

(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2011-503338

(P2011-503338A)

(43) 公表日 平成23年1月27日 (2011.1.27)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4E068
CO8K 3/10	(2006.01)	CO8K 3/10	4J002
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00	
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2010-534579 (P2010-534579)
 (86) (22) 出願日 平成20年11月17日 (2008.11.17)
 (85) 翻訳文提出日 平成22年7月15日 (2010.7.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2008/054821
 (87) 国際公開番号 W02009/066232
 (87) 国際公開日 平成21年5月28日 (2009.5.28)
 (31) 優先権主張番号 11/942,405
 (32) 優先日 平成19年11月19日 (2007.11.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 508171804
 サビック・イノベティブ・プラスチック
 ス・アイピー・ベスローテン・フェンノー
 トシャップ
 オランダ国4612 ビーエックス・ベル
 ゲン・オブ・ゾーム, プラスチックスラー
 ン 1
 (74) 代理人 100105924
 弁理士 森下 賢樹
 (72) 発明者 ファレル、トニー
 オランダ国、ベルヘン オブ ズーム、エ
 ヌエルー4611 エムゼット、フランシ
 スクスブルグ 27
 Fターム (参考) 4E068 CF00 DB10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー溶接可能熱可塑性高分子、その製造方法および物品

(57) 【要約】

組成物の全重量に対して、0超～99.95質量%の熱可塑性高分子成分と、0.00001～5質量%の近赤外線吸収剤と、0.0～0.02質量%のカーボンブラックと、0.05～20質量%の白色顔料と、を含むレーザー溶接可能組成物が開示される。

【選択図】 1

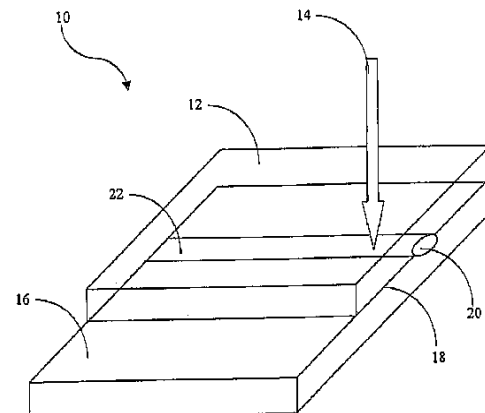


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

組成物の全重量に対して、

0 超 ~ 99.95 質量%の熱可塑性高分子組成物と、

0.00001 ~ 5 質量%の近赤外線吸収剤と、

0.0 ~ 0.02 質量%のカーボンブラックと、

0.05 ~ 20 質量%の白色顔料と、

を含むことを特徴とするレーザー溶接可能組成物。

【請求項 2】

前記熱可塑性高分子組成物は、オレフィン系高分子類、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリスチレン、ポリアリーレンエーテル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂類、ポリスルホン類、ポリエーテル類、アセタール樹脂類、ポリエステル類、ビニル系高分子類、アクリル類、エポキシ類、ポリカーボネート類、ポリエステル-ポリカーボネート類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される高分子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー溶接可能組成物。

10

【請求項 3】

前記熱可塑性高分子組成物は、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項 4】

前記熱可塑性高分子は、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)およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のレーザー溶接可能組成物。

20

【請求項 5】

前記熱可塑性高分子組成物は、ポリカーボネートとポリエステルの組み合わせを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項 6】

前記熱可塑性高分子組成物は、その全重量に対して、

10 ~ 90 質量%のポリカーボネートと、

10 ~ 90 質量%のポリエステルと、

0 ~ 40 質量%の耐衝撃性改良剤と、

を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

30

【請求項 7】

前記熱可塑性高分子組成物はさらに、天然ゴム、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-ジエン-スチレン、スチレン-イソプレン-スチレン、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート-ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート-ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、シリコーンゴムあるいはこれらの耐衝撃性改良剤を少なくとも 1 つ含む組み合わせである耐衝撃性改良剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

40

【請求項 8】

前記熱可塑性高分子組成物は、

40 ~ 60 質量%のポリカーボネートと、

50

40～60質量%のポリエステルと、
1～20質量%の耐衝撃性改良剤と、

を含み、さらに、前記ポリカーボネートはビスフェノールAから誘導される単位を含み、前記ポリエステルはポリ(ブチレンテレフタレート)であり、前記耐衝撃性改良剤はコアシェルポリマーであることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項9】

前記近赤外線吸収剤は、多環式有機化合物類、ペリレン類、金属酸化物類、混合金属酸化物類、複合酸化物類、金属硫化物類、金属ホウ化物類、金属リン酸塩類、金属炭酸塩類、金属硫酸塩類、金属窒化物類、六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物、インジウムスズ酸化物、アンチモンズズ酸化物、インジウム亜鉛酸化物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

10

【請求項10】

前記近赤外線吸収剤は、六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されることを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項11】

前記近赤外線吸収剤の平均粒径は1～200nmであることを特徴とする請求項1乃至請求項10のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

20

【請求項12】

組成物の全重量に対して、0.1～15質量%の白色顔料を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項11のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項13】

前記白色顔料の平均粒径は0.01～10μmであることを特徴とする請求項1乃至請求項12のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項14】

前記白色顔料は、粒子状の二酸化チタン顔料、粒子状の硫化亜鉛顔料およびこれらの組み合わせから構成される群から選択されることを特徴とする請求項1乃至請求項13のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

30

【請求項15】

前記二酸化チタン、前記硫化亜鉛およびこれらの組み合わせ以外の白色顔料を本質的に含まないことを特徴とする請求項14に記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項16】

硫酸バリウム、雲母、タルクあるいはカーボンブラックを含まないことを特徴とする請求項1乃至請求項15のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項17】

組成物の全重量に対して、

ポリカーボネート、ポリエステルあるいはこれらの組み合わせを含む75～99.5質量%の前記熱可塑性高分子組成物と、

40

0.0001～1質量%の近赤外線吸収剤と、

粒子状の二酸化チタン、硫化亜鉛およびこれらの組み合わせから選択される0.5～5質量%の白色顔料と、

を含み、それ以外の白色顔料を含まないことを特徴とする請求項1乃至請求項16のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項18】

組成物の全重量に対して、

ビスフェノールAから誘導される単位を含むポリカーボネートと、ポリ(ブチレンテレフタレート)と、メタクリレート-スチレン-ブタジエン耐衝撃性改良剤と、を含む75～99.5質量%の前記熱可塑性高分子組成物と、

50

六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物あるいはこれらの組み合わせを含む 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 5 質量%の近赤外線吸収剤と、

粒子状の二酸化チタン、硫化亜鉛およびこれらの組み合わせから選択される 0 . 5 ~ 5 質量%の前記白色顔料と、

を含み、それ以外の白色顔料を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載のレーザー溶接可能組成物。

【請求項 19】

請求項 1 乃至請求項 18 のいずれかに記載の前記成分を溶融混合して前記レーザー溶接可能組成物を製造するステップを備えることを特徴とするレーザー溶接可能組成物の製造方法。

10

【請求項 20】

請求項 1 乃至請求項 19 のいずれかに記載の前記レーザー溶接可能組成物を含むことを特徴とする物品。

【請求項 21】

請求項 1 乃至請求項 19 のいずれかに記載の前記レーザー溶接可能組成物を、製造、押出、鋳込あるいは型成形するステップを備えることを特徴とする物品の製造方法。

【請求項 22】

近赤外線放射波長に対して少なくとも部分的に透過性の第 1 のレーザー溶接可能熱可塑性成分と、

請求項 1 乃至請求項 19 のいずれかに記載の前記組成物を含む第 2 のレーザー溶接可能成分と、

20

を含み、前記第 1 のレーザー溶接可能熱可塑性成分の少なくとも一部の表面は、前記第 2 のレーザー溶接可能成分の少なくとも一部の表面にレーザー溶接されていることを特徴とするレーザー溶接可能物品。

【請求項 23】

前記第 1 の熱可塑性成分と前記第 2 のレーザー溶接可能成分間の引張せん断強度は、速度 5 mm / 分での引張せん断試験に準じて測定して、 $10 \text{ N} / \text{mm}^2 \sim 50 \text{ N} / \text{mm}^2$ であることを特徴とする請求項 20 に記載のレーザー溶接可能物品。

【請求項 24】

前記第 2 のレーザー溶接可能成分は、

30

ビスフェノール A から誘導される単位を有するポリカーボネートと、ポリ(ブチレンテレフタレート)と、メタクリレート-スチレン-ブタジエン耐衝撃性改良剤と、を含む 75 ~ 99 . 5 質量%の前記熱可塑性高分子組成物と、

六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物あるいはこれらの組み合わせである 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 5 質量%の前記近赤外線吸収剤と、

二酸化チタン顔料である 0 . 5 ~ 5 質量%の前記白色顔料と、

を含み、前記第 2 のレーザー溶接可能成分はそれ以外の白色顔料を含まず、前記第 1 の熱可塑性成分と前記第 2 のレーザー溶接可能成分間の引張せん断強度は、速度 5 mm / 分での引張せん断試験に準じて測定して、 $15 \text{ N} / \text{mm}^2$ を上回ることを特徴とする請求項 22 に記載のレーザー溶接可能成分。

40

【請求項 25】

近赤外線放射波長に対して透過性の第 1 のレーザー溶接可能熱可塑性成分の少なくとも一部の表面を、請求項 1 乃至請求項 19 のいずれかに記載のレーザー溶接可能組成物の第 2 のレーザー溶接可能熱可塑性成分の少なくとも一部の表面に接触させるステップと、

