.25～1.40の相対粘度 η_{rel} を有するポリカーボネートは、特に好適であることが証明された。これは、10000～20000 g/mol、特に20000～80000 g/molの平均分子量M_w（質量平均値）に相当する。

【0049】

上記一般式のジフェノールは、自体公知であるかまたは公知方法により製造可能である。

10

20

30

40

50

【0050】

ポリカーボネートは、例えばジフェノールとホスゲンとの反応によりホスゲン界面法で製造されるかまたはホスゲンを用いて均一相における方法（いわゆるピリジン法）で製造され、この場合それぞれ調節すべき分子量は、公知方法で、相応する量の公知の連鎖停止剤によって達成される（ポリジオルガノシロキサン含有ポリカーボネートに関する、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第3334782号明細書の記載参照）。

【0051】

適当な連鎖停止剤は、例えばドイツ連邦共和国特許出願公開第2842005号明細書に記載のフェノール、p - 第三級ブチルフェノールであるが、しかし、長鎖状アルキルフェノール、例えば4 - (1, 3 - テトラメチル - ブチル) - フェノールでもあり、またはドイツ連邦共和国特許出願公開第3506472号明細書に記載のアルキル置換基中に全部で8 ~ 20個のC原子を有するモノアルキルフェノールまたはジアルキルフェノール、例えばp - ノニルフェニル、3, 5 - ジ - 第三級ブチルフェノール、p - 第三級オクチルフェノール、p - ドデシルフェノール、2 - (3, 5 - ジメチル - ヘプチル) - フェノールおよび4 - (3, 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールである。

10

【0052】

ハロゲン不含のポリカーボネートは、本発明の範囲内で、ポリカーボネートがハロゲン不含のジフェノール、ハロゲン不含の連鎖停止剤および場合によりハロゲン不含の分枝化剤から構成されていることを意味し、この場合、例えば相界面法によりホスゲンを用いるポリカーボネートの製造により生じる、鹹化可能な塩素の副次的なppm量での含量は、本発明の範囲内でハロゲン不含とは、見なすことができない。鹹化可能な塩素のppm含量を有する、この種のポリカーボネートは、本発明の範囲内でハロゲン不含のポリカーボネートである。

20

【0053】

更に、適当な成分A）として、非晶質ポリエステルカーボネートが挙げられ、この場合ホスゲンは、製造の際に、芳香族ジカルボン酸単位、例えばイソフタル酸単位および/またはテレフタル酸単位と交換された。さらなる詳細については、欧州特許出願公開第711810号明細書の該当箇所に指摘されている。

【0054】

更に、モノマー単位としてシクロアルキル基を有する、適当なコポリカーボネートは、
歐州特許出願公開第365916号明細書中に記載されている。

30

【0055】

更に、ビスフェノールAは、ビスフェノールTMCによって交換することができる。この種のポリカーボネートは、Baye社の商品名APECHT（登録商標）で入手可能である。

【0056】

本発明による成形材料は、成分B）として、一般式(I)の少なくとも1つの化合物のポリエステルA）を20 ~ 200mmol/kg、特に25 ~ 140mmol/kg、殊に30 ~ 110mmol/kg含有する。

【0057】

この場合、成分B）のmmolの数は、単数または複数の基COOXおよびOXおよびSX'に対するものであり、但し、X'は、一般式(I)の化合物の基A²および場合によるA³中のXであるものとする。1個の基COOXまたはOXまたはSX'は、一当量または1モルに相当し、但し、X'は、Xであるものとする。従って、mmolでの記載は、複数の基COOXおよびOXおよびSX'のモル量を1つにまとめて述べたもの（即ち、これらの総和）であり、但し、X'は、Xであるものとする。成核剤の数は、ポリエステルのレーザー透過率にとって重要である。従って、使用すべき成核剤B）の量は、上記塩の基のモル濃度に対して記載されたものであって質量%として記載されたものではない。実施例において、成核剤の量は、質量%で、ならびにmmol/kg ポリエステルで記載される。

40

50

【0058】

物質量を当量で測定するためには、1998年12月のDIN 32625を指摘することができる。

【0059】

更に、J. S. Fritz, G. H. Schenk, Quantitative Analytische Chemie, Viehweg, 1989, 第8~9頁を指摘することができる。

【0060】

一般式(I)の化合物中には、基A³として、遊離カルボキシル基(COOH)またはヒドロキシル基(OH)または相応する硫黄化合物が存在していてもよい。これらの基または化合物は、成核作用に貢献しないかまたは副次的に成核作用に貢献すると思われ、したがって、前記量は、mmol/kg ポリエステルA)の測定の場合には、計算に入れない。部分的に中和されたカルボキシル基またはヒドロキシル基の場合には、中和された部分だけが計算に入れられる。10

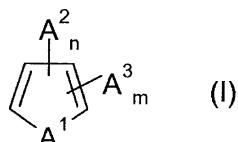
【0061】

ポリエステルA)は、一般的に塩化合物B)と反応し、この場合化合物B)の金属カチオンは、ポリエステルのカルボキシル末端基上に移動する。成分B)の成核作用は、既に最も少ない濃度の際に検出可能である。意外なことに、レーザー透過率は、成分B)の極めて僅かな濃度の際に減少し、より高い濃度で初めて、レーザー透過率を高めることが達成される。20

【0062】

成分B)は、一般式(I)

