

(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2005-537365
(P2005-537365A)

(43) 公表日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int.C1.⁷

C08L 67/00
C08K 7/02
// B62D 25/02
B62D 25/04
B62D 25/06

F 1

C08L 67/00
C08K 7/02
B62D 25/02
B62D 25/04
B62D 25/06

テーマコード(参考)

3D203
4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 A

(全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-533017 (P2004-533017)
(86) (22) 出願日 平成15年8月28日 (2003.8.28)
(85) 翻訳文提出日 平成17年2月24日 (2005.2.24)
(86) 國際出願番号 PCT/US2003/027425
(87) 國際公開番号 WO2004/020520
(87) 國際公開日 平成16年3月11日 (2004.3.11)
(31) 優先権主張番号 60/406,474
(32) 優先日 平成14年8月28日 (2002.8.28)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
E. I. DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
ントン、マーケット・ストリート 100
7
(74) 代理人 100077481
弁理士 谷 義一
(74) 代理人 100088915
弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】外観部品用のポリエステル組成物

(57) 【要約】

エチレン、アクリル酸エステル、および一酸化炭素のコポリマー、任意に比較的小さな直
径を有する纖維充填材を含有するポリエステル組成物は、器具パネルおよび車体パネルな
ど、その外観が重要な部品に特に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エチレン、式 $H_2C=CHCO_2R^1$ (I) (R^1 は、炭素原子 1 ~ 6 個を含有するアルキル基である) の化合物、および一酸化炭素から誘導される反復単位から本質的になる、非主要重量部のコポリマーであって、前記エチレン誘導反復単位が、前記コポリマーの約 49 ~ 約 57 重量 % であり、(I) 誘導反復単位が、前記コポリマーの約 33 ~ 約 40 重量 % であり、かつ一酸化炭素誘導反復単位が、前記コポリマーの約 10 ~ 約 14 重量 % である、非主要重量部のコポリマー；

(b) 主要重量部の半結晶性コポリエスチル；
のブレンドを含有する組成物であって、

前記重量 % が、存在する (a) と (b) の総量を基準にしたものであることを特徴とする組成物。

【請求項 2】

前記コポリマー (a) が、存在する (a) と (b) の総量の約 1 ~ 約 35 重量 % であることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

(c) 約 6 μm 以下の直径を有する、2 ~ 約 25 の第 2 の重量 % の短纖維；
をさらに含み、

前記第 2 の重量 % が、存在する (a)、(b) および (c) の総量を基準にしたものであることを特徴とする請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

R^1 がエチルまたは n - ブチルであることを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記短纖維が、約 20 μm 以下の数平均長さを有することを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

アスペクト比が約 3 ~ 約 50 であり、前記短纖維が約 0.5 μm ~ 約 10 μm の数平均長さを有し、かつ前記短纖維が、存在する (a)、(b) および (c) の総量の約 5 ~ 約 25 重量 % であることを特徴とする請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記短纖維が珪灰石であることを特徴とする請求項 3、5 または 6 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記半結晶性ポリエスチルがポリ (アルキレンテレフタレート) であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記ポリ (アルキレンテレフタレート) が、ポリ (エチレンテレフタレート) またはポリ (1,4 - ブチレンテレフタレート) であることを特徴とする請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の組成物を含有することを特徴とする外観部品。

【請求項 11】

塗装されることを特徴とする請求項 10 に記載の外観部品。

【請求項 12】

着色されることを特徴とする請求項 10 に記載の外観部品。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物を含有することを特徴とする車体パネル。

【請求項 14】

少なくとも一部塗装されることを特徴とする請求項 13 に記載の車体パネル。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

オンラインで塗装されることを特徴とする請求項 1 4 に記載の車体パネル。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物を含有することを特徴とする、器具、電動工具、電子装置、家具、反射体、または玩具。

【請求項 1 7】

少なくとも前記組成物の部分が塗装されることを特徴とする、請求項 1 6 に記載の器具、電動工具、電子装置、家具、反射体、または玩具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

エチレン、アクリル酸エステル、および一酸化炭素のコポリマーと、任意に比較的小さな直径を有する纖維充填材と、を含有するポリエステル組成物は、その外観が重要な部品、例えば器具パネルおよび車体パネルに特に適している。

【背景技術】

【0 0 0 2】

熱可塑性材料は、数限りない用途で使用されている。これらの用途範囲は、熱可塑性材料部品の外観が重要でない用途から、外観が重要である用途にわたる。消費財において、商品の外観は重要である場合が多く、場合によっては、潜在的な顧客による物品の受け入れに重要である。例えば、器具、(電動)工具、自動車両、家電機器、玩具、庭用および農業用機械ならびに車両、およびボートの外観は、商品の認められている品質を含み、潜在的な顧客が購入するかどうかの決定に重要である場合が多い。様々な種類の熱可塑性材料が外観部品に使用されているが、その部品はいくつかの構造的機能も果たし、かつ/または熱的および物理的酷使に耐えなければならず、いわゆる「エンジニアリングポリマー」がしばしば使用されている。これらの中で、物理的性質、低い吸水、および耐熱性の優れたバランスを有することが多いポリエステルが挙げられる。しかしながら、時として、これらの特性のうちの 1 つまたは複数は、充填剤および/または強化剤などの種々の試剤を使用することによって高める必要がある。しかしながら、これらの種類の材料を添加した結果、完成部品の外観が悪くなることが多く、したがって、外観と他の特性との優れたバランスをとることは、難題であることが多い。このように、かかる特性の優れた組み合わせを有する新規な組成物が絶えず求められている。

【0 0 0 3】

強化剤として、ポリエステル中に分散される様々な種類のポリマーを使用したポリエステルの強化が知られている(例えば米国特許公報(特許文献 1)を参照のこと)。本明細書に記載のエチレンコポリマーのいずれも好ましくないか、またはこの特許で実際には使用されない。