前記第 1 の熱可塑性成分を経由して前記第 2 のレーザー溶接可能熱可塑性成分に対して、前記第 1 のレーザー溶接可能熱可塑性成分を前記第 2 のレーザー溶接可能熱可塑性成分に効果的に溶接する放射強度で、近赤外線レーザーで照射するステップと、

を備えることを特徴とする熱可塑性成分のレーザー溶接方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、レーザー溶接可能熱可塑性組成物、その製造方法および物品に関する。

【 0 0 0 2 】

透過溶接による２つの高分子物品の近赤外線（N I R）レーザー溶接では、その高分子物品の一方が少なくとも部分的にレーザー光線に対して透過性であり、他方がレーザー光線のかなりの量を吸収しなければならない。該吸収高分子がレーザー光暴露領域で加熱されて、吸収高分子と透過高分子とが融解して界面で溶接される。

【 0 0 0 3 】

一般に、熱可塑性高分子はN I R光（本明細書では放射線波長が800～1400nm）に対して透過性である。吸収性を増してレーザー光暴露に対してより多くの熱を発生させるために、N I R吸収添加剤が高分子に添加される。該添加剤には、典型的に可視光（本明細書では波長が350～800nm）も少なくとも少量吸収する顔料と染料が含まれる。これは、低濃度ではあっても該N I R吸収顔料によって視覚的に検知できる、好ましくない色の変化が起こるために、白色を含む淡色系高分子基板実現のためには欠点となる。

【 0 0 0 4 】

白色および淡色系高分子は典型的に、無機顔料粒子と高分子とを混合して製造される。このために、これらの材料が組み込まれた高分子ブレンドの不透明性が高くなり外観が明るくなる。しかし、こうした顔料は一般に、N I Rと可視光に対して高い反射性を有しており、すなわち、光を吸収することなく表面で散乱させる。

【 0 0 0 5 】

N I Rレーザー光の吸収性または透過性を高めるための既存の高分子の処方改良によって、N I Rレーザー溶接可能材料の選択の幅が広がってきた。しかしながら、レーザー溶接プロセスで使用する不透明な淡色系レーザー吸収高分子組成物（白色組成物も含めて）の開発の必要性が依然として残されている。

【 発明の開示 】

【 0 0 0 6 】

不透明な淡色系および白色のレーザー溶接可能熱可塑性高分子を実現するという上記の課題は、本明細書に開示されたいくつかの実施形態によって克服される。

【 0 0 0 7 】

ある実施形態では、レーザー溶接可能組成物は、その全重量に対して、0超～99.95質量%の熱可塑性高分子組成物と、0.00001～5重量%の近赤外線吸収剤と、0.0～0.02質量%のカーボンブラックと、0.05～20質量%の白色顔料と、を含む。

【 0 0 0 8 】

別の実施形態では、前記レーザー溶接可能組成物の製造方法は、本明細書で開示する前記成分を溶融混合してレーザー溶接可能組成物を製造するステップを備える。

【 0 0 0 9 】

本明細書では、前記レーザー溶接可能組成物を含む物品が開示される。

【 0 0 1 0 】

物品の製造方法は、本明細書で開示されたレーザー溶接可能組成物の融液の製造、押出、鋳込、あるいは型成形するステップを備える。

【 0 0 1 1 】

レーザー溶接物品は、近赤外線放射波長に対して少なくとも部分的に透過性の第1のレーザー溶接可能熱可塑性成分と、請求項1の組成物を含む第2のレーザー溶接可能成分と、を含み、前記第1のレーザー溶接可能熱可塑性成分の少なくとも一部の表面は、前記第2のレーザー溶接可能成分の少なくとも一部の表面にレーザー溶接されている。

【 0 0 1 2 】

別の実施形態では、熱可塑性成分のレーザー溶接方法は、近赤外線放射波長に対して部分的に透過性の第1の熱可塑性成分の少なくとも一部の表面を、本明細書で開示された前記レーザー溶接可能組成物を含む第2のレーザー溶接可能成分の少なくとも一部の表面に

10

20

30

40

50

接触させるステップと、前記第 1 の熱可塑性成分を経由して前記第 2 のレーザー溶接可能成分に対して、前記第 1 の熱可塑性成分を前記第 2 のレーザー溶接可能成分に効果的に溶接する放射強度で、近赤外線レーザーで照射するステップと、を備える。

【0013】

上記およびその他の特長と効果は、以下の図面と詳細な説明を参照することにより一層明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】近赤外透過性組成物を経由した暴露により、近赤外線透過成分の近赤外線吸収成分へのレーザー溶接を示す概略図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明者らは驚くべきことに、異例の溶接強度を有する不透明な白色および淡色系レーザー溶接可能組成物が、特定の白色顔料を用いて得られることを見出した。この発見は、熱可塑性高分子組成物と、白色顔料と、波長 800 ~ 1400 nm の放射線を吸収する近赤外線 (NIR) 吸収剤と、を含むレーザー溶接可能組成物に基づいている。レーザー溶接可能組成物は、白色顔料を含まない高分子組成物で製造されたものと同等で、通常溶接強度が大きく向上した外観を有し得る。これらはユーザからは大いに評価される性能特長である。

【0016】

本明細書では、化合物は標準名称法を用いて記述される。文脈上明記される場合を除き、単数表現には複数が含まれる。すべての引例は参照により本明細書に援用される。用語「その組み合わせ」とは、1 つまたは複数の記載された成分が、選択的に 1 つまたは複数の記載されていない成分と共に存在することを示す。作用例を除き、あるいは別途明示がある場合を除き、明細書および請求項で用いられている分量や反応条件等を表す数字や表現は、すべての場合について「約」という用語で修飾されるものと理解されたい。本出願では様々な数値範囲が示されている。これらの範囲は連続的であり、最小値と最大値間のすべての数値を含む。別途明示がある場合を除き、本明細書のこうした様々な数値範囲は近似である。同じ特性または成分を表すすべての範囲の終点は、互いに独立に組み合わせ可能であり、記載された終点を含んでいる。

20

30

【0017】

本明細書で使用可能な熱可塑性高分子組成物は当業者に既知であり、これに限定されないが、ポリエチレンおよびその共重合体類と三元共重合体類、ポリブチレンおよびその共重合体類と三元共重合体類、ポリプロピレンおよびその共重合体類と三元共重合体類を含むオレフィン系高分子類；エチレンと、少なくとも 1 つの - オレフィンおよびアタクチックポリ (- オレフィン) 類と、から成る直鎖または実質的に直鎖の共重合体を含む - オレフィン系高分子類；ゴムブロック共重合体類；ポリアミド類；ポリイミド類；ポリ (アリレート) 類、ポリ (エチ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) などのポリエステル類；ポリ塩化ビニルなどのビニル系高分子類およびポリ酢酸ビニルなどのポリビニールエステル類；アクリル単独重合体類、共重合体類および三元共重合体類；エポキシ類；ポリカーボネート類、ポリエステル - ポリカーボネート類；ポリスチレン；ポリ (フェニレンエーテル) を含むポリ (アリーレンエーテル) 類；ポリウレタン類；フェノキシ樹脂類；ポリスルホン類；ポリエーテル類；アセタール樹脂類；ポリオキシエチレン類およびこれらの組み合わせなどが含まれる。より具体的には、前記高分子類は、ポリエチレン、エチレン共重合体類、ポリプロピレン、プロピレン共重合体類、ポリエステル類、ポリカーボネート類、ポリエステル - ポリカーボネート類、ポリアミド類、ポリ (アリーレンエーテル) 類およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される。

40

【0018】

ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブチレンなどのオレフィン系高分子類は、エ

50

チレン性不飽和モノマーの高分子と典型的に呼ばれる高分子類や、4～10個の炭素原子を含む - オレフィン類や酢酸ビニルなどの高エチレンを有するこうした高分子類の共重合体類および三元共重合体類の広範囲の種類から選択される。オレフィン類、すなわちエチレンは、アクリレートなどのビニル単量体類あるいはカルボン酸化合物のビニールエステル類と共重合化されることが多い。具体的なアクリレート単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸メトキシエチルなどがある。カルボン酸のビニールエステルとしては、酢酸ビニル、酪酸ビニルなどがある。この種の高分子類で通常用いられるものは、例えば、エチレン酢酸ビニル、エチレンアクリル酸エチル、エチレンアクリル酸 n - ブチルおよびエチレンアクリル酸メチルなどである。

10

【0019】

ある特定の実施形態では、前記熱可塑性高分子組成物は、オレフィン系高分子類、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリスチレン、ポリアリーレンエーテル類、ポリウレタン類、フェノキシ樹脂類、ポリスルホン類、ポリエーテル類、アセタール樹脂類、ポリエステル類、ビニル系高分子類、アクリル類、エポキシ類、ポリカーボネート類、ポリエステル - ポリカーボネート類、スチレン - アクリロニトリル共重合体類およびこれらの組み合わせから構成される群から選択される高分子を含む。より具体的には、前記熱可塑性高分子組成物は、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミドおよびこれらの組み合わせから構成される群から選択される高分子を含み、さらにより具体的には、ポリカーボネートとポリエステルとの組み合わせから選択される高分子を含む。