【化4】



〔式中、

それぞれ全ての位置に対して無関係に、

-A¹-は、-NR-、-O-、-S-、-CH=A⁴-であり、但し、Rは、HまたはC_{1~6}アルキル基であり、A⁴は、NまたはCHであるものとし、30

A²は、COOXまたはOXであり、但し、Xは、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg/2、Ca/2、Sr/2、Ba/2、Al/3であるものとし、

A³は、C_{1~6}アルキル、C_{6~12}アリール、C_{7~13}アルカリール、C_{7~13}アラルキル、O-C_{1~6}アルキル、O-C_{6~12}アリール、O-C_{7~13}アルカリール、O-C_{7~13}アラルキル、COOX'、OX'、SX'、SO₃X'であり、但し、X'は、HまたはX、S-C_{1~6}アルキル、S-C_{6~12}アリール、NR₂、ハロゲン、NO₂であるものとし、

nは、1~4の整数であり、40

mは、0~4-nの整数であり、ここで、A³がNO₂である場合には、mは、1であり、その際、単数または複数の基COOXおよびOXおよびSX'基が一般式(I)の化合物中に存在する限り、mmolの数は、前記の単数または複数の基COOXおよびOXおよびSX'に対するものであり、但し、X'は、Xであるものとする]で示される1つ以上の化合物から選択される。

【0063】

従って、前記化合物は、5員または6員の芳香族環系であることができる。5員の環系は、ヘテロ環化合物であり、6員の環は、窒素ヘテロ環化合物であるかまたは純粹に芳香族の炭素環化合物であり、したがって、前記化合物は、形式的にベンゼンに由来するものである。50

【0064】

好ましくは、一般式(Ⅰ)の化合物において、nは、1または2の値を有する。

【0065】

好ましくは、一般式(Ⅰ)の化合物において、mは、0または1または2の値を有する。

【0066】

この場合、特に有利には、nは、1の値を有する。特に有利には、mは、0または1の値を有する。

【0067】

従って、特に好ましいのは、化合物におけるn=1とm=0との組合せ、またはn=1とm=1との組合せである。 10

【0068】

特に、Xは、Li、Na、K、RbまたはCsを表わし、特に有利には、Li、NaまたはKであり、殊にNaである。これら対イオンの2つ以上の混合物であってもよい。

【0069】

特に有利には、A³⁻は、C_{1~6}アルキル-、OX、SO₃X、ハロゲンまたはNO₂を表わす。

【0070】

一般式(Ⅰ)の化合物において、Rは、特にHを表わす。

【0071】

Mg/2、Ca/2、Sr/2、Ba/2、Al/3の表記は、基COOHまたはOHまたはSHまたはSO₃Hを中和するために、金属または金属イオンの当量について述べたものである。マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムは、二価であるので、相応するイオンは、2個のカルボキシル基もしくはヒドロキシル基、またはSHもしくはSO₃Hを中和するのに十分である。1個のアルミニウムイオンは、3個のカルボキシル基またはヒドロキシル基を中和するのに十分である。相応して、前記の対イオンが存在する場合には、金属原子またはイオンの整数の数を達成するために、環式有機化合物の量は、二倍または三倍にすることができる。

【0072】

以下、一般式(Ⅰ)の好ましい化合物は、実施例中に記載されている。 30

【0073】

好ましいのは、ナトリウム塩である。好ましくは、一般式(Ⅰ)の化合物は、サリチル酸、安息香酸またはフェノールに由来し、この場合芳香族核は、さらなる置換基を有することができるが、しかし、さらなるヒドロキシル基またはカルボキシル基は、存在しない。

【0074】

例は、安息香酸ナトリウム、4-第三級ブチルナトリウムベンゾエート、サリチル酸二ナトリウム塩、イソニコチン酸ナトリウム塩、2-チオフェンカルボン酸ナトリウム塩、ピロール-2-カルボン酸ナトリウム塩、ナトリウムフェノラート、4-ヒドロキシ-ベンゼンスルホン酸二ナトリウム塩、5-スルホ-イソフタル酸リチウム塩、2-ニトロ安息香酸ナトリウム塩、2-クロロ安息酸ナトリウム塩、2,4-ジクロロ安息酸ナトリウム塩およびフェニル酢酸ナトリウム塩である。 40

【0075】

特に、一般式(Ⅰ)の化合物において、全てのカルボキシル基およびヒドロキシル基は、全体的に中和されている。

【0076】

成分B)の全割合は、成分A)に対して、大まかに、特に0.3~2.0質量%、特に有利に0.4~1.5質量%、殊に有利に0.5~1質量%に定めることができる。しかし、成核塩の基COOX、OX、SX'の様々な分子量および当量のために、mmol/kg ポリエステルA)での前記記載は、信頼できるものである。但し、X'は、Xであ

るものとする。

【0077】

成分C)として、本発明による成形材料は、成分A)の質量に対して、B)および/またはA)とは異なる、さらなる添加剤および加工助剤を0~230質量%、殊に100質量%まで含有することができる。

【0078】

通常の添加剤C)は、例えばゴム弹性ポリマー66質量%まで、特に18質量%までである(しばしば、耐衝撃性改良剤、エラストマーまたはゴムとも呼称される)。

【0079】

この場合には、概して、有利に少なくとも2つの次のモノマー:エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソブレン、クロロブレン、ビニルアセテート、スチレン、アクリロニトリルおよびアルコール成分中に1~18個のC原子を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから構成されているコポリマーが問題である。 10