【0 0 0 4】

米国特許公報(特許文献 2)には、様々な種類の熱可塑性材料に対する強化剤として、特定のコポリマーが記載されている。強化用ポリオキシメチレンの単なる例が記載されている。

【0 0 0 5】

優れた外観を有するポリマー組成物における指定の寸法の特定の「針状」充填剤の使用が知られている(例えば米国特許公報(特許文献 3)を参照のこと)。本明細書に記載の強化剤と共にこれらの充填剤を使用することは開示されていない。

【0 0 0 6】

【特許文献 1】米国特許第 4,172,859 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,817,723 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5,965,655 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4,118,372 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4,753,980 号明細書

【特許文献 6】欧州特許出願第 639,613 号明細書

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は：

(a) エチレン、式 $H_2C=CHCO_2R^1$ (I) (R^1 は、炭素原子1~6個を含有するアルキル基である) の化合物、および一酸化炭素から誘導される反復単位から本質的になる、非主要重量部のコポリマー (EACO) であって、前記エチレン誘導反復単位が、前記コポリマーの約49~約57重量%であり、(I)誘導反復単位が、前記コポリマーの約33~約40重量%であり、かつ一酸化炭素誘導反復単位が、前記コポリマーの約10~約14重量%である、非主要重量部のコポリマー (EACO) ;

(b) 主要重量部の半結晶性ポリエステル；

のブレンドを含有する組成物であって、

その重量部が、存在する(a)と(b)の総量を基準にしたものである組成物に関する。

【0008】

上記の組成物はさらに、数平均直径約6μm以下を有する短纖維 (SF) を含み得る。

【0009】

車体パネル、器具パネル、(電動)工具ハウジング等を含む、上記の組成物の成形物品もまた開示されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本明細書において、特定の用語が使用されており、それらのいくつかは以下の通りである：

「半結晶性ポリエステル」 (SCE) とは、少なくとも約5J/g、さらに好ましくは少なくとも約10J/gの融解熱を有し、好ましくは少なくとも約80、さらに好ましくは少なくとも約150の融点 (測定については、以下を参照) を有する、ホモポリマーまたはコポリマーであり得るポリエステルを意味する。SCEは、等方性ポリエステルまたは液体結晶性ポリエステルであり、好ましくは等方性ポリエステルである。ポリマーが等方性か液体結晶性かどうかの「TOT試験」は、参照により本明細書に包含される、米国特許公報 (特許文献4) に記載されている。

【0011】

「非主要重量部」とは、50重量%未満の量が存在することを意味する。

【0012】

「主要重量部」とは、50重量%を超える量が存在することを意味する。

【0013】

「短纖維」とは、約200以下のアスペクト比 (長さと直径との比) を有する有機または無機纖維を意味する。これらの纖維は時として、「針状」または「ウィスカ」としても記述される。

【0014】

SCE、EACOまたはSFなど、本明細書において「1つの(a)」または「1種類の(an)」とは、1種または複数種を意味する。

【0015】

本明細書において「含む」とは、指定された製品 (材料)、および他のいずれかの追加の材料または組成物が存在し得ることを意味する。

【0016】

半結晶性ポリエステルは、本発明の組成物の一部である。好ましい半結晶性ポリエステルは、ポリ(アルキレンテレフタレート)、例えばポリ(エチレンテレフタレート) (PET)、ポリ(1,3-プロピレンテレフタレート) (PPT)、およびポリ(1,4-ブチレンテレフタレート) (PBT)、ポリ[1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンテレフタレート] (PCT)、および少量の(適宜、ジオールおよび/または二

10

20

30

40

50

酸成分 < 30 モル %) 他のモノマー、例えばジエチレングリコール、イソフタル酸、および 1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンである。P E T および P B T およびそれらのコポリマーが特に好ましい。その他の有用なコポリマーは、テレフタル酸、エチレングリコールおよび比較的低分子量のポリ(エチレンオキシド)から誘導され、< 30 モル % のポリ(エチレンオキシド)に限定されない。本明細書において、「から誘導される(された)」とは、重合反応において、その化合物または他のいずれかの化学的に同等の化合物から誘導されることを意味する。他の有用な半結晶性ポリエステルは、ビスフェノール-A およびテレフタル酸またはテレフタル酸とイソフタル酸との混合物からのポリマーなどの「ポリアクリレート(polyacrylates)」である。

【 0017 】

10

S C P E および E A C O を含有するが、上記で指定される短纖維を含有しない組成物において、全 E A C O は、存在する S C P E と E A C O との総量に対して約 1 ~ 約 35 重量 % 、さらに好ましくは約 2 ~ 30 重量 % であることが好ましい。特定の用途に対して、かかる好ましい範囲は変化し、例えば、車体パネルの場合には、好ましい範囲は約 2 ~ 約 20 重量 % であるのに対して、器具パネルの場合には、約 2 ~ 約 10 重量 % である。非常に強靭な組成物が望まれる場合には、その範囲は好ましくは、約 10 ~ 約 30 重量 % である。

【 0018 】

20

E A C O は、特に上述の短纖維が存在する場合に、かかる車体パネルなどの部品に有用な組成物を製造するのに必要とされることが多い S C P E (組成物)に対する強化剤としての役割を果たす。さらに、E A C O は驚くべきことに、その組成物で製造されたポリエステル含有部品の外観に悪影響を及ぼさない。米国特許公報(特許文献 1)および米国特許公報(特許文献 2)に記載の強化剤の多くなど、ポリエステルに対する多くの強化剤によって、かかる部品、特に大きな部品の表面に波むらまたは波状起伏が生じ、それによって、それらの外観が損なわれる。例えば以下の実施例 12 および比較例 B を参照すると、本発明の E A C O を含有する組成物で製造された部品は一般に、表面の波むらまたは波状起伏がはるかに少なく(一般に、粗さが低いほど、波むらが低い)、満足な外観を有する光沢面も有し、塗装して、車体パネルに特に有用な、例えばいわゆる「A クラス」表面を提供することができる。