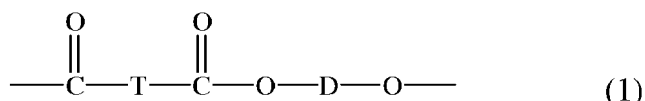
20

【0020】

好適なポリエステル類は、式(1)の繰り返し単位を含む。

【0021】

【化1】



式中、Tは、C₈ - 12 芳香族ジカルボン酸、C₅ - 7 脂環式ジカルボン酸あるいはこれらの化学的等価物から誘導される残基であり、Dは、C₆ - 12 芳香族ジオール、C₂ - 12 脂肪族ジオールあるいはこれらの化学的等価物から誘導される残基である。

30

【0022】

前記ポリエステル単位の調製に用いられる芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、1,4 - ナフタレンジカルボン酸、1,5 - ナフタレンジカルボン酸、2,6 - ナフタレンジカルボン酸およびこれらのジカルボン酸の少なくとも1つを含む組み合わせなどがある。典型的な脂環式ジカルボン酸としては、ノルボルネンジカルボン酸および1,4 - シクロヘキサンジカルボン酸などがある。前記の任意のジカルボン酸の化学的等価物としては、例えば、ジメチルエステル類、ジアリールエステル類、無水物類、塩類、酸塩化物類および臭化物類などがある。

【0023】

特定のジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4 - シクロヘキサンジカルボン酸(シスまたはトランス)あるいはこれらのジカルボン酸類の少なくとも1つを含む組み合わせである。ある特定のジカルボン酸は、イソフタル酸とテレフタル酸の組み合わせを含んでおり、イソフタル酸とテレフタル酸の重量比は91 : 9 ~ 2 : 98である。

40

【0024】

好適なC₆ - 12 芳香族ジオール類としては、これに限定されないが、レゾルシノール、ヒドロキノンおよびピロカテコール、および1,5 - ナフタレンジオール、2,6 - ナフタレンジオール、1,4 - ナフタレンジオール、4,4' - ジヒドロキシビフェニル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホンおよびこれらの芳香族ジオール類の少なくとも1つを含む組み合わせなどがある。典型的

50

な C_{2-12} 脂肪族ジオール類としては、これに限定されないが、エチレングリコールやプロピレングリコールなどの直鎖、分岐鎖あるいは脂環式アルカンジオール類、すなわち、1, 2 - および 1, 3 - プロピレングリコール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 4 - ブタ - 2 - エンジオール、1, 3 - および 1, 5 - ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、ジメタノールデカリン、ジメタノールビスシクロオクタン、シスおよびトランス異性体を含む 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、トリエチレングリコール、1, 10 - デカンジオールおよびこれらのジオール類の少なくとも 1 つを含む組み合わせなどがある。前記の任意のジオールの化学的等価物としては、ジアルキルエステル類、ジアリールエステル類などのエステル類がある。具体的な脂肪族ジオール類は、シクロヘキサンジメタノール、エチレングリコールあるいはシクロヘキサンジメタノールとエチレングリコールを含む組み合わせである。

10

【0025】

ある実施形態では、T は、シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、これらのものの化学的等価物あるいはこれらの少なくとも 1 つを含む組み合わせから誘導され、D は、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、 C_{2-4} ジオール、これらの化学的等価物あるいはこれらの少なくとも 1 つを含む組み合わせから誘導される。

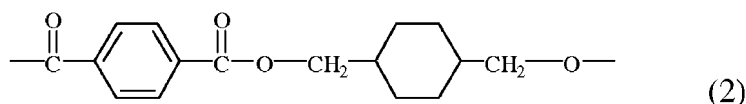
【0026】

式 (1) の範囲におけるある特定の種類のポリエステル類は、例えば、ポリ (シクロヘキサンジメタノールテレフタレート) (PCT) などの、式 (2) の繰り返し単位を有するポリ (シクロアルキレンフタレート) 類である。

20

【0027】

【化2】



式中、T は、式 (8) に従ってテレフタル酸から誘導され、D は、式 (8) に従って 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールから誘導される。

30

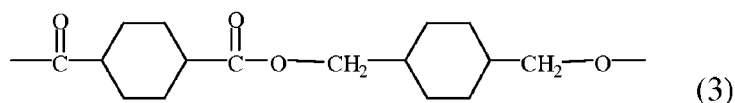
【0028】

式 (1) の範囲における別の特定の種類のポリエステル類は、T および D が各々シクロアルキル基を含むポリ (シクロアルキレンシクロアルカノエート) 類である。ある実施形態では、T はシクロヘキサンジカルボン酸から誘導され、D は、1, 6 - ヘキサンジオール、ジメタノールデカリン、ジメタノールビスシクロオクタン、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールおよびそのシス、トランス異性体、1, 10 - デカンジオールなどから誘導される二価基である。特に有利なポリ (シクロアルキレンシクロアルカノエート) は、ポリ (1, 4 - シクロヘキサン - ジメタノール - 1, 4 - ジカルボキシレート) (PCCD) とも呼ばれる、式 (3) の繰り返し単位を有するポリ (シクロヘキサン - 1, 4 - ジメチレンシクロヘキサン - 1, 4 - ジカルボキシレート) である。

40

【0029】

【化3】



式中、T は 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸から誘導され、D は 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールから誘導される。

【0030】

他の特定のポリエステル類は、芳香族ジカルボン酸と、直鎖脂肪族ジオール類、特に、エチレングリコール、ブチレングリコール、ポリ (エチレングリコール) あるいはポリ (

50

ブチレングリコール)と、1,4-ヘキサジオール、ジメタノールデカリン、ジメタノールピシクロオクタン、1,4-シクロヘキサジメタノールおよびそのシス、トランス異性体、1,10-デカンジオールなどの脂環式ジオール類と、の混合物と、から誘導される共重合ポリエステル類である。前記直鎖脂肪エステル単位あるいは脂環式エステル単位を含むエステル単位は、それぞれ独立の単位として、あるいは同種の単位のブロックとして、高分子鎖中に存在し得る。ある実施形態では、この種のポリエステル類は、そのエステル基の50モル%超が1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートから誘導されている場合にはPCTGとして知られ、そのエステル基の50モル%未満が1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートから誘導されている場合にはPETGとして知られる、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)-co-ポリ(エチレンテレフタレート)である。ある特定の実施形態では、前記ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)-co-ポリ(エチレンテレフタレート)は、C₂-₄ジオールから誘導された25モル%以下の残基を含む。

10

20

【0031】

前記ポリエステル類は、上記の通り、液相濃縮を用いて、あるいは例えば、ジメチルテレフタレートなどのジアルキルエステルを酸性触媒を用いてエチレングリコールとエステル交換させてポリ(エチレンテレフタレート)を生成するエステル交換重合を用いて、界面重合あるいは溶融プロセス濃縮により得られる。例えば、3個以上の水酸基あるいは三官能性または多官能性カルボン酸などを有するグリコールなどの分枝剤が組み込まれた分子鎖ポリエステルが使用できる。さらに、組成物の最終用途に応じて、ポリエステル上に種々の濃度の酸と末端水酸基とを有することが望ましい場合もある。

【0032】

前記ポリエステル類の固有粘度は、温度25℃のクロロホルム中で測定して0.3~2 dL/g、具体的には0.45~1.2 dL/gであり得る。前記ポリエステル類の重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィで測定して、10,000~200,000ドルトン、具体的には20,000~100,000ドルトンにできる。

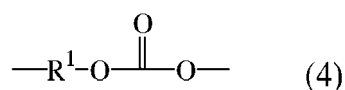
【0033】

好適なポリカーボネート類は、式(1)の炭酸塩繰り返し構造単位を含む。

【0034】

【化4】

30

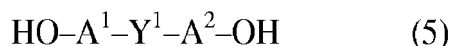


式中、R¹基の総数の内少なくとも60%は芳香族有機基を含んでおり、残りは脂肪族基、脂環式基、あるいは芳香族基である。ある実施形態では、R¹はそれぞれC₆-₃₀芳香族基であり、すなわち、少なくとも1つの芳香族部分を含んでいる。R¹は、式HO-R¹-OHのジヒドロキシ化合物、特に、式(5)のジヒドロキシ化合物から誘導され得る。

【0035】

【化5】

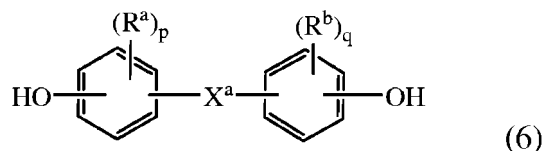
40



式中、A¹およびA²はそれぞれ単環式二価芳香族基であり、Y¹は、A¹とA²とを分離する1つまたは複数の原子を有する単結合または架橋基である。典型的な実施形態では、1つの原子がA¹とA²を分離する。具体的には、それぞれのR¹は式(6)のジヒドロキシ芳香族化合物から誘導され得る。

【0036】

【化 6】



式中、 R^a および R^b はそれぞれハロゲンまたは C_{1-12} アルキル基であり、同じであっても異なってもよく、 p と q はそれぞれ独立に $0 \sim 4$ の整数である。また、式 (6) の X^a は、架橋基と C_6 アリーレン基それぞれのヒドロキシ置換基が C_6 アリーレン基上で互いにオルト、メタあるいはパラ（特にパラ）の位置に配置されている 2 つのヒドロキシ置換芳香族基を結合する架橋基を表わす。ある実施形態では、前記架橋基 X^a は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、または C_{1-18} 有機基である。該 C_{1-18} 有機架橋基は、環式あるいは非環式であっても、芳香族あるいは非芳香族であってもよく、また、ハロゲン類、酸素、窒素、硫黄、シリコン、あるいはリンなどのヘテロ原子を含み得る。該 C_{1-18} 有機架橋基は、それに結合している C_6 アリーレン基がそれぞれ共通のアルキリデン炭素または C_{1-18} 有機架橋基の異なる炭素に結合するように配置され得る。ある実施形態では、 p と q はそれぞれ 1 であり、 R^a と R^b はそれぞれ C_{1-3} アルキル基、具体的にはメチルであり、それぞれのアリーレン基のヒドロキシ基に対してメタの位置に配置されている。