【0080】

この種のポリマーは、例えばHouben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第14/1巻(Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961), 第392~406頁およびC.B.Bucknallの専攻論文,"Toughened Plastics"(Applied Science Publishers, London, 1977)中に記載されている。 20

【0081】

以下、二三の好ましい種類の、このようなエラストマーを紹介する。

【0082】

好ましい種類のエラストマーは、いわゆるエチレン-プロピレンゴム(EPM)またはエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)である。

【0083】

エチレン-プロピレンゴムは、一般的に実際に二重結合をもはや有さず、一方、エチレン-プロピレン-ジエンゴムは、1~20個の二重結合/100個のC原子を有することができる。

【0084】

エチレン-プロピレン-ジエンゴムのためのジエンモノマーとして、例えば共役ジエン、例えばイソブレンおよびブタジエン、5~25個のC原子を有する非共役ジエン、例えばペンタ-1,4-ジエン、ヘキサ-1,4-ジエン、ヘキサ-1,5-ジエン、2,5-ジメチルヘキサ-1,5-ジエンおよびオクタ-1,4-ジエン、環式ジエン、例えばシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエンおよびジシクロペンタジエンならびにアルケニルノルボルネン、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ブチリデン-2-ノルボルネン、2-メタリル-5-ノルボルネン、2-イソプロペニル-5-ノルボルネンおよびトリシクロジエン、例えば3-メチル-トリシクロ(5.2.1.0.2.6)-3,8-デカジエンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましいのは、ヘキサ-1,5-ジエン、5-エチリデンノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。エチレン-プロピレン-ジエンゴムのジエン含量は、特に、ゴムの全質量に対して0.5~50質量%、殊に1~8質量%である。 30

【0085】

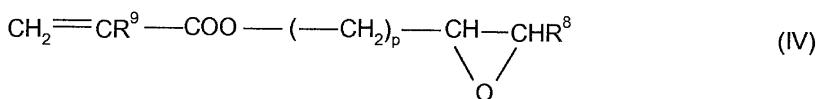
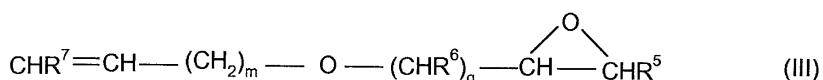
エチレン-プロピレンゴムまたはエチレン-プロピレン-ジエンゴムは、特に反応性カルボン酸またはその誘導体でグラフトされていてもよい。ここでは、例えばアクリル酸、メタクリル酸およびこれらの誘導体、例えばグリシジル(メタ)アクリレートならびに無水マレイン酸が挙げられる。

【0086】

好ましいゴムのさらなるグループは、エチレンとアクリル酸および/またはメタクリル酸および/または前記酸のエステルとのコポリマーである。更に、前記ゴムは、なおジカルボン酸、例えばマレイン酸およびフマル酸またはこれらの酸の誘導体、例えばエステル 50

および無水物、および／またはエポキシ基を有するモノマーを含有することができる。このジカルボン酸誘導体またはエポキシ基を有するモノマーは、特に、一般式 I または II または III または IV

【化 5】



で示されるジカルボン酸基またはエポキシ基を有するモノマーをモノマー混合物に添加することにより、ゴム中に組み入れられ、

上記式中、R¹～R⁹は、水素または1～6個のC原子を有するアルキル基であり、mは、0～20の整数であり、gは、0～10の整数であり、およびpは、0～5の整数である。

【0087】

特に、基R¹～R⁹は、水素を表わし、この場合mは、0または1を表わし、およびgは、1を表わす。相応する化合物は、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、アリルグリシジルエーテルおよびビニルグリシジルエーテルである。

【0088】

式I、IIおよびIVの好ましい化合物は、マレイン酸、無水マレイン酸およびアクリル酸および／またはメタクリル酸のエポキシ基含有エステル、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートおよび第三級アルコールとのエステル、例えば第三級ブチルアクリレートである。後者は、実際に遊離カルボキシル基を有しないが、しかし、その挙動は、遊離酸に近く、したがって潜在性カルボキシル基を有するモノマーと呼称される。

【0089】

好ましくは、コポリマーは、エチレン50～98質量%、エポキシ基含有モノマーおよび／またはメタクリル酸および／または酸無水物基含有モノマー0.1～20質量%ならびに残量の（メタ）アクリル酸エステルからなる。

【0090】

特に有利には、コポリマーは、
エチレン50～98質量%、殊に55～95質量%，
グリシジルアクリレートおよび／またはグリシジルメタクリレート、（メタ）アクリル酸および／または無水マレイン酸0.1～40質量%、殊に0.3～20質量%，および
n-ブチルアクリレートおよび／または2-エチルヘキシルアクリレート1～45質量%、
殊に10～40質量%からなる。

【0091】

更に好ましい、アクリル酸および／またはメタクリル酸のエステルは、メチルエステル

10

20

30

40

50

、エチルエステル、プロピルエステルおよびイソブチルエステルもしくは第三級ブチルエステルである。

【0092】

それと共に、ビニルエステルおよびビニルエーテルがコモノマーとして使用されてもよい。

【0093】

前記のエチレンコポリマーは、自体公知の方法により、特にランダム共重合により、高い圧力および高められた温度で製造することができる。相応する方法は、一般的に公知である。

【0094】

また、好ましいエラストマーは、乳化重合体であり、その製造は、例えばBlackleyによる、専攻論文"Emulsion Polymerization"中に記載されている。使用可能な乳化剤および触媒は、自体公知である。