【 0019 】

30

好ましい E A C O において、R¹ は、炭素原子 1 ~ 4 個を含有するアルキル基であり、さらに好ましくは、R¹ はメチル、エチルまたは n - プチルである。

【 0020 】

40

しかしながら、S C P E 組成物における E A C O の存在に対して、特定の不利点もある。E A C O はこれらの組成物を「軟化」する傾向があり、そのため、用途によっては十分に硬くない(例えば、曲げ弾性率が低すぎる)。さらに、これらの組成物は、特に S C P E に対する他の種類の強化剤と比較した場合に、例えば加熱ひずみまたは流れ温度によって測定される必須の耐熱性、特に高温での剛性を持たないことがある。光学顕微鏡法または電子顕微鏡法によって 700 倍で決定される、約 6 μm 以下、さらに好ましくは約 1 μm ~ 約 5 μm の数平均直径を有する短纖維約 2 ~ 約 25 重量 % 、好ましくは約 5 ~ 約 20 重量 % を添加することによって、組成物の物理的性質、特に上記で言及した特性の改善が提供される。数平均直径およびアスペクト比の実測値は、適切な測定法および通常コンピューター処理を用いた顕微鏡の画像の計算を用いて、計算される。これらの重量 % は、組成物中に存在する S C P E 、 E A C O および S F の総量を基準にしたものである。これらの S F は、好ましくは約 3 ~ 約 50 、さらに好ましくは約 5 ~ 約 20 のアスペクト比を有する。有用な S F (適切な粒径の) としては、珪灰石およびガラス纖維が挙げられ、珪灰石が好ましい。これらの S F は、それらを含有する製造された部品の外観を著しく損なわない。

【 0021 】

多くの場合、S F のアスペクト比が増加するに従って、ヒートサグ(heat sag 50

) (以下参照) が減少し、剛性が増大する。

【0022】

他の好ましいSFの寸法については、数平均最大寸法(長さ)は、約20μm以下、さらに好ましくは約15μm以下、非常に好ましくは約10μm以下である。好ましい最小平均最長寸法は、約0.10μm以上、さらに好ましくは約0.5μm以上である。好ましくは、SF粒子の10%未満、さらに好ましくは5%未満が、約100μm以上の最長寸法を有する。これらの比および寸法のいずれかを、補強剤の他のいずれかの比または寸法と適宜組み合わせることができる。表面平滑性は改善される場合が多く、補強剤の粒径はその範囲の小さな末端近くである。

【0023】

具体的な有用なSFとしては、珪灰石、アラミド繊維、フィブリルまたはフィブリド、炭素繊維、ガラス繊維、チタン酸カリウムウィスカ、窒化ホウ素ウィスカ、ホウ酸アルミニウムウィスカ、硫酸マグネシウムウィスカおよび炭酸カルシウムウィスカが挙げられる。好ましいSFは、珪灰石、チタン酸カリウムウィスカ、窒化ホウ素ウィスカおよびホウ酸アルミニウムウィスカであり、特に好ましいSFは珪灰石である。具体的なこれらのSFのすべては、上記で示す適切な寸法を有するはずである。定着剤で、または熱可塑性材料において使用される繊維をコーティングするのに通常使用される他の材料で、これらのSFをコーティングすることができる。

【0024】

熱可塑性組成物中で通常見られる他の材料もまた、これらの組成物中に存在してもよいが、それらから製造される部品の外観が重要である場合には、それらによって、好ましくはかかる外観が損なわれないほうがよいし、好ましくは望ましい物理的性質も損なわれないほうがよい。かかる材料としては、酸化防止剤、顔料、他の充填剤、潤滑剤、可塑剤、核剤、および難燃剤が挙げられる。特に有用な添加剤としては、約0.1～約1.0重量%(全組成物の)、好ましくは約0.3～約0.5重量%などの少量で、潤滑剤、例えばパーカルオロポリマー、エポン(Epon)(登録商標)1009(シェル・ケミカル社(Shell Chemical Co.))から市販の)などのエポキシ樹脂が挙げられる。米国バージニア州リッチモンドのアルベマール社(Albemarle Corp., Richmond, VA, USA)から市販されている好ましい難燃剤Pyrochek(登録商標)68BP。PET含有組成物において、従来の量での可塑剤および/または核剤が好ましい添加剤である。

【0025】

SFを含有する、または含有しない本発明の組成物は、従来の技術、例えば一軸または二軸スクリュー押出機などの一般的な溶融混合装置において成分を溶融混合することによって調製することができる。例えば、そのすべてが参照により本明細書に包含される米国特許公報(特許文献2)、米国特許公報(特許文献1)、米国特許公報(特許文献5)、および(特許文献6)ならびに本明細書における実施例を参照のこと。

【0026】

成形部品は、射出成形、押し出し成形、発泡成形、および吹込み成形など、従来の溶融形成技術によってこれらの組成物から成形することができる。回転成形および熱成形などの他の熱可塑性材料形成技術を使用してもよい。

【0027】

本発明の組成物は、一般に成形品の製造に使用することができるが、いわゆる外観部品、つまりその外観(表面)が部品の品質の重要な特性である、特に滑らかな、光沢のある外観表面を有する部品に特に有用である。これらの部品は、その外観を高めるために塗装することもできる。下にある表面は、満足な塗装面を得るのに重要である。