10

20

【0037】

ある実施形態では、 X^a は置換または未置換の C_{3-18} シクロアルキリデン、式 $-C(R^c)(R^d)-$ (式中、 R^c と R^d はそれぞれ独立に、水素、 C_{1-12} アルキル、 C_{1-12} シクロアルキル、 C_{7-12} アリールアルキル、 C_{1-12} ヘテロアルキルまたは環式 C_{7-12} ヘテロアリールアルキル) の C_{1-25} アルキリデン、あるいは、 R^e が二価の C_{1-12} 炭化水素基である式 $-C(=R^e)-$ の基である。この種の典型的な基としては、メチレン、シクロヘキシルメチレン、エチリデン、ネオペンチリデン、イソプロピリデン、2-[2.2.1]-ビスシクロヘプチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンチリデン、シクロドデシリデンおよびアダマンチリデンなどがある。

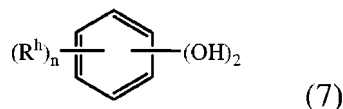
【0038】

式 $HO-R^1-OH$ の他の有用な芳香族ジヒドロキシ化合物としては、式 (7) の化合物がある。

30

【0039】

【化 7】



式中、 R^h はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、 C_{1-10} アルキル基などの C_{1-10} ヒドロカルビル、ハロゲン置換 C_{1-10} アルキル基、 C_{6-10} アリール基あるいはハロゲン置換 C_{6-10} アリール基であり、 n は $0 \sim 4$ である。該ハロゲンは通常臭素である。

40

【0040】

具体的な芳香族ジヒドロキシ化合物の例としては、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブテン、

50

1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロドデカン、trans - 2, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブテン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アダマンチン、
 , ' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) トルエン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) アセトニトリル、2, 2 - ビス (3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - エチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - n - プロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - イソプロピル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - sec - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - シクロヘキシル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - アリル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - メトキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、1, 1 - ジブromo - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、1, 1 - ジクロロ - 2, 2 - ビス (5 - フェノキシ - 4 - ヒドロキシフェニル) エチレン、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ブタノン、1, 6 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 6 - ヘキサンジオン、エチレングリコールビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオリン、2, 7 - ジヒドロキシピレン、6, 6' - ジヒドロキシ - 3, 3, 3' - テトラメチルスピロ (ビス) インダン (「スピロビインダンビスフェノール」)、3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フタリド、2, 6 - ジヒドロキシジベンゾ - p - ダイオキシン、2, 6 - ジヒドロキシチアントレン、2, 7 - ジヒドロキシフェノキサチン、2, 7 - ジヒドロキシ - 9, 10 - ジメチルフェナジン、3, 6 - ジヒドロキシジベンゾフラン、3, 6 - ジヒドロキシベンゾチオフェノン、2, 7 - ジヒドロキシカルバゾール、レゾルシノール、5 - メチルレゾルシノール、5 - エチルレゾルシノール、5 - プロピルレゾルシノール、5 - ブチルレゾルシノール、5 - t - ブチルレゾルシノール、5 - フェニルレゾルシノール、5 - クミルレゾルシノール、2, 4, 5, 6 - テトラフルオロレゾルシノール、2, 4, 5, 6 - テトラブromoレゾルシノールなどの置換レゾルシノール化合物；カテコール；ヒドロキノン；2 - メチルヒドロキノン、2 - エチルヒドロキノン、2 - プロピルヒドロキノン、2 - ブチルヒドロキノン、2 - t - ブチルヒドロキノン、2 - フェニルヒドロキノン、2 - クミルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラメチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラ - t - ブチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロヒドロキノン、2, 3, 5, 6 - テトラブromoヒドロキノンなどの置換ヒドロキノン類およびこれらのジヒドロキシ化合物を少なくとも1つ含む組み合わせがある。

【0041】

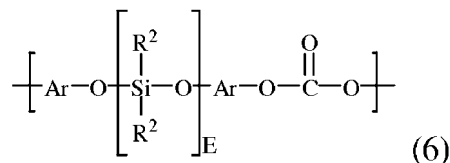
式 (6) のビスフェノール化合物の具体的な例としては、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン (以下、 「ビスフェノール A」 または 「BPA」)、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) オクタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) n - ブタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシ - 1 - メチルフェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル) プロパン、3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フタルイミジン、2 - フェニル - 3, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フタルイミジン (PPPBP) および 1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) シクロヘキサ (DMBPC) などがある。これらのジヒドロキシ化合物の少なくとも1つを含む組み合わせも使用される。ある特定の実施形態では、前記ポリカーボネートは、式 (6) の A¹ および A² それぞれが p - フェニレンであり、Y¹ がイソプロピリデンであるビスフェノール A から誘導される直鎖単独重合体である。

【 0 0 4 2 】

他の典型的なポリカーボネート類としては、式（４）の炭酸塩単位と、式（６）およびまたは式（７）のポリシロキサン単位を含むポリシロキサン - ポリカーボネート共重合体類がある。

【 0 0 4 3 】

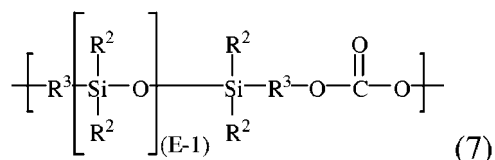
【 化 8 】



10

【 0 0 4 4 】

【 化 9 】



式中、 R^2 はそれぞれ独立に、同じかまたは異なる一価の C_{1-13} 有機基であり、 Ar はそれぞれ独立に、直接芳香族部分に結合されている同じかまたは異なる C_{6-36} アリール基であり、 R^3 はそれぞれ独立に、同じかまたは異なる二価の C_{1-30} 有機基であり、 E は平均値が $2 \sim 1,000$ の範囲にある整数である。

20

【 0 0 4 5 】

R^2 は具体的には、 C_{1-13} アルキル、 C_{1-13} アルコキシ、 C_{2-13} アルケニル、 C_{2-13} アルケニルオキシ、 C_3-C_6 シクロアルキル、 C_3-C_6 シクロアルコキシ、 C_6-C_{14} アーリル、 C_6-C_{10} アリールオキシ、 C_7-C_{13} アリールアルキル、 C_7-C_{13} アリールアルコキシ、 C_7-C_{13} アルキルアリールあるいは C_7-C_{13} アルキルアリールオキシであり得る。これらの群は完全にあるいは部分的に、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素あるいはこれらの組み合わせでハロゲン化され得る。透明なポリシロキサン - ポリカーボネートが所望される実施形態では、 R はハロゲン置換されていない。これらの R 群の組み合わせは、同じ共重合体に使用できる。

30

【 0 0 4 6 】

式（６）の Ar 基は、例えば、上記の式（６）または式（７）のジヒドロキシアリーレンなどの C_6-C_{30} ジヒドロキシアリーレン化合物から誘導される。典型的なジヒドロキシアリーレン化合物としては、１，１ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）メタン、１，１ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）エタン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）ブタン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）オクタン、１，１ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル） n - ブタン、２，２ - ビス（４ - ヒドロキシ - １ - メチルフェニル）プロパン、１，１ - ビス（４ - ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（４ - ヒドロキシフェニルスルフィド）および１，１ - ビス（４ - ヒドロキシ - t - ブチルフェニル）プロパンなどがある。

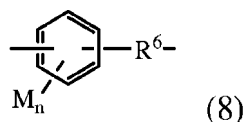
40

【 0 0 4 7 】

式（７）の R^3 基は、 C_{1-13} アルキレン、 C_3-C_6 シクロアルキレンあるいは C_6-C_{14} アリーレンであり得る。ある実施形態では、 R^3 はそれぞれ式（８）で示される基である。

【 0 0 4 8 】

【化 10】



式中、 R^6 は $C_2 - C_8$ アルキレンであり、 M はそれぞれ、同じかまたは異なるハロゲン、シアン、ニトロ、 $C_1 - C_8$ アルキルチオ、 $C_1 - C_8$ アルキル、 $C_1 - C_8$ アルコキシ、 $C_2 - C_8$ アルケニル、 $C_2 - C_8$ アルケニルオキシ基、 $C_3 - C_8$ シクロアルキル、 $C_3 - C_8$ シクロアルコキシ、 $C_6 - C_{10}$ アリール、 $C_6 - C_{10}$ アリールオキシ、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル、 $C_7 - C_{12}$ アリールアルコキシ、 $C_7 - C_{12}$ アルキルアリールあるいは $C_7 - C_{12}$ アルキルアリールオキシであり、 n はそれぞれ独立に、0、1、2、3 あるいは 4 である。

10

【0049】

式(6)および式(7)の E の値は、熱可塑性組成物中の各成分の種類および相対量、該組成物の所望の特性および同様な考慮すべき事項などに応じて広範囲に変えられる。一般に、 E の平均値は 2 ~ 1,000、具体的には 2 ~ 500、より具体的には 5 ~ 100 である。ある実施形態では、 E の平均値は 10 ~ 75 であり、さらに別の実施形態では、 E の平均値は 40 ~ 60 である。 E が、例えば 40 未満などの低い値の場合、比較的少量のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体を使用することが望ましいことであり得る。反対に、 E が、例えば 40 超などの高い値の場合、比較的少量の該共重合体を使用することが必要であり得る。