【0095】

原則的に、均質に構成されたエラストマーが使用されてよいが、しかし、シェル構造を有するエラストマーが使用されてよい。シェル状の構造は、個々のモノマーの添加順序により決定され；ポリマーの形態もこの添加順序によって影響を及ぼされる。

【0096】

ここで、代理のものとして挙げるだけであるが、エラストマーのゴム部分を製造するためのモノマーとして、アクリレート、例えばn-ブチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレート、相応するメタクリレート、ブタジエンおよびイソブレンならびにこれらの混合物が挙げられる。これらのモノマーは、さらなるモノマー、例えばスチレン、アクリルニトリル、ビニルエーテルおよびさらなるアクリレートまたはメタクリレート、例えばメチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレートおよびプロピルアクリレートと共に重合されてよい。

【0097】

エラストマーの軟質相またはゴム相(0未満のガラス転移温度を有する)は、コア、外側シェルまたは中間シェル(2つを上廻るシェル構造を有するエラストマーの場合)であり；多シェル構造のエラストマーの場合には、多数のシェルは、ゴム相からなっていてもよい。

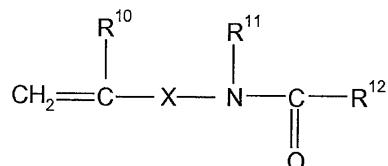
【0098】

ゴム相と共に、なお1つ以上の硬質成分(20を上廻るガラス転移温度を有する)がエラストマーの構造に関与する場合には、前記硬質成分は、一般的にスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレートおよびメチルメタクリレートを主要モノマーとして重合することによって製造される。それと共に、ここでは、より僅か割合のさらなるコモノマーが使用されてもよい。

【0099】

若干の場合には、表面に反応性基を有する乳化重合体を使用することは、好ましいことが判明した。この種の基は、例えばエポキシ基、カルボキシル基、潜在性カルボキシル基、アミノ基またはアミド基ならびに官能基であり、この官能基は、一般式

【化6】



で示されるモノマーを共用することによって導入することができ、

上記式中、置換基は、次の意味を有することができる：

10

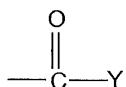
20

30

40

50

R¹⁰は、水素またはC₁～C₄アルキル基であり、
 R¹¹は、水素、C₁～C₈アルキル基またはアリール基、殊にフェニルであり、
 R¹²は、水素、C₁～C₁₀アルキル基、C₆～C₁₂アリール基または-O-R¹³であり、
 R¹³は、C₁～C₈アルキル基またはC₆～C₁₂アリール基であり、これらの基は、場合によりO含有基またはN含有基で置換されていてよく、
 Xは、化学結合、C₁～C₁₀アルキレン基もしくはC₆～C₁₂アリーレン基または
 【化7】



10

であり、

Yは、O-ZまたはNH-Zであり、
 Zは、C₁～C₁₀アルキレン基またはC₆～C₁₂アリーレン基である。

【0100】

また、欧州特許出願公開第208187号明細書中に記載されたグラフトモノマーは、表面上への反応性基の導入に適している。

【0101】

さらなる例として、なお、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびアクリル酸またはメタクリル酸の置換エステル、例えば(N-第三級ブチルアミノ)-エチルメタクリレート、(N,N-ジメチル-アミノ)エチルアクリレート、(N,N-ジメチルアミノ)-メチルアクリレートおよび(N,N-ジエチルアミノ)エチル-アクリレートが挙げられる。

20

【0102】

更に、ゴム相の微粒子が架橋されていてよい。架橋剤として作用するモノマーは、例えばブタ-1,3-ジエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレートおよびジヒドロジシクロペンタジエニルアクリレートならびに欧州特許出願公開第50265号明細書中に記載の化合物である。

【0103】

更に、いわゆるグラフト架橋性モノマー(グラフト結合モノマー)、即ち重合の際に様々な速度で反応する、2個以上の重合可能な二重結合を有するモノマーが使用されてもよい。特に、少なくとも1個の反応性基が残りのモノマーとほぼ同じ速度で重合し、一方、別の単数の反応性基(または別の複数の反応性基)が例えば明らかにより遅速に重合する化合物が使用される。様々な重合速度は、一定の割合の不飽和二重結合をゴムそれ自体中にもたらす。引続き、このようなゴム上にさらなる相をグラフトする場合には、ゴム中に存在する二重結合は、少なくとも一部がグラフトモノマーと反応し、化学結合を形成し、即ちグラフトされた相は、少なくとも一部が化学結合によりグラフト主鎖と結合している。

30

【0104】

このようなグラフト架橋性モノマーの例は、アリル基を有するモノマー、殊にエチレン系不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネートまたは前記ジカルボン酸の相応するモノアリル化合物である。それと共に、数多くのさらなる適当なグラフト架橋性モノマーが存在し；ここで、さらなる詳細については、例えば米国特許第4148846号明細書が指摘される。