【0028】

これらの組成物で製造することができる、特定の種類の部品は、(外部)車体パネル、特に上下のボディーパネル、例えばフェンダー、クォーター・パネル、およびドアパネルである。ボディーパネルとして、本明細書に含まれる他の自動車「部品」としては、スボ

10

20

30

40

50

イラー、およびミラーハウジングが挙げられる。通常、これらは塗装されるが、その代わりに組成物中に混合される顔料で着色することもできる。どちらの場合にも、車両に通常使用される仕上げ系で、いわゆるAクラス仕上げが得られる。かかるパネルのもう1つの重要な特性は、低いヒートサグであり、つまり加熱した際にたるまない能力である（本明細書に記載のヒートサグ試験において、値「0」が最もよく、低い絶対値が望ましい）。パネルがラインで塗装される場合、高温の熱サイクル（thermal excursion）にさらされるであろうことから、これは特に重要である。ヒートサグ（絶対）値は、特に200で約2.0mm以下であることが好ましい。

【0029】

その他の種類の部品は、冷蔵庫、洗濯機、衣類乾燥器、および食器洗浄器などの大きな家庭電化製品に用いられる内部または外部パネルまたはシャーシである。これらのパネルまたはシャーシは、それらが顧客に見えるという点から外観部品であり、したがって、それらは満足な外観を有することが望ましい。この場合には、ポリマー組成物に顔料を添加することによって、部品を着色してもよいし、または塗装してもよい。

10

【0030】

電動工具、小さな家庭電化製品、例えば電気ミキサー、スチームアイロン、トースター、および電子レンジなどの小さな製品のハウジング、キャビネットまたはパネル、電子装置、例えばコンピューター・ハウジング、コンピューターのモニターハウジング、テレビセットのキャビネット、ラジオキャビネット、コンピューターのプリンターハウジング、VCRハウジング、およびDVDプレイヤーハウジングも、これらの組成物から製造することができる。この場合にも、ポリマー組成物に顔料を添加することによって、部品を着色してもよいし、または塗装してもよい。

20

【0031】

「プラスチック製の」椅子、テーブル、キャビネットなどの家具もまた、これらの組成物から製造することができる。これらは、「天然」の色で製造し、顔料を添加して色を付与するか、または塗装することができる。

30

【0032】

庭および農業用機械および車両もまた、本発明の組成物の外観部品、例えばラクター式芝刈り機およびガーデントラクターのパネル、およびトラクターのドアパネルを含む、塗装または未塗装部品を含み得る。

30

【0033】

これらの組成物によって、ほとんど波むらのない傾向も有する滑らかな表面の成形部品が得られるため、反射体に「基材」として、それらを使用することができる。例えば、反射体の表面は、気相蒸着、電気めっき、金属スパッタリングなどの様々な方法によって、またはメタリック塗料を用いることによってコーティングされた金属であり得る。得られた部品（金属付着が正しく行われた場合に）は滑らかな表面を有し、高度に反射性であるだろう。したがって、これらの部品は、自動車のヘッドライト、自動車のテールライト、装飾用ライトなどのライトの反射体として、および鏡として有用であるだろう。照明反射体として使用する場合、その部品は、光源からの熱が反射体に損傷（例えば、溶融または変形）を与えないように、十分に高い温度で有用でなければならない。

40

【0034】

玩具をこれらの組成物から製造することができ、その光沢のある表面は子供たちを惹き付けるだろう。玩具の成形部品は、組成物中に顔料を使用することによって着色することができ、それによって、毒性があるか、またはそうでなければ子供たちに有害である可能性のある塗装の使用が避けられる。これらの組成物の韌性は特に、荒っぽい使用を受ける玩具での使用に適している。

【0035】

本明細書において、融点および融解熱は、加熱速度20/分でASTM D3418-82によって決定される。融解吸熱のピークは、融点として解釈される。融解熱は、融解吸熱の下の領域として解釈される。これらのすべては、第2熱で測定される。つまり、

50

いずれにしてもより高い融点および／またはガラス転移点を超えるまで、試料を 20 / 分で加熱し、次いで試料を 20 / 分で 30 に急冷する。次いで、第 2 熱で測定を行い、また 20 / 分で行った。

【0036】

未塗装ブラーク (130 × 130 × 3 mm) のプロフィルメーター粗さ測定値を、「Hommeltester T 4000」(ホンメル社 (Hommelwerke GmbH)、D-78056 VS-Schwenningen、ドイツ)を使用して機械的プロフィロメトリー (mechanical profilometry) によって測定した。測定のために、スキッド距離 10 mm、直径チップ半径 (diameter tip radius) 5 μm (垂直解像度約 0.01 μm) を有するデュアル・スキッド・トレーシングシステム (dual-skid tracing system) 「RTK 50」を使用した。「L」mm のスキャン長にわたって、表面プロファイルを記録し、検出したシグナルをデジタル化後にコンピューターに保存した (通常、4000 データポイント)。さらに、「K」mm のカットオフ波長を用いてフィルタリングした後、表面粗さパラメーター (例えば、平均粗さ Ra) を測定プロファイルからコンピューターで計算した。3 つのスキャン長「L」を、関連するカットオフ「K」($= 1/6^* L$) で試験した：

$$L = 4.8 \text{ mm} \quad K = 0.8 \text{ mm}$$

$$L = 15 \text{ mm} \quad K = 2.5 \text{ mm}$$

$$L = 48 \text{ mm} \quad K = 8 \text{ mm}$$

10

20

30

【0037】

塗面を光学的表面キャラクタリゼーションするために、「ウェーブ・スキャン (Wave Scan)」(ビックガードナー社 (Byk-Gardner GmbH)、D-82538 Geretsried、ドイツ)を使用した。ウェーブ・スキャンはオレンジピールメーターであり、表面平滑性の目視評価をシミュレートする。操作の原則は、表面構造による小さなレーザーダイオードの反射光の変調に基づく。レーザー光は 60 未満で表面を照明し、反射光は同じ角度であるが、対角で検出される。測定中、装置はスキャン長約 10 cm にわたって移動し、0.08 mm 毎にデータポイントが記録される。数学的フィルタリングによって、測定されたデータを長波 (LW) ($> 0.6 \text{ mm}$) シグナルと短波 (SW) ($< 0.6 \text{ mm}$) シグナルに分ける。長期および短期の波むらの値は、フィルタリングされたデータの分散によって得られる。