20

【0050】

ある特定の実施形態では、前記ポリシロキサン単位は、 R^2 がそれぞれ独立して、同じかまたは異なる一価の $C_1 - 3$ 有機基であり、 R^3 がそれぞれ、同じか異なる二価の $C_1 - 10$ 有機基であり、 E が 2 ~ 500 の整数である式(7)の構造を有する。ある特定の実施形態では、 R^2 はそれぞれ同じかまたは異なる $C_1 - 3$ アルキルあるいは $C_1 - 3$ ハロアルキルであり、 R^3 はそれぞれ R^6 が同じ $C_1 - 5$ アルキレンであり、 M がそれぞれ同じ臭素、塩素、 $C_1 - 3$ アルキル、 $C_1 - 3$ アルコキシ、フェニル、クロロフェニルあるいはトリルである式(8)の構造を有しており、 E はその平均値が 4 ~ 100 の整数である。さらに別の実施形態では、 R^2 はそれぞれメチルであり、 R^3 はそれぞれ、 R^6 がトリメチレンであり、 M がメトキシであり、 n が 1 である(8)の構造を有している。こうしたポリカーボネート-シロキサン共重合体類は、Sabic Innovative Plastics 社より市販されている。

30

【0051】

ポリカーボネート類は、当分野で既知の界面重合や溶融重合などのプロセスを用いて製造できる。前記ポリカーボネートの重量平均分子量は、架橋型スチレン-ジビニルベンゼンカラムを用いポリカーボネート標準でキャリブレーションしたゲル透過クロマトグラフィ(GPC)で測定して、10,000 ~ 200,000 ドルトン、具体的には 20,000 ~ 100,000 ドルトンにできる。GPC サンプルを濃度 1 mg/ml で調製し、1.5 ml/分で溶離する。

40

【0052】

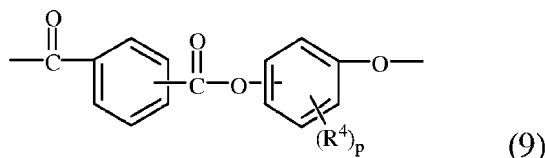
前記熱可塑性高分子組成物はさらに、ポリエステル-ポリカーボネート共重合体を含み得る。該ポリエステル-ポリカーボネート共重合体は、その全重量に対して、15 ~ 95 質量%のアリレートエステル単位と、5 ~ 85 質量%の炭酸塩単位と、を含む。

【0053】

前記アリレートエステル単位は式(9)の構造を有する。

【0054】

【化 1 1】



式中、 R^4 はそれぞれ独立に、ハロゲンまたは C_{1-4} アルキルであり、 p は 0 ~ 3 である。該アリレートエステル単位は、テレフタル酸とイソフタル酸またはこれらの化学的均等物の混合物と、5 - メチルレゾルシノール、5 - エチルレゾルシノール、5 - プロピルレゾルシノール、5 - ブチルレゾルシノール、5 - *t* - ブチルレゾルシノール、2, 4, 5 - トリフルオロレゾルシノール、2, 4, 6 - トリフルオロレゾルシノール、4, 5, 6 - トリフルオロレゾルシノール、2, 4, 5 - トリプロモレゾルシノール、2, 4, 6 - トリプロモレゾルシノール、4, 5, 6 - トリプロモレゾルシノール、カテコール、ヒドロキノン、2 - メチルヒドロキノン、2 - エチルヒドロキノン、2 - プロピルヒドロキノン、2 - ブチルヒドロキノン、2 - *t* - ブチルヒドロキノン、2, 3, 5 - トリメチルヒドロキノン、2, 3, 5 - トリ - *t* - ブチルヒドロキノン、2, 3, 5 - トリフルオロヒドロキノン、2, 3, 5 - トリプロモヒドロキノンあるいはこれらの化合物の少なくとも 1 つを含む組み合わせなどの化合物と、の反応から誘導される。

【0055】

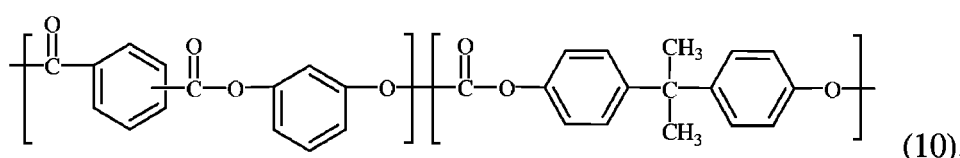
前記ポリエステル - ポリカーボネート共重合体中の芳香族炭酸塩単位は、上記の式 (4) の構造を有する。具体的には、該炭酸塩単位は式 (6) のジヒドロキシ化合物から誘導され、具体的には、 X^a は、 R^c と R^d がそれぞれ独立に、水素、 C_{1-12} アルキル、 C_{1-12} シクロアルキル、 C_{7-12} アリールアルキル、 C_{1-12} ヘテロアルキルまたは環式 C_{7-12} ヘテロアリールアルキルである式 - $C(R^c)(R^d)$ - の C_{1-25} アルキリデンである式 (6) の化合物、あるいは、 R^e が二価の C_{1-12} 炭化水素基である - $C(=R^e)$ - の基から誘導され、さらに具体的にはビスフェノール A である。

【0056】

ある特定の実施形態では、前記ポリエステル - ポリカーボネート共重合体は、式 (10) の繰り返し構造を含むポリ (イソフタレート - テレフタレート - レゾルシノールエステル) - *co* - (ビスフェノール A カーボネート) 高分子である。

【0057】

【化 1 2】

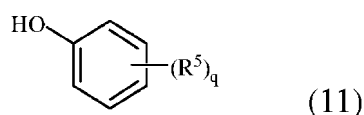


【0058】

前記ポリエステル - ポリカーボネート共重合体は、分子量の成長速度を制限しポリカーボネート中の分子量を制御する連鎖停止剤 (キャッピング剤とも呼ぶ) との反応から誘導される末端基を含む。該連鎖停止剤は式 (11) のモノフェノール化合物である。

【0059】

【化 1 3】



式中、 R^5 はそれぞれ独立に、ハロゲン、 C_{1-22} アルキル、 C_{1-22} アルコキシ、 C_{1-22} アルコシカルボニル、 C_{6-10} アリール、 C_{6-10} アリールオキシ、 C_{6-10} アリールオシカルボニル、 C_{6-10} アリールカルボニル、 C_{7-22} アルキ

ルアリール、 C_{7-22} アリールアルキル、 C_{6-30} 2 - ベンゾトリアゾールあるいはトリアジンであり、 q は 0 ~ 5 である。本明細書で用いる C_{6-16} ベンゾトリアゾールは、未置換および置換ベンゾトリアゾールが含まれ、ベンゾトリアゾールは、3 個以下のハロゲン基、シアノ基、 C_{1-8} アルキル基、 C_{1-8} アルコキシ基、 C_{6-10} アリール基あるいは C_{6-10} アリールオキシ基で置換される。

【0060】

式 (11) の典型的なモノフェノール連鎖停止剤としては、フェノール、 p - クメル - フェノール、 p - *tert* - ブチルフェノール、ヒドロキシジフェニル、 p - メトキシフェノールなどのヒドロキノン類のモノエーテル類、8 ~ 9 個の炭素原子を有する分枝鎖アルキル置換基を有するものを含むアルキル - 置換フェノール類、4 - 置換 - 2 - ヒドロキシベンゾフェノンなどのモノフェノール UV 吸収剤、アリールサリチル酸塩、レゾルシノールモノベンゾエートなどのジフェノール類のモノエステル類、2 - (2 - ヒドロキシアリール) - ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシアリール) - 1, 3, 5 - トリアジンなどがある。具体的なモノフェノール連鎖停止剤には、フェノール、 p - クミルフェノールおよびレゾルシノールモノベンゾエートが含まれる。

10

【0061】

他の典型的な連鎖停止剤としては、例えば、モノカルボン酸ハロゲン化物類、モノハロホルメート類などがある。こうした連鎖停止剤は、式 (11) の構造を有することができ、式中、 $-C(O)X$ 基あるいは $-OC(O)Cl$ 基は、フェノール水酸基の代わりに存在し、 X はハロゲン、特に臭素または塩素である。モノカルボンクロリド類およびモノクロロホルメート類については具体的に言及される。典型的なモノカルボン酸クロリド類には、ベンゾイルクロリド、 C_{1-22} アルキル置換ベンゾイルクロリド、4 - メチルベンゾイルクロリド、ハロゲン置換ベンゾイルクロリド、プロモベンゾイルクロリド、シンナモイルクロリド、4 - ナジミドベンゾイルクロリドおよびこれらの組み合わせなどの単環式モノカルボン酸クロリド類；無水トリメリット酸クロリドおよびナフトイルクロリドなどの多環式モノカルボン酸クロリド類；および単環式および多環式モノカルボン酸クロリド類の組み合わせが含まれる。22 個までの炭素原子を有する脂肪族モノカルボン酸のクロリド類が好適である。アクリロイルクロリドやメタクリロイルクロリドなどの脂肪族モノカルボン酸類の官能基化クロリド類も好適である。モノクロロホルメート類には、フェニルクロロホルメート、アルキル置換フェニルクロロホルメート、 p - クミルフェニルクロロホルメート、トルエンクロロホルメートおよびこれらの組み合わせなどの単環式モノクロロホルメート類が含まれる。例えば、2 つの異なるモノフェノール連鎖停止剤の組み合わせや、モノフェノール連鎖停止剤とモノクロロホルメート連鎖停止剤との組み合わせなどの異なる連鎖停止剤の組み合わせも使用され得る。