40

【0105】

一般的に、耐衝撃性改良ポリマーに対する前記架橋性モノマーの割合は、耐衝撃性改良ポリマーに対して5質量%まで、特に3質量%以下である。

【0106】

以下、若干の好ましい乳化重合体を記載することにする。ここで、最初に1つのコアお

50

より少なくとも 1 つの外側シェルを有するグラフトポリマーを挙げることができ、このグラフトポリマーは、次の構造を有する：

タイプ	コアのためのモノマー	シェルのためのモノマー
I	ブタ-1,3-ジエン、イソプレン、n-ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレートまたはこれらの混合物	ステレン、アクリルニトリル、メチルメタクリレート
II	I と同様ではあるが、架橋剤を共用する	I と同様
III	I または II と同様	n-ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、ブタ-1,3-ジエン、イソプレン、エチルヘキシルアクリレート
IV	I または II と同様	I または III と同様ではあるが、ここに記載したような反応性基を有するモノマーを共用する
V	ステレン、アクリルニトリル、メチルメタクリレートまたはこれらの混合物	コアのために I および II に記載したようなモノマーからなる第 1 のシェル スリーブのために I または IV に記載したような第 2 のシェル

10

20

【0107】

このグラフトポリマー、特に ABS ポリマーおよび / または ASA ポリマーは、40 質量 %までの量で、特に PBT の耐衝撃性改良のために、場合により 40 質量 %までのポリエチレンテレフタレートとの混合物で使用される。相応する配合物製品は、Ulttradur (登録商標) S (以前の BASF AG 社の Ultrethane (登録商標) S) の表品名で入手可能である。

【0108】

多シェル構造を有するグラフトポリマーの代わりに、ブタ-1,3-ジエン、イソプレンおよび n-ブチルアクリレートまたはこれらのコポリマーからなる、均一な、即ちモノシェル型のエラストマーが使用されてもよい。また、この製品は、架橋性モノマーまたは反応性基を有するモノマーを共用することによって製造することができる。

30

【0109】

好ましい乳化重合体の例は、n-ブチルアクリレート、(メタ)アクリル酸コポリマー、n-ブチルアクリレート / グリシジルアクリレートコポリマーまたは n-ブチルアクリレート / グリシジルメタクリレートコポリマー、n-ブチルアクリレートからなるかまたはブタジエンをベースとする内部コアならびに前記コポリマーおよびエチレンと反応性基を供給するコモノマーとのコポリマーからなる外側シェルを有するグラフトポリマーである。

【0110】

40

記載されたエラストマーは、別の常法により、例えば懸濁重合によって製造されてもよい。

【0111】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第 3725576 号明細書、欧州特許出願公開第 235690 号明細書、ドイツ連邦共和国特許出願公開第 3800603 号明細書および欧州特許出願公開第 319290 号明細書中に記載されたシリコーンゴムは、同様に好ましい。

【0112】

勿論、前記のタイプのゴムの混合物が使用されてもよい。

【0113】

纖維状または微粒子状の充填剤 (C) としては、ガラス纖維、ガラスピース、非晶質ケ

50

イ酸、アスペスト、ケイ酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、白亜、粉末状石英、雲母、硫酸バリウムおよび長石が挙げられる。成分 A) の量に対して、纖維状充填剤 C) は、150 質量%まで、殊に 50 質量%までの量で使用され、微粒子状充填剤は、45 質量%まで、殊に 10 質量%までの量で使用される。

【0114】

好みしい纖維状充填剤として、アラミド纖維およびチタン酸カリウム纖維が挙げられ、この場合 E ガラスとしてのガラス纖維が特に好みしい。このガラス纖維は、ロービングまたはショットグラスファイバーとして市販の形で使用されてよい。

【0115】

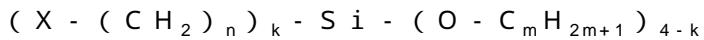
強レーザー吸収性充填剤、例えば炭素纖維、カーボンブラック、グラファイト、グラフエンまたはカーボンナノチューブは、有利に成分 A) の量に対して 1 質量%未満、特に有利に 0.05 質量%未満の量で使用される。

【0116】

纖維状充填剤は、熱可塑性樹脂とのより良好な相容性のために、シラン化合物で表面的に前処理されていてよい。

【0117】

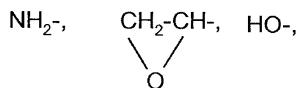
適当なシラン化合物は、一般式



[式中、置換基は、次の意味を有する：

X は、

【化 8】



であり、

n は、2 ~ 10、有利に 3 ~ 4 の整数であり、

m は、1 ~ 5、有利に 1 ~ 2 の整数であり、

k は、1 ~ 3、有利に 1 の整数である] で示されるシラン化合物である。

【0118】

好みしいシラン化合物は、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノブチルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシランならびに置換基 X としてグリシジル基を含む相応するシランである。

【0119】

シラン化合物は、一般的に (C に対して) 0.05 ~ 5 質量%、特に 0.1 ~ 1.5 質量%、殊に 0.2 ~ 0.5 質量% の量で表面被覆のために使用される。

【0120】

針状の鉱物質充填剤も適している。

【0121】

針状の鉱物質充填剤とは、本発明の範囲内で著しく顕著な針状特性を有する鉱物質充填剤である。例として、針状ウォラストナイトが挙げられる。この鉱物は、特に 8 : 1 ~ 3 5 : 1、有利に 8 : 1 ~ 11 : 1 の L / D (長さ / 直径) 比を有する。鉱物質充填剤は、場合により前記シラン化合物で前処理されていてよいが、しかし、前処理は、必ずしも必要ではない。

【0122】

成分 C) として、本発明による熱可塑性成形材料は、通常の加工助剤、例えば安定剤、酸化遅延剤、熱分解および紫外線による分解に抗する薬剤、滑剤および離型剤、着色剤、例えば染料および顔料、可塑剤等を含有することができる。