【0038】

落槍衝撃試験機である、Ceast (登録商標) ダーツ試験機 (Dart Tester) (Ceast S.p.a.) を使用して、計装化衝撃を測定した。そのダーツは直径 3 mm を有した。

【0039】

メルトイインデックスを荷重 2190 g、190 で ASTM D 1238 によって測定した。

【0040】

Rhopoint Instrumentation, Ltd. (英国、ベックスヒル (Bexhill-on-sea), East Sussex TN39 3LG) 製の Novo-Gloss 測定器を用いて、測定角度 60 で ASTM 法 D 523 に従って、光沢測定を行った。

40

【0041】

ヒートサグのための試験取付器具は、試験全体のために固定位置に試験試料を保持することができる。取付器具はアルミニウムで製造されており、低い線形熱膨張係数を示す。試料の長さ 112 mm が取付器具の端の上に延びるように、試料を取付器具に締め付ける (ボルトで締める)。水平な試料の低い方の外縁から取付器具の底部までの距離 (Ao) は 0.1 mm と測定される。試料は、長さ 168 mm、厚さ 4 mm の R 60 引張り試験片である。試料 1 つにつき 2 つの試験片を使用した。取付器具 (および試験片) を所望の試

50

験温度のオーブン内に入れ、30分間入れたままにし、その後、取付器具をオーブンから取り出し、試験片を急冷した。必要な場合には、クランプを締め直し、そのシステムが室温にある時に、試験片の底辺と端との間の距離 (A_f) を再び測定する。サグ値 (sag value) を A_o - A_f (通常、mm) として計算する。異なる日付に行われる一連の試験は正確に比較することができない場合が多く、そのため試料を続けて試験した時に、比較のヒートサグ値を求めることが好ましい。

【0042】

実施例において、特定の略語が使用され、それらは以下の通りである：
% E - A S T M 法 D 2 5 6 を用いて、伸び速度 5 . 0 8 c m (2 インチ) / 分で測定された、引張伸び %

10

B A - n - ブチルアクリレート

C O - 一酸化炭素

D O I - D o r i g o n 法により測定される画像の明瞭さ (d i s t i n c t n e s s)

E - エチレン

E A - エチレンアクリレート

F M - 注記がなければ、A S T M 法 D - 7 9 0 を用いて測定された、曲げ弾性率

N I - A S T M 法 D 2 5 6 を用いて測定された、ノッチ付きアイゾッド

P T S - テトラステアリン酸ペンタエリトリトール

T S - 注記がなければ、伸び速度 5 . 0 8 c m (2 インチ) / 分で A S T M 法 D 2 5 6 を用いて測定された、引張り強さ (破断点)。

20

【0043】

実施例において、特定の成分が使用され、それらは以下の通りである：

A m e r i c h e m (登録商標) 1 8 5 9 R 3 - A m e r i c h e m 社、米国オハイオ州カイイヤホガフォールズ 4 4 2 2 1 (A m e r i c h e m , I n c . , C u y a h o g a F a l l , O H 4 4 2 2 1 , U S A) から市販されている、P E T コポリエステル中のカーボンブラック 4 0 % の濃縮物

A N O X 2 0 N D B - グレイトレイクス・ケミカル社、米国インディアナ州ウェストラフィエット 4 7 9 0 6 (G r e a t L a k e s C h e m i c a l C o r p . , W e s t L a f a y e t t e , I N 4 7 9 0 6 , U S A) から市販されている、酸化防止剤

30

クリスター (C r y s t a r) (登録商標) 1 9 0 6 - 本願特許出願人から市販されている、共重合ポリ (エチレンオキシド) 1 2 モル % を含有する、インヘレント粘度 0 . 6 5 の P E T コポリマー

クリスター (C r y s t a r) (登録商標) 3 9 3 4 - 本願特許出願人から市販されている、I V = 0 . 6 7 の P E T ホモポリマー

H o s t a m o n t (登録商標) N A V 1 0 1 - クラリアント社 (C l a r i a n t C o r p .) (ドイツ、D - 6 5 8 4 0 S u l z b a c h a m T a u n n s) から市販されている、ナトリウムモンタネート (s o d i u m m o n t a n a t e)

イルガノックス (I r g a n o x) (登録商標) 1 0 1 0 - チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社、米国ニューヨーク州タリー・タウン 1 0 5 9 1 (C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s , T a r r y t o w n , N Y 1 0 5 9 1 , U S A) から市販されている、酸化防止剤

40

N y a d (登録商標) M 1 2 5 0 - ナイコ・ミネラルズ社、カナダ、A B 、カルガリー (N y c o M i n e r a l s , C a l g a r y , A B , C a n a d a) から市販されている、粒径 3 μ m の珪灰石

N y g l o s (登録商標) 5 - ナイコ・ミネラルズ社、カナダ、A B 、カルガリー (N y c o M i n e r a l s , C a l g a r y , A B , C a n a d a) から市販されている、サイジングなしの平均長 5 μ m の珪灰石纖維