20

30

【0062】

ポリエステル - ポリカーボネート共重合体類の製造に用いられる連鎖停止剤の種類と量は、該共重合体の分子量が 1, 500 ~ 100, 000 ドルトン、具体的には 1, 700 ~ 50, 000 ドルトン、より具体的には 2, 000 ~ 40, 000 ドルトンとなるように選択される。分子量は、架橋形スチレン - ジビニルベンゼンカラムを用いビスフェノール A ポリカーボネート標準でキャリブレーションしたゲル透過クロマトグラフィにより決定される。サンプルを濃度 1 mg/mL で調製し、1.0 mL/分で溶離する。

40

【0063】

前記レーザー溶接可能組成物の前記熱可塑性高分子成分には選択的に耐衝撃性改良剤が含まれ得る。典型的な衝撃性改良剤としては、天然ゴム、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、スチレン - ブタジエン、スチレン - ブタジエン - スチレン、スチレン - エチレン - ブタジエン - スチレン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、アクリロニトリル - エチレン - プロピレン - ジエン - スチレン、スチレン - イソプレン - スチレン、メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン、スチレン - アクリロニトリル共重合体、エチレン - プロピレン共重合体、エチレン - プロピレン - ジエン三元共重合体、エチレン - メチルアクリレート共重合体、エチレ

50

ン - エチルアクリレート共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - グリシジルメタクリレート共重合体、ポリエチレンテレフタレート - ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート - ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールブロック共重合体、シリコーンゴムあるいはこれらの改良剤を少なくとも1つ含む組み合わせなどが含まれる。ある特定の耐衝撃性改良剤組成物は、メチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン(MBS)とスチレン - アクリロニトリル(SAN)の組み合わせである。

【0064】

耐衝撃性改良剤の量は、組成物の全重量に対して、0超～40質量%とすることができる。特定の実施形態では、該耐衝撃性改良剤の量は、全重量に対して、1～30質量%、具体的には3～20質量%である。

10

【0065】

ある実施形態では、前記レーザー溶接可能組成物中の前記熱可塑性高分子成分の量は、該組成物の全重量に対して、0超～99.5質量%、より具体的には、30～99質量%、さらにより具体的には80～98質量%である。この量は、組成物の所望の溶接特性およびその他の特性を実現できるように変更できる。

【0066】

ある特定の実施形態では、前記熱可塑性高分子組成物はポリカーボネートを含み、別の実施形態では、ポリカーボネートと耐衝撃性改良剤とを含む。例えば、該熱可塑性高分子組成物は、その全重量に対して、50～100質量%のポリカーボネートと、0～50質量%の耐衝撃性改良剤、具体的には80～100質量%のポリカーボネートと、0～20質量%の耐衝撃性改良剤と、を含む。該熱可塑性高分子組成物には選択的に、ポリカーボネートだけ、あるいはポリカーボネートと耐衝撃性改良剤だけが含まれる。

20

【0067】

別の実施形態では、前記熱可塑性高分子組成物は、ポリカーボネートとポリエステルとの組み合わせ、より具体的には、ポリカーボネート、ポリエステルおよび耐衝撃性改良剤の組み合わせを含む。該ポリカーボネートは、ビスフェノールAから誘導される単位と、ポリ(ブチレンテレフタレート)と、具体的にはMBSまたはMBSとSANとの組み合わせであるコアシエルポリマータイプの耐衝撃性改良剤と、を含み得る。これらの実施形態では、該熱可塑性高分子組成物は、その全重量に対して、10～90質量%、具体的には40～60質量%のポリカーボネートと、10～90質量%、具体的には40～60質量%のポリエステルと、0～40質量%、具体的には1～20質量%の耐衝撃性改良剤と、を含む。ある実施形態では、該熱可塑性高分子組成物は、40～60重量パーセントのポリカーボネートと、40～60重量パーセントのポリエステルと、1～20質量%の耐衝撃性改良剤と、を含み、さらに、前記ポリカーボネートはビスフェノールAから誘導される単位を含み、前記ポリエステルはポリ(ブチレンテレフタレート)であり、前記耐衝撃性改良剤はコアシエルポリマーである。

30

【0068】

前記レーザー溶接可能高分子組成物はさらに、白色顔料、例えば二酸化チタン(TiO_2)、硫化亜鉛(ZnS)、酸化スズ、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、硫酸カルシウム、硫酸バリウム(BaSO_4)、炭酸カルシウム(例えばチョーク)、炭酸マグネシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化ケイ素(SiO_2 、すなわち、シリカ)、雲母、粘土、タルク、これらの材料の金属ドープ版およびこれらの材料の少なくとも1つを含む組み合わせを含む。より具体的には、該無機白色顔料は、ルチルあるいはアナターゼ型二酸化チタン、硫化亜鉛、およびシラン処理二酸化チタンなどのこれらの材料のコーティング版から選択される。違った種類の白色顔料を組み合わせてもよい。該白色顔料の平均粒径は、0.01～10 μm 、具体的には0.05～1 μm 、より具体的には0.1～0.6 μm である。

40

【0069】

ある実施形態では、前記白色顔料は、粒径が0.01～10 μm の二酸化チタンである

50

。さらに別の実施形態では、前記白色顔料は、平均粒径が $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の二酸化チタンである。

【0070】

別の実施形態では、前記白色顔料は、平均粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の硫化亜鉛である。別の実施形態では、前記白色顔料は、平均粒径が $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ の硫化亜鉛である。

【0071】

ある実施形態では、前記レーザー溶接可能組成物は、二酸化チタン、硫化亜鉛あるいはこれらの組み合わせ以外の白色顔料は含まない。別の実施形態では、前記レーザー溶接可能組成物は、硫酸バリウム、雲母、タルクあるいはカーボンブラックは含まない。

10

【0072】

前記レーザー溶接可能組成物中の前記白色顔料の量は、該組成物の全重量に対して、 $0.05 \sim 20$ 質量%、より具体的には $0.1 \sim 15$ 質量%、さらにより具体的には $0.5 \sim 10$ 質量%である。

【0073】

前記レーザー溶接可能組成物は、可視光（波長 $350 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ ）には高い吸収性を示さないが、近赤外線吸収剤（波長 $800 \sim 1400 \text{ nm}$ の放射線吸収剤）をさらに含む。特に、前記近赤外線吸収剤は、ペリレン類などの多環式有機化合物類と、金属酸化物類、混合金属酸化物類、複合酸化物類、金属硫化物類、金属ホウ化物類、金属リン酸塩類、金属炭酸塩類、金属硫酸塩類、金属窒化物類、六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物、インジウムスズ酸化物、アンチモンズズ酸化物、インジウム亜鉛酸化物およびこれらの組み合わせを含むナノ金属錯体化合物と、を含む有機染料から選択され得る。ある実施形態では、該近赤外線吸収剤の平均粒径は $1 \sim 200 \text{ nm}$ である。

20

【0074】

用いる粒子状のNIR吸収剤に応じて、該NIR吸収剤の量は、該組成物の $0.00001 \sim 5$ 質量%の範囲で用いられる。好適な量を用いると、効果的なNIR吸収性が得られるため、当業者であれば、余分な実験を行うことなく容易にその量が決定できる。例えば、六ホウ化ランタンとセシウムタングステン酸化物の量は、該レーザー溶接可能組成物の全重量に対して、 $0.00001 \sim 1$ 質量%、さらにより具体的には $0.00005 \sim 0.1$ 質量%、最も具体的には $0.00001 \sim 0.01$ 質量%である。ある実施形態では、該NIR吸収剤を少量の熱可塑性高分子中に予め分散させると好都合であり、その後分散させた成分を該組成物に添加できる。例えば、該NIR吸収剤を事前にポリカーボネートと混合してNIR吸収剤を $0.01 \sim 5\%$ 含有する組成物を得、その後この組成物を残りの成分に添加することができる。あるいは、該NIR吸収剤を混合または押出し、できた混合/押出成分を該組成物に添加することも可能である。あるいは、該NIR吸収剤を混合または押出せずに該組成物に添加することも可能である。

30

【0075】

前記レーザー溶接可能組成物は、添加剤が該組成物の所望の特性に著しく悪影響を及ぼさないように選択されている限り、この種の組成物に通常組み込まれる他の種々の添加剤を含み得る。添加剤の組み合わせも用いられる。

40

【0076】

好適な添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収添加剤、抑制剤、可塑剤、潤滑剤、離型剤、帯電防止剤、充填材、難燃剤、防滴剤、放射線安定剤、離型剤あるいはこれらの組合せが含まれる。難燃剤を除くこれらの添加剤のそれぞれが使用される場合の量は、熱可塑性ブレンドとして典型的な量、例えば、該ブレンドの全重量に対して、 $0.001 \sim 15$ 質量%、具体的には $0.01 \sim 5$ 質量%の範囲で用いられる。難燃剤の量は、組成物と充填材の全重量に対して、より典型的に $1 \sim 10$ 質量%の範囲で用いられる。ガラス繊維などの充填材の量は、組成物の全重量に対して、 $0 \sim 50$ 質量%、具体的には $15 \sim 30$ 質量%の範囲で用いられる。