【0123】

酸化遅延剤および熱安定剤の例として、熱可塑性成形材料の質量に対して 1 質量%まで

10

20

30

40

50

の濃度での立体障害フェノールおよび／またはホスファイト、ヒドロキノン、芳香族第二級アミン、例えばジフェニルアミン、これらのグループの種々の置換された代表例およびこれらの混合物が挙げられる。

【0124】

一般的に成形材料に対して2質量%までの量で使用されるUV安定剤として、種々の置換レソルシン、サリチレート、ベンゾトリアゾールおよびベンゾフェノンが挙げられる。

【0125】

無機顔料および有機顔料ならびに染料、例えばニグロシンおよびアントラキノンを着色剤として添加することができる。特に好適な着色剤は、欧洲特許第1722984号明細書B1、欧洲特許第1353986号明細書B1またはドイツ連邦共和国特許出願公開第100054859号明細書A1中に挙げられている。

10

【0126】

更に、10～40個、有利に16～22個のC原子を有する飽和脂肪族カルボン酸または不飽和脂肪族カルボン酸と2～40個、特に2～6個のC原子を含む脂肪族飽和アルコールまたはアミンとのエステルまたはアミドが好ましい。

【0127】

カルボン酸は、1価または2価であることができる。例として、ペラルゴン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、マルガリン酸、ドデカン二酸、ベヘン酸および特に有利にステアリン酸、カプリン酸ならびにモンタン酸(30～40個のC原子を有する脂肪酸の混合物)が挙げられる。

20

【0128】

脂肪族アルコールは、1価ないし4価であることができる。アルコールの例は、n-ブタノール、n-オクタノール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリトリットであり、この場合グリセリンおよびペンタエリトリットが好ましい。

【0129】

脂肪族アミンは、1価ないし3価であることができる。このための例は、ステアリルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジ(6-アミノヘキシル)アミンであり、この場合エチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンが特に好ましい。好ましいエステルまたはアミドは、相応するグリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、エチレンジアミンジステアレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリントリラウレート、グリセリンモノベヘネートおよびペンタエリトリットテトラステアレートである。

30

【0130】

種々のエステルまたはアミドの混合物が使用されてもよいし、またはエステルとアミドが組み合わされて使用されてもよく、この場合混合比は、任意である。

【0131】

他の滑剤および離型剤は、通常、成分A)の量に対して1質量%までの量で使用される。これらの滑剤および離型剤は、有利に長鎖状の脂肪酸(例えば、ステアリン酸またはベヘン酸)、その塩(例えば、CaステアレートもしくはZnステアレート)またはモンタノンワックス(28～32個のC原子の鎖長を有する直鎖状の飽和カルボン酸からなる混合物)ならびにCaモンタネートもしくはNaモンタネートならびに低分子量ポリエチレンワックスもしくはポリプロピレンワックスである。

40

【0132】

可塑剤の例として、フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンゾイルエステル、フタル酸ブチルベンゾイルエステル、炭化水素油、N-(n-ブチル)ベンゼンスルホン-アミドが挙げられる。

【0133】

本発明による成形材料は、さらに、成分A)の量に対してフッ素含有エチレンポリマーを0～2質量%含有することができる。これは、55～76質量%、特に70～76質量

50

%のフッ素含量を有するエチレンのポリマーである。

【0134】

このための例は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、共重合可能なエチレン系不飽和モノマーのより少ない割合(一般的に50質量%まで)を有する、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロ-プロピレンコポリマーまたはテトラフルオロエチレンコポリマーである。これらのポリマーは、例えばSchildknechtによって、"Vinyl and Related Polymers", Wiley-Verlag, 1952, 第484~494頁中に記載され、およびWallによって、"Fluoropolymers" (Wiley Interscience, 1972) 中に記載されている。

10

【0135】

このフッ素含有エチレンポリマーは、均一に分布して成形材料中に存在し、および有利に0.05~10μm、殊に0.1~5μmの範囲内の粒度d₅₀(数平均値)を有する。この小さい粒度は、特に有利にフッ素含有エチレンポリマーの水性分散液の使用およびポリエステル溶融液中への前記水性分散液の混入によって達成することができる。

【0136】

本発明による熱可塑性成形材料は、自体公知の方法により、出発成分を通常の混合装置中、例えばスクリュー押出機、プラベンドーミルまたはバンパリーミル中で混合し、引続き押出することにより、製造することができる。押出後、押出品は、冷却し、および微粉砕することができる。個々の成分は、予め混合されてもよく(例えば、粒質物上への成分B)の塗布またはドラム塗装)、次に残りの出発物質は、個別的に添加されてよいし、および/または同様に混合して添加されてよい。混合温度は、一般的に230~290である。特に、成分B)は、押出機のホットフィードに添加してもよいし、または直接に押出機の入口に添加してもよい。

20

【0137】

更に、好ましい作業形式によれば、成分B)ならびに場合によりC)は、ポリエステルプレポリマーと混合されてよく、調製および造粒されてよい。引続き、得られた粒質物は、固体相で不活性ガスの下で連続的または非連続的に成分A)の融点未満の温度で望ましい粘度になるまで縮合される。

【0138】

30

本発明により使用可能な成形材料は、レーザーに対して透過性の成形体の製造に適している。この成形体は、有利に少なくとも33%、殊に少なくとも40%、特に少なくとも50%のレーザー透過率(1064nmで、実施例中に記載された測定方法により厚さ2mmの成形体について測定した)を有する。