N y g l o s (登録商標) 4 - ナイコ・ミネラルズ社 (N y c o M i n e r a l s) から市販されている、直径 4 μ m の珪灰石纖維

50

プラスチホール (Plasthail) (登録商標) 809 - ポリエチレングリコール
400ジ-2-エチルヘキサノエート

ポリマーA - エチレン / n - プチルアクリレート / -酸化炭素 (57 / 33 / 10 重量
%) コポリマー、メルトイインデックス 12g / 10 分

ポリマーB - エチレン / n - プチルアクリレート / -酸化炭素 (57 / 33 / 10 重量
%) コポリマー、メルトイインデックス 100g / 10 分

ポリマーC - エチレン / n - プチルアクリレート / グリシジルメタクリレート (67 /
28 / 5 重量%) コポリマー。

サーリン (Surlyn) (登録商標) 8920 - 本願特許出願人から市販されている
、ナトリウムで中和されたエチレン / メタクリル酸 (85 / 15 重量%) コポリマー、メ
ルトイインデックス 0.9g / 10 分

テフロン (Teflon) (登録商標) TE9050 - 本願特許出願人から市販されて
いる、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの粉末コポリマー

ユニプレックス (Uniplex) (登録商標) 810 - ユニテックス・ケミカル社、
米国ノースカロライナ州グリーンズボロ 27406 (Unitex Chemical
Corp., Greensboro, NC 27406, USA) から市販されている、
平均分子量 946 を有するポリ (エチレングリコール) ジラウレートである可塑剤

【実施例】

【0044】

(実施例 1 ~ 7 および比較例 A)

19 にて 1 : 1 (重量) の塩化メチレン / トリフルオロ酢酸 100ml 中で 0.4g
の濃度で測定されたインヘレント粘度 1.2 を有する PBT を 80 の真空オーブン内で
一晩乾燥させ、測定された量の EACO と混合し、2 つのハードワーキング・セクション
および真空ポートを有する、28mm ワーナー・フライデラー (Werner and
Pfeiderer) 反転二軸スクリュー押出機で溶融混合した。その押出機は 200
rpm で動作し、1 つのホールダイを有し、バレル温度は 220 に設定された。

【0045】

1.5 オンスのアルバーグ (Arberg) 往復射出成形機で成形された実施例 2 および 3 を除いては、すべての試料を 6 オンスのヴァン・ドーン (Van Dorn) 往復射
出成形機で成形した。射出成形条件、EACO の量および性質のデータ、および得られた
組成物の物理的性質を表 1 に示す。

【0046】

10

20

30

【表1】

実施例	PBT 重量 %	EACO			FM GPa	TS MPa	%E	NI Nm/ m	成形条件			
		%	モーマー	モ/マ-0 重量比					後部 °C	中間 °C	前部 °C	ノズル °C
A	100				2.40	55.2	250	80				
1	80	20	E/BA/CO	52/34/14	19	1.64	35.8	70	590	220	230	240
2	80	20	E/BA/CO	49/40/11	16	1.54	35.8	54	530	220	220	230
3	80	20	E/EA/CO	44/38/18	約15	1.59	37.2	71	440	220	220	230
4	80	20	E/BA/CO	57/33/10	8	1.54	35.8	32	600	180	200	220
5	80	20	E/BA/CO	52/34/14	19	1.37	34.5	35	710	180	200	220
6	80	20	E/BA/CO	57/33/10	8	-	-	-	730	180	200	220
7	83	17	E/BA/CO	57/33/10	8	1.79	39.3	51	380	230	240	240

【0047】

(実施例8~11)

液体注入ラインおよびガス抜き口を有する30mmワーナー・フライデラー(Werner and Pfleiderer)二軸スクリュー押出機において、速度約23kg/時、300RPMで配合することによって、組成物を調製した。Nyglós(登録商標)4およびNyad(登録商標)M1250を側方供給し、注入ラインを通して可塑剤

を供給した。バレル温度を280に設定し、溶融温度は通常約300であった。押出機を出ると、ポリマーはダイを通り、ストランドが形成され、それを急冷水槽で凍結し、続いて切り刻んでペレットを製造した。配合生成物を120で5時間乾燥させ、次いで、実験室規模の射出成形機（ヴァン・ドーン社（Van Dorn Co.）製の6オンス射出成形機）を使用して、ASTM試験片ならびに光沢度測定用の7.5×12.5cm×1.6mm（厚さ）ブラークに成形した。バレル温度を280に設定し、金型温度は120であった。

【0048】

【表2】

10

表2

実施例	8	9	10	11
クリスター [®] 3934	74.3	66.7	66.9	74.3
Hostamont [®] NAV 101	0.4		0.4	0.4
サーリン [®] 8920		3		
テフロン [®] TE9050	0.1	0.1		0.1
イルガノックス(Irganox) [®] 1010	0.3	0.3	0.3	0.3
ポリマー A	3		3	3
ポリマー B		3		
PTS			0.5	
Nyglos [®] 4	15	20	15	15
Nyad [®] M 1250			7	
ユニブレックス [®] 810	3	3	3	
Americhem [®] 18589 R3	3.9	3.9	3.9	3.9
プラストホール [®] 809				3
合計	100	100	100	100
単位				
引張り強さ	MPa	60	65	56
破断点伸び%	%	2.4	2.4	2.7
曲げ弾性率	MPa	512	556	456
光沢度		100.2	98.2	100.7
				96.6