【0077】

50

ある実施形態では、前記レーザー溶接可能組成物は、その全重量に対してそれぞれ、0.1～5質量%の熱安定剤、酸化防止剤および抑制剤を含む。別の実施形態では、充填材は含まれない。

【0078】

典型的な酸化防止剤としては、例えば、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイトなどの有機ホスファイト類；アルキル化モノフェノール類またはポリフェノール類；テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸エステル)]メタンなどのポリフェノール類とジエン類とのアルキル化反応生成物類；p-クレゾールとジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物類；アルキル化ヒドロキノン類；ヒドロキシ化チオジフェニルエーテル類；アルキリデン-ビスフェノール類；ベンジル化合物類；一価または多価アルコール類を有する-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸のエステル類；一価または多価アルコール類を有する-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-プロピオン酸のエステル類；ジステアリルチオプロピオン酸塩、ジラウリルチオプロピオン酸塩、ジトリデシルチオジプロピオン酸塩、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸塩、ペンタエリトリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸塩などのチオアルキルまたはチオアール化合物のエステル類；-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸などのアミド類、あるいはこれらの酸化防止剤の少なくとも1つを含む組み合わせなどがある。酸化防止剤の量は、組成物の全重量に対して0.0001～1質量%にできる。

10

20

【0079】

典型的な熱安定剤としては、例えば、亜リン酸トリフェニル、トリス-(2,6-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス-(混合モノ-およびジ-ノニルフェニル)ホスファイトなどの有機ホスファイト類；ジメチルベンゼンホスホネートなどのホスホン酸塩類、トリメチルホスフェートなどのようなリン酸塩類またはこれらの熱安定剤の少なくとも1つを含む組み合わせなどがある。熱安定剤の量は、組成物の全重量に対して0.0001～1質量%にできる。

30

【0080】

典型的な光安定剤およびまたは紫外線(UV)吸収添加剤としては、例えば、(2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、(2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾールおよび2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾチアゾール類、およびこれらの光安定剤の少なくとも1つを含む組み合わせなどがある。光安定剤の量は、組成物の全重量に対して0.0001～1質量%にできる。

【0081】

典型的なUV吸収添加剤としては、例えば、ヒドロキシベンゾフェノン類；ヒドロキシベンゾトリアゾール類；ヒドロキシベンゾトリアジン類；シアノアクリレート類；オキサニリド類；ベンズオキサジノン類；2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェノール(CYASORB(登録商標)5411)；2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン(CYASORB(登録商標)531)；2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)-フェノール(CYASORB(登録商標)1164)；2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4H-3,1-ベンズオキサジン-4-オン)(CYASORB(登録商標)UV-3638)；1,3-ビス[(2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリロイル)オキシ]-2,2'-ビス[[2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリロイル)オキシ]メチル]プロパン(UVINUL(登録商標)3030)；2,2'-(1,4-フェニレン)ビス(4H-3,1-ベンズオキ

40

50

サジン - 4 - オン) ; 1, 3 - ビス [(2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリロイル) オキシ] - 2, 2 - ビス [[(2 - シアノ - 3, 3 - ジフェニルアクリロイル) オキシ] メチル] プロパン ; 粒径が 100 nm 未満の酸化チタン、酸化セリウムおよび酸化亜鉛などのナノ無機材料 ; およびこれらの UV 吸収剤の少なくとも 1 つを含む組み合わせなどがある。UV 吸収剤の量は、組成物の全重量に対して 0.0001 ~ 1 質量 % にできる。

【0082】

可塑剤、潤滑剤およびまたは離型剤も使用される。これらの材料はかなりの部分重なり、その中には例えば、ジオクチル - 4, 5 - エポキシ - ヘキサヒドロフタレートなどのフタル酸エステル類 ; トリス - (オクトキシカルボニルエチル) イソシアヌレート ; トリステアリン ; レゾルシノールテトラフェニルジフォスフェイト、ヒドロキノンのビス (ジフェニル) フォスフェイトおよびビスフェノール A のビス (ジフェニル) フォスフェイトなどの二官能性または多官能性芳香族リン酸塩 ; ポリ - オレフィン類 ; エポキシ化大豆油 ; シリコン油を含むシリコン ; 例えば、ステアリン酸メチルなどのアルキルステアリルエステル類などの脂肪酸エステル類などのエステル類 ; ステアリン酸ステアリル、ペンタエリトリールテトラステアラートなど ; ステアリン酸メチルと、ポリエチレングリコール高分子、ポリプロピレングリコール高分子およびこれらの共重合体を含む親水性および撥水性ノニオン界面活性剤と、の組み合わせ、例えば、適切な溶剤中のステアリン酸メチルとポリエチレン - ポリプロピレングリコール共重合体の組み合わせ ; 密蝋、モンタン蝋、パラフィン蝋などのワックス類などが含まれる。こうした材料の量は、組成物の全重量に対して、0.001 ~ 1 質量 %、具体的には 0.01 ~ 0.75 質量 %、より具体的には 0.1 ~ 0.5 質量 % にできる。

【0083】

例えば、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム (R i m a r s a l t)、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸テトラエチルアンモニウムおよびジフェニルスルホンスルホン酸カリウムなどの C_{2-16} アルキルスルホン酸塩類 ; および、例えば、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属 (例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムおよびバリウム塩) と、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ および $BaCO_3$ などのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩、あるいは Li_3AlF_6 、 $BaSiF_6$ 、 KBF_4 、 K_3AlF_6 、 $KAlF_4$ 、 K_2SiF_6 およびまたは Na_3AlF_6 などのフルオロアニオン錯体などのオキソアニオンなどの無機酸錯塩と、の反応によって形成される塩類などの無機難燃剤も使用される。無機難燃剤塩類を使用する場合の量は、組成物の全重量に対して 0.1 ~ 5 質量 % にできる。

【0084】

使用可能な有機難燃剤には種々のリン含有化合物、特に、芳香族リン含有化合物および臭素化または塩素化有機化合物が含まれる。リン - 窒素結合を含む有機化合物は、例えば、ホスホン酸塩、ホスフィン酸塩、亜リン酸塩、ホスフィン酸化物およびリン酸エステル類などの化合物、例えば、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリス (ジクロロプロピル) ; リン酸トリス (2 - クロロエチル) ; リン酸トリス (プロモクロロプロピル) などが使用されるのと同様に使用され得る。臭素化有機化合物は、例えば、臭素化ビスフェノール A、テトラプロモフタル酸無水物などから誘導される化合物類、およびペンタプロモシクロヘキサン、ペンタプロモクロロシクロヘキサン、ヘキサプロモシクロヘキサン、1, 2 - ジプロモ - 4 - (1, 2 - ジプロモエチル) - シクロヘキサン、テトラプロモシクロオクタン、ヘキサプロモシクロオクタン、ヘキサプロモシクロドデカン、クロロパラフィン類および類似の臭素 - あるいは塩素 - 含有脂肪族または脂環式化合物類の、芳香族または脂環式環などの有機部分に直接結合した臭素原子を含む。

【0085】

好適な抑制剤としては、モノリン酸亜鉛などの無機酸類あるいは、例えばリン酸などの有機酸が含まれる。

【0086】

10

20

30

40

50

前記レーザー溶接可能組成物は、当分野で一般に用いられている方法で製造できる。例えば、レーザー溶接可能組成物のある製造方法は、前記熱可塑性高分子組成物と、白色顔料と、NIR吸収剤と、を溶融混合して該レーザー溶接可能組成物を製造するステップを備える。より具体的には、前記粉末状の熱可塑性高分子組成物と、白色顔料と、NIR吸収剤と、その他の選択的添加剤（例えば、酸化防止剤、線安定剤、熱安定剤、紫外線安定剤など）と、を最初にHENSCHHEL-Mixer（登録商標）高速ミキサー中で混合する。手練りなどの他の低せん断方法でも混合できる。その後、該混合物をホッパーを経由して押出機入口に供給する。あるいは、1つまたは複数の成分を押出機入口およびまたはサイドスタッファ（sides tuffer）を介して下流に直接供給することによって該組成物に組み込むことができる。あるいは、任意の所望の添加剤、特に白色顔料をマスターバッチ内に混合し、該方法の任意の時点で残余の高分子成分と混合することができる。該押出機は一般に、該組成物の流動に必要な温度より高い温度で運転される。押出物を直ちに水浴中で冷却してペレット化する。こうしたペレットは、次の型成形、形成および造形に使用され得る。特定の実施形態では、レーザー溶接可能組成物の製造方法は、上記の任意の組成物を溶融して前記レーザー溶接可能組成物を製造するステップを備える。

10

【0087】

前記組成物を含む形成、造形あるいは型成形された物品も提供される。ある実施形態では、前記レーザー溶接可能組成物の溶解液を押出、鑄込、ブロー成形または射出成形して物品が製造される。該物品は、フィルムまたはシート状であってもよい。特定の実施形態では、上記の任意の組成物を含む形成、造形あるいは型成形された物品が開示される。

20

【0088】

別の特定の実施形態では、レーザー溶接可能組成物およびそれで製造された物品は、該組成物の全重量に対して、ポリカーボネートとポリエステルまたはこれらの組み合わせを含む75～99.5質量%の熱可塑性高分子組成物と、0.0001～1質量%の近赤外線吸収剤と、粒子状の二酸化チタン、硫化亜鉛およびこれらの組み合わせから選択された0.5～5質量%の白色顔料と、を含んでおり、他の白色顔料は含まない。