【0139】

この種のレーザーに対して透過性の成形体は、本発明によれば、レーザー浸透溶接法による成形体の製造に使用される。

【0140】

この使用は、特にレーザー浸透溶接法による成形体の製造に使用される。この場合、レーザーに対して透過性の成形体は、特にレーザー浸透溶接法によってレーザーに対して吸収性の成形体と接合される。

40

【0141】

レーザーに対して吸収性の成形品として、一般的に、レーザーに対して吸収性のあらゆる材料からなる成形体が使用されてよい。これは、例えば複合材料、熱硬化性樹脂、または有利に固有の熱可塑性成形材料からなる成形体であることができる。適當な熱可塑性成形材料は、使用された波長範囲内で十分なレーザー吸収率を有する成形材料である。適當な熱可塑性成形材料は、例えば有利に、無機顔料、例えばカーボンブラックの添加により、および/または有機顔料または別の添加剤の添加によりレーザーに対して吸収性になる熱可塑性樹脂であることができる。レーザーに対して吸収性になることを達成するために適した有機顔料は、例えば有利にIR吸収性有機化合物であり、例えばこのIR吸収性有

50

機化合物は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第19916104号明細書A1中に記載されている。

【0142】

更に、本発明の対象は、成形体であり、および/または本発明による成形品がレーザー浸透溶接法で接合された、成形品の組合せである。

【0143】

本発明による成形品は、レーザー浸透溶接法でレーザーに対して吸収性の成形品に持続的に安定して取り付けるために卓越して好適である。従って、この本発明による成形品は、殊に自動車産業、電子産業、テレコミュニケーション技術、情報技術、コンピューター技術、家庭用品産業、スポーツ産業、医療技術または娯楽産業の分野のためのカバー、ケーリング、取付け部品、センサー用の材料に適している。10

【0144】

実施例

成分A1：

130ml/gの粘度数および34mval/kgのカルボキシル末端基含量(BAS F S E社のUlttradur(登録商標)B 4500)を有するポリブチレンテレフタレート(25%でフェノール/o-ジクロロベンゼン1:1混合物からなる0.5質量%の溶液中で測定した粘度数)。

成分B)

B1	ナトリウムベンゾエート
B2	4-第三級ブチルナトリウムベンゾエート
B3	サリチル酸二ナトリウム塩
B4	4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸二ナトリウム塩
B5	5-スルホ-イソフタル酸リチウム塩
B6	2-ニトロ安息香酸ナトリウム塩
B7	2-クロロ安息香酸ナトリウム塩
B8	2,4-ジクロロ安息香酸ナトリウム塩
B9	フェニル酢酸ナトリウム塩
B10	イソニコチン酸ナトリウム塩
B11	2-チオフェンカルボン酸ナトリウム塩
B12	ピロール-2-カルボン酸ナトリウム塩
B13	ナトリウムフェノラート

20

30

40

成分C

ガラス纖維：直径10μm、ポリエステルのためにサイズ剤処理した、3BのタイプDS 3185。

【0145】

成形材料は、ZSK25上で250~260°Cの平らな温度プロフィールで製造され、および造粒された。

【0146】

レーザー透過率の測定

1064nmの波長でのレーザー透過率の測定を、熱電能を測定することにより実施した。測定ジオメトリーは、次のとおりであった：2ワットの全出力を有するレーザービーム(ダイオードでポンピングされた、1064nmの波長を有するNd-YAGレーザー、FOBA DP50)から、ビームスプリッター(Laseroptik GmbH社のタイプSQ2無偏光ビームスプリッター)を用いて、参照ビームを角度90°で出力1ワットで分割した。この参照ビームは、参照センサー上に衝突した。ビームスプリッターを通過する、元来のビームの一部は、同様に出力1ワットを有する測定ビームである。この測定ビームは、モード絞り(5.0)によってビームスプリッターの後方で直径0.5mmに絞られた。

50

. 18 μm を有する焦点に焦点合わせされた。レーザー透過率 (LT) 測定センサーは、焦点の下方へ 80 mm の距離で位置していた。試験パネルを LT 測定センサーの上方へ 2 mm の距離で配置した。この試験パネルは、エッジゲートを備えた、寸法 60 × 60 × 2 mm³ を有する射出成形された試験パネルである。測定は、パネル中心部 (2 本の対角線の交点) で行なった。射出成形パラメーターを次の値に調節した：

材料温度 [°C]	金型温度 [°C]	噴射速度 [cm ³ /s]	保持圧力 [バール]	
強化されていない 材料	260	60	48	600
強化された材料	260	80	48	600
				10

【0147】

全測定時間は、30 秒であったが、この場合この測定結果は、最後の 5 秒間に算出された。参照センサーの信号と測定センサーの信号を同時に捕捉した。測定の開始は、試験体の挿入と同時に行なう。

【0148】

透過率、ひいてはレーザー透過率は、次の式からもたらされた：

$$LT = (\text{信号 (測定センサー)} / \text{信号 (参照センサー)}) \times 100\%$$

【0149】

この測定形式により、レーザー装置の変動および主観的な読み取り誤差は、排除された。

【0150】

1 つのパネルについて、少なくとも 5 回の測定による LT 平均値を得た。平均値の取得は、10 枚のパネルについてのそれぞれの材料のために実施した。個々のパネルの測定からの平均値により、材料のための平均値ならびに標準偏差を算出した。

【0151】

透過スペクトル (ウルブリヒト測定)