20

30

40

【0049】

（実施例12および比較例A）

二軸スクリュー押出機（Bersstorff社製40mm）で組成物を配合した。最初に、以下の成分：イルガノックス（Irganox）（登録商標）1010、PTS、TSP、ポリマーAまたはポリマーBを、粉末ブレンドで共に混合し、押出機のバレルに添加した。プラストホール（Plasthal）（登録商標）809を前部に注入し、クリスター（Crystar）（登録商標）3934を主要フィーダの後部に供給した。Nyglos（登録商標）4を側方供給した。以下のセットアップを用いた：rpm = 300；トルク = 80；流量（スループット）= 80kg/時；溶融温度（測定された）= 280。

【0050】

「エンゲル（Engel）1250」射出成形機を用いて、組成物を引張り試験片に成形した。溶融温度は280であり、保持圧力は80MPaであり、金型温度は110であった。プロフィルメーター試験のための130×130×3mmブラークをネスター（Nestal）射出成形機で成形した。溶融温度は285であり、金型温度は60

50

であり、金型内の保持圧力は 50 MPa であった。組成物および試験結果を表 3 にまとめる。

【 0051 】

【表3】

表3

実施例			A	12
クリスター [®] 3934			25.42	25.42
クリスター [®] 1906			43	43
ポリマー C			10	
ポリマー A				10
リン酸三ナトリウム			0.7	0.7
プラストホール [®] 809			4.44	4.44
PTS			0.9	0.9
イルガノックス(Irganox) [®] 1010			0.54	0.54
Nyglos [®] 4			15	15
合計			100.00	100.00
	方法	単位		
引張り試験	ISO R60/NE			
弾性率(E)	527-1/2	MPa	1798.8	3021
降伏ひずみ	527-1/2	%	6.6	2.5
破断ひずみ	527-1/2	%	17.5	6.1
破断応力	527-1/2	MPa	35.8	40.7
衝撃				
ノッチなしシャルピー	ISO179/1eU	kJ/m ²	69.7	30.56
ノッチ付きシャルピー	ISO 179/1eA	kJ/m ²		1.50
ヒートサグ				
180°C、30 分		mm	-3.25	-1.35
200°C、30 分		mm	-4	-1.75
曲げ弾性率(E)	ISO 178			
曲げ強度		MPa		18.1
弾性率(E)		MPa		2923
プロフィルメーター(成形プラーク)、アニーリング前				
4.8mm での Ra		μm	0.56	0.38
15 mm での Ra		μm	0.56	0.40
48 mm での Ra		μm	0.57	0.40
プロフィルメーター(成形プラーク)、200°C/30 分でアニーリング後				
4.8mm での Ra		μm	0.63	0.41
15 mm での Ra		μm	0.64	0.43
48 mm での Ra		μm	0.65	0.45
CEAST 衝撃				
力、最大		N	2430	1602
最大の力でのエネルギー		J	7.4	3.8
破断までの全エネルギー		J	9.4	6.3

10

20

30

40

【0052】

50

(実施例 13)

液体注入ラインおよびガス抜き口を有する 30 mm ワーナー・フライデラー (W e r n e r and P f l e i d e r e r) 二軸スクリュー押出機において、速度約 23 kg / 時、300 RPM で配合することによって、組成物を調製した。N y g l o s (登録商標) 4 を側方供給し、注入ラインを通して可塑剤を供給した。バレル温度を 280 に設定し、溶融温度は通常約 300 であった。押出機を出ると、ポリマーはダイを通り、ストランドが形成され、それを急冷水槽で凍結し、続いて切り刻んでペレットを製造した。以下に示す部分を除いて、配合生成物を 120 で 5 時間乾燥させ、次いで、実験室規模の射出成形機 (ヴァン・ドーン社 (V a n D o n n C o .) 製の 6 オンス射出成形機) を使用して、通常の ASTM 試験片ならびに光沢度測定用の $7.5 \times 12.5 \text{ cm} \times 1.6 \text{ mm}$ (厚さ) プラークに成形した。バレル温度を 280 に設定し、成形温度は 120 であった。
10

【0053】

表面試験用のプラーク ($130 \text{ mm} \times 130 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) を N e t s t a l 175 0 射出成形機で成形し、溶融温度は 250 であり、金型温度は 120 であった。溶融温度 290 、金型温度 120 、および保持圧力 80 MPa でエンゲル (E n g e l) 1250 射出成形機を用いて、ヒートサグ測定のための引張り試験片を成形した。

【0054】

すべての結果を表 4 に示す。

【0055】

【表4】

表4

実施例			13
ANOX 20NDB			0.4
クリスター [®] 3934			74.1
NAV 101			0.5
ポリマー A			3
テフロン [®] TE9050			0.1
Americhem [®] 18589R3			3
Nyglos [®] 4			15
ユニプレックス [®] 810			3
合計			100
	方法	単位	
引張り強さ		MPa	63
引張伸び		%	2.6
曲げ弾性率		MPa	5250
曲げ強度		MPa	112
ノッチ付きアイソッド衝撃		J/m	31
ノッチなしアイソッド衝撃		J/m	419
成形プラークでの粗さ、アニーリングなし			
4.8mm での Ra		μm	0.06
15 mm での Ra		μm	0.07
48 mm での Ra		μm	0.09
成形プラークでの粗さ、200°C/30 分のアニール			
4.8mm での Ra		μm	0.08
15 mm での Ra		μm	0.09
48 mm での Ra		μm	0.11
ウェーブ・スキャン(塗装されたプラークで)			
SW			21.4
LW			24.5
ヒートサグ 30 分 :			
120°C		mm	-0.25
150°C		mm	-0.9
180°C		mm	-0.6
200°C		mm	-1.9

【0056】

実施例 13 の組成物は、低いヒートサグ、低い粗さ（高温でアニーリングした後でさえ）、ほとんどない波むら（塗装後）の優れた組み合わせを有し、そのため、いわゆる A クラス表面を必要とする部品を製造するのに非常に有用である。

【0057】

（実施例 14 ~ 19）

B e r s t o r f f 社製 40 mm 二軸スクリュー押出機で組成物を配合した。最初に、イルガノックス（Irganox）（登録商標）1010、PTS、Hostamont（登録商標）NAV 101、およびポリマー A を予めブレンドし、次いで、押出機の最初のバレルに添加した。プラスチックホール（Plasthal）（登録商標）809を前

10

20

30

40

50

部バレルに注入し、クリスター (Crystar) (登録商標) ポリマーを押出機の後部に供給し、Nyglous (登録商標) 5を側方供給した。押出機を400 rpmで操作し、トルクは35~40であり、流量(スループット)約70~100 kg/時であり、溶融温度は285であった。溶融温度260、金型温度110、および金型圧力80 MPaでエンゲル (Engel) 1250射出成形機を用いて、組成物を成形した。組成物および試験結果を表5に示す。参考までに、塗装された金属は、長波値7、短波値7.9、およびDOI 96.1を有した。

【0058】

【表5】

10

表5

実施例			14	15	16	17	18	19
クリスター® 3934			81.56	76.56	66.56	31.53	29.46	25.76
クリスター® 1906						50.03	47.1	40.8
Nyglous® 5			15	15	15	15	15	15
ポリマー A			0	5	15	0	5	15
プラスチックホール® 809			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Hostamont® NAV 101			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
PTS			0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
イルガノックス® 1010			0.54	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	方法	単位						
曲げ弾性率	ISO 178	MPa	4700.00	4901.00	4332.00	3863.00	2498.00	3248.00
曲げ強度	ISO 178	MPa	28.10	29.40	26.20	23.10	15.50	19.70
引張り試験	ISO R60/NE							
弾性率(E)	527-1/2	MPa	5251.9	4702.6	4364.5	2711.4	3484.8	3270.7
降伏ひずみ			2.6	2.1	2.1	5.5	2.7	2.5
破断ひずみ	527-1/2	%	2.5	3.3	3.8	12	13.2	11.3
降伏応力	527-1/2	MPa	80.2	57.7	51.8	58.1	53.6	45.9
ヒートサグ 210°C, 30 分		mm	-3.25	-3.5	-2.25	-5.25	-4.25	-4.75
CEAST 衝撃, 23°C								
力, 最大		N	1109.2	1221.7	1066.5	852.7	1320	1692
最大の力でのエネルギー		J	1.7	1.5	2.1	0.8	1.5	2.3
破断までの全エネルギー		J	3.4	3.3	3.8	2.4	4.5	4.1
塗装表面								
長波			4.0	8.4	16.3	9.8	6.6	8.2
短波			7.5	10.4	22.5	9.3	23.8	39.7
DOI (Dorigon 法)			96.7	94.9	89.3	95.5	90.4	86.0

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/US 03/27425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L67/02 C08L73/00

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)
IPC 7 C08L 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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ^o	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 27 161 A (BASF AG) 11 January 2001 (2001-01-11)	1,2,4,
A	page 3, line 1 - page 4, line 3; claims 1-7	8-17
	page 17, line 34 - line 37	3,5-7
A	US 5 322 908 A (HAMAZAKI HIROHIDE ET AL) 21 June 1994 (1994-06-21)	
A	US 4 140 670 A (CHARLES JOHN J ET AL) 20 February 1979 (1979-02-20) claims 1-12	3,5,7
A	EP 0 494 422 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 15 July 1992 (1992-07-15) abstract; claims 1-6	3,5,7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^o 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

Date of mailing of the international search report

16 January 2004

26/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Int'l Application No
PCT/US 03/27425

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
DE 10027161	A	11-01-2001	DE	10027161 A1		11-01-2001
US 5322908	A	21-06-1994	JP	3192731 B2		30-07-2001
			JP	5247318 A		24-09-1993
			US	5385987 A		31-01-1995
US 4140670	A	20-02-1979	CA	1105177 A1		14-07-1981
			DE	2825236 A1		25-01-1979
			FR	2397437 A1		09-02-1979
			GB	2000797 A ,B		17-01-1979
			JP	1150280 C		14-06-1983
			JP	54017958 A		09-02-1979
			JP	56009553 B		02-03-1981
			NL	7807447 A		15-01-1979
			US	4283326 A		11-08-1981
EP 0494422	A	15-07-1992	JP	2531307 B2		04-09-1996
			JP	4248868 A		04-09-1992
			DE	69117918 D1		18-04-1996
			DE	69117918 T2		08-08-1996
			EP	0494422 A2		15-07-1992
			US	5308913 A		03-05-1994

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
B 6 2 D 25/08	B 6 2 D 25/08	
(C 0 8 L 67/00	C 0 8 L 67/00	
C 0 8 L 23:08)	C 0 8 L 23:08	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,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,IT,LU,MC,NL,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,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM ,ZW

(72)発明者 コバヤシ トシカズ

アメリカ合衆国 19317 ペンシルベニア州 チャップス フォード ミルブルック ドライブ
116

(72)発明者 クレール ブリッソ

フランス トーリ エフ-01710 リュ ドウ フェニールズ 600 ヴィラ ラ フアン
テエン アパルトメント 1.2

(72)発明者 エドモンド アーサー フレックスマン

アメリカ合衆国 19810 デラウェア州 ウィルミントン クレストフィールド ロード 1
0

F ターム(参考) 3D203 AA01 BB33 BB52 BB75 BC02 CA07 CA12 CA79 CA80 CA82
CA84 CA86 DA21 DA32 DA67 DB04
4J002 BB042 BB072 BB082 CF031 CF061 CF071 CL063 DA016 DE186 DE236
DG046 DJ006 DK006 DL006 FA033 FA036 FA043 FA046 FD013 FD016
GC00 GM00 GN00 GQ00