透過スペクトルを 300 ~ 2500 nm の波長範囲内でウルブリヒト球の測定ジオメトリーを用いて測定した。ウルブリヒト球は、中空球であり、その内面は、幅広のスペクトル範囲に亘って高度に無指向的に (拡散) 反射する。ビームがこの球の内面上に衝突した場合には、このビームは、全体的に均一に球内に分布するまで多重に反射する。このビーム積分後、入射角度、影の形成、モード、偏光および別の性質による全ての影響は、平均化されている。球内に取り付けられた検出器は、ウルブリヒト球の構成に応じて拡散透過率だけを記録するか、または指向透過率 (gerichtetes Transmissions) と拡散透過率との総和 (= 全透過率) を記録する。

【0152】

透過方法 (ビーム源とウルブリヒト球との間の試験体) においてウルブリヒト取付け物 DRA 2500 を備えた Varian Cary 5000 分光計を使用した。全反射率を測定するために、反射開口を、白色のレフレクター (Labsphere 社の Spectralon Standard) を用いて試験体に対して閉じた。拡散透過の割合を測定するために、反射開口を黒色の光トラップ (DRA 2500 Standard Light Trap) を用いて閉じた。透過率を入射したビーム強さに対して定めた。指向透過率を全透過率からの拡散透過率との差として計算した。指向透過率は、全透過率に対して定められる：

【数1】

$$\text{指向透過率} = \frac{(\text{全透過率} - \text{拡散透過率}) \times 100\%}{\text{全透過率}}$$

【0153】

10

20

30

40

50

【表1】

第1表

成分	量B [質量%]	量B [mmol/kg PBT]	LT 1064nm [%T]
参考例	0	0	30
B1	0.5	34.7	55
B2	0.5	25.0	42
B3	0.5	27.05	61
B4	0.5	22.9	36
B5	0.5	19.8	35
B6	0.5	26.4	41
B7	0.5	31.9	43
B8	0.5	23.5	39
B9	0.5	31.6	49
B10	0.5	34.5	51
B11	0.5	33.3	45
B12	0.5	37.6	60
B13	0.5	43.1	51

10

20

【0154】

【表2】

第2表

選択された強化されていない処方物の機械的性質：

		100 質量% A/1 参考例	99,5% A/1 + 0,5% B1
弾性率	[MPa]	2511	2882
引張強さ	[MPa]	56.4	57.2
破断時の伸び	[%]	170	2.4
ノックなしの衝撃強さ	[kJ/m ²]	破壊なし	31.3

30

ISO 527 による引張試験。ISO 179 による衝撃強さ試験。

【0155】

【表3】

第3表

成分	量B [質量%]	量B [mmol/kg PBT]	LT 1064nm [%T]
参考例		0	30
B1	0.01	0.7	30
B1	0.1	6.9	25
B1	0.2	13.9	30
B1	0.3	20.8	41
B1	0.4	27.8	47
B1	0.5	34.7	50
B1	0.75	52.0	56
B1	1	69.4	58
B1	1.5	104.1	55
B1	2	138.8	44

10

【0156】

【表4】

20

第4表

選択された処方物についてのウルブリヒト球による透過率の測定：

波長範囲 [nm]	全透過率 [%]		指向透過率の割合 [%]	
	参考例	99.5 % A/1 0.5 質量% B1	参考例	99.5 % A/1 0.5 質量% B1
400~600	10~20	2~24	0~2	0~2
600~800	20~27	24~37	0~2	0~4
800~1000	27~30	37~46	0~2	4~27
1000~1100	30~32	46~50	0~2	27~43
1100~1200	abs	abs	0~2	43~64
1200~1600	18~33	45~67	0~2	62~90
1600~1630	20~30	60~66	0~5	90~92
1630~1800	abs	abs	0~5	92~95
1800~2100	7~14	51~59	0~2	95~97
2100~2200	abs	abs	0~5	97~98

30

abs: 吸収に依存した、透過率の変化（バンド）

40

【0157】

【表5】

第5表

濃厚となった一連の濃度 (B4500+ ガラス繊維 30 質量%)

成分	量B [質量%]	量B [mmol/kg PBT]	LT 1064nm [%T]
参考例	0	0	27
B1	0.01	0.9	27
B1	0.1	9.2	18
B1	0.3	27.7	36
B1	0.5	46.1	47
B1	0.75	69.2	52

10

【0158】

【表6】

第6表

選択された、強化された処方物の機械的性質：

		参考例	+ 0,5% B1
弾性率	[MPa]	9564	10485
引張強さ	[MPa]	136	140
破断時の伸び	[%]	3.4	2.2
ノッチを有する衝撃強さ	[kJ/m ²]	9.8	8.1

20

参考例：A / 1 70 質量% + C 30 質量%

フロントページの続き

(72)発明者 レベッカ フォン ベンテン
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン マリエンシュトラーセ 18
(72)発明者 ペーター アイベック
ドイツ連邦共和国 シュパイアー リヒテンベアガーシュトラーセ 2
(72)発明者 ヴァルター ヘックマン
ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ガイアースベルクシュトラーセ 2
(72)発明者 ジョルダン クリコフ
ドイツ連邦共和国 マンハイム ゲ-7 4エフ
(72)発明者 マリウス ソリン プルベーレ
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク グラツツァー シュトラーセ 5

審査官 井上 政志

(56)参考文献 國際公開第2008/001790(WO,A1)
特開2008-050578(JP,A)
特開2010-070588(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14