【0089】

別の特定の実施形態では、レーザー溶接可能組成物およびそれで製造された物品は、組成物の全重量に対して、ビスフェノールAと、ポリ（ブチレンテレフタレート）と、メタクリレート-スチレン-ブタジエン耐衝撃性改良剤と、から誘導された単位を有するポリカーボネートを含む、75～99.5質量%の前記熱可塑性高分子組成物と、六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物およびその組み合わせを含む、0.0001～0.5質量%の近赤外線吸収剤と、粒子状の二酸化チタン、硫化亜鉛およびこれらの組み合わせから選択された、0.5～5質量%の白色顔料と、を含んでおり、他の白色顔料は含まない。

30

【0090】

近赤外放射線波長に対して透過性の第1の熱可塑性成分と、前記レーザー溶接可能組成物を含む第2のレーザー溶接可能成分と、を含むレーザー溶接物品も本明細書で開示され、前記第1の熱可塑性成分の少なくとも一部の表面は、前記第2のレーザー溶接可能成分の少なくとも一部の表面にレーザー溶接されている。該レーザー溶接物品の前記第1の熱可塑性成分と前記第2のレーザー溶接可能成分間の引張せん断強度は、速度5mm/分での引張せん断試験に準じて測定して、 $10\text{ N/mm}^2 \sim 50\text{ N/mm}^2$ であり得る。ある実施形態では、該レーザー溶接物品の第1の熱可塑性成分と第2のレーザー溶接可能成分間の引張せん断強度は、本明細書に記載の引張せん断試験に準じて測定して、 15 N/mm^2 を上回る。ある実施形態では、該レーザー溶接物品の第1の熱可塑性成分と第2のレーザー溶接可能成分間の引張せん断強度は、本明細書に記載の引張せん断試験に準じて測定して、 20 N/mm^2 を上回る。

40

【0091】

ある特定の実施形態では、前記第2のレーザー溶接可能成分は、ビスフェノールAから

50

誘導される単位を有するポリカーボネートと、ポリ（ブチレンテレフタレート）と、メタクリレート-スチレン-ブタジエン耐衝撃性改良剤と、を含む75～99質量%の熱可塑性高分子組成物と、六ホウ化ランタン、セシウムタングステン酸化物あるいはその組み合わせである、0.0001～1質量%の近赤外線吸収剤と、二酸化チタン顔料である0.5～5質量%の白色顔料と、を含み、前記第2のレーザー溶接可能成分はそれ以外の白色顔料を含まず、ここで、前記第1の熱可塑性成分と前記第2のレーザー溶接可能成分間の引張せん断強度は、速度5mm/分での引張せん断試験に準じて測定して、15N/mm²を上回ることを特徴とするレーザー溶接可能物品が開示される。

【0092】

また、近赤外放射線波長に対して少なくとも部分的に透過性の第1のレーザー溶接可能熱可塑性成分の少なくとも一部の表面を、請求項1に記載のレーザー溶接可能組成物を含む第2のレーザー溶接可能成分の少なくとも一部の表面に接触させるステップと、前記第1の熱可塑性成分を経由して前記第2のレーザー溶接可能成分に対して、前記第1の熱可塑性成分を前記第2のレーザー溶接可能成分に対して効果的に溶接する放射強度で、近赤外線レーザで照射するステップと、を備える熱可塑性成分のレーザー溶接方法も開示される。

10

【0093】

上記のプロセスは、添付図の物品10として概略的に示されている。前記第1の熱可塑性成分12は、近赤外線に対して少なくとも部分的に透過性であれば、当分野で既知の任意の熱可塑性高分子組成物を含む。レーザー暴露14は、前記第1の熱可塑性成分12を経由して第2のレーザー溶接可能成分16に向けて行われ、レーザー暴露14は吸収されて2つの層の界面18で熱が発生する。この熱によって、2つの層間に局部的な融液たまり20が生成し、第1の熱可塑性成分12が第2のレーザー溶接可能成分16に溶接される。レーザー暴露12は通常、スポット暴露を重ねた直線経路をたどって行われ、溶接線22ができる。

20

【0094】

以下の限定しない実施例によって本発明をさらに説明する。

（実施例）

（材料）

【0095】

表Aに示す材料を下の実施例に用いた。

【0096】

30

表示	内容／商標	入手先
PBT-1	ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、フェノール／テトラクロロエタン60:40溶液中で測定した固有粘度(IV)=1.2cm ³ /g	Sabic Innovative Plastics
PC-1	ビスフェノールAポリカーボネート、MVR=20.9(300℃/1.2kg)	Sabic Innovative Plastics
PBT-2	ポリ(1, 4-ブチレンテレフタレート)、フェノール／テトラクロロエタン60:40溶液中で測定した固有粘度(IV)=0.66cm ³ /g	Sabic Innovative Plastics
PC-2	ビスフェノールAポリカーボネート、MVR=5.9(300℃/1.2 kg)	General Electric
MBS	メチルメタクリレート-ブタジエンスチレンポリマー	Rohm & Haas
ABS樹脂	51.8%ブタジエン、36.9%スチレン、11.3%アクリロニトリル; MFI=13.5(220℃、10kg)	Sabic Innovative Plastics
ポリースチレン-アクリロニトリル(SAN)-2	34%アクリロニトリル、66%スチレン; MVR=4.5(230℃、1.2kg)	Sabic Innovative Plastics
PE	ポリ(エチレン)、低密度	Sabic Innovative Plastics
AO 1010	IRGANOX TM 1010	Ciba Geigy
UVA 5411	TINUVIN TM 329	Ciba Speciality Chemicals
H ₃ PO ₃	亜リン酸	Quaron
PELTP	SEENOX TM 412	Clariant
UVA 327	TINUVIN TM 327	Ciba Speciality Chemicals
HALS 770	TINUVIN TM 770	Ciba Speciality Chemicals
シリコンオイルプレミックス 87/13	TAG63/シリコンオイル 87/13	SPECHIM SA
EBSワックス	UNIWAX TM 1760 EBS	Uniqema
PEPG	PLURIOL PE TM 8800	BASF
酸化マグネシウム	REMAG TM AC	Spaeter C. GmbH
ジベンタ/ペンタエリトリトールのパルミチン酸/ステアリン酸エステル	LOXIOL TM EP8578	Cognis
リン酸トリス(ジ-tert-ブチルフェニル)	IRGAFOS TM 168	Ciba Speciality Chemicals
アルキルスルホン酸ナトリウム	ATMER TM 191	Croda
TiO ₂	KRONOS TM 2450 KRONOS TM 3000 KRONOS TM 3025 UV-TITAN TM P580	Kronos Kronos Kronos Keyser & Mackay
PC-LaB ₆	KHCS-06 TM 顔料分散	Alconix Europe GmbH
PC-CTO	YMCS-06 TM 顔料分散	Alconix Europe GmbH
Laserflair TM 825	Iridin TM LS 825	Merck & Co.
顔料 ブラウン24	Sicotan Yellow K2001FG	BASF
顔料 赤101	BAYFERROX TM 140 MPL	Lanxess
顔料 青29	ULTRAMARINE TM BLUE 51	Holliday
溶剤 赤135	MACROLEX TM Red EG	Lanxess
溶剤 黄色163	ORACET TM Yellow GHS	Ciba Speciality Chemicals

10

20

30

40

(技術と手順)

日立U-3410あるいはPerkin-Elmer Lambda 950分光光度計を用いて、近赤外線(NIR)透過データおよび反射データを1064nmで測定した。測定した部分の厚みを表に示す。

【0098】

試験片16の高光沢表面60mm×60mm×1.6mmと対応する高光沢部品12とを、溶接のために図で示すように配置する。表A、BおよびCで示す部品はLEXAN(登録商標)EXL1414T-NA8A005Tであり、表Dの組成はLEXAN(登録商標)103R-111である。オーバーラップした部分をその後、ビーム径が2mmのダイオードレーザー(960nm)で照射した。照射強度および走査速度を表に示す。

10

【0099】

該レーザー溶接した試験片を、例えば幅15mmまたは20mmにのこぎりで切断した後、この試験片を固定し、引張試験機(Lloyd draw bench:LR30K)を用いて速度5mm/分で溶接部分全域に荷重を掛けて引張強度を測定した。溶接強度は、溶接部分で分離した最大破断荷重として求められ、溶接幅(レーザービーム幅)×溶接長さ(例えば15mmまたは20mm)として計算される。

【0100】

前記NIR吸収剤、六ホウ化ランタン(LaB₆)およびセシウムタングステン酸化物(CTO)をそれぞれ、分散負荷0.25質量%でポリカーボネート中に単分散として供給した。LaB₆とCTOの主要な粒径は(X線で測定して)20nmであった。これらの粒子はPC中で、最大120nmまでの緩やかな集塊を形成した。

20

【0101】

公称融点を250~275、減圧度を水銀柱25インチ(635mm)、回転数を450rpmとして、Werner & Pfleiderer 25mm二軸押出機上に溶融押出してPC/PBTサンプルを調製した。押出品をペレット化し100で3時間乾燥した。

【0102】

公称融点を220~260、減圧度を水銀柱25インチ(635mm)、回転数を450rpmとして、Werner & Pfleiderer 25mm二軸押出機上に溶融押出してABSサンプルを調製した。押出品をペレット化し90で3時間乾燥した。

30

【0103】

公称融点を290~320、減圧度を水銀柱25インチ(635mm)、回転数を450rpmとして、Werner & Pfleiderer 25mm二軸押出機上に溶融押出してPCサンプルを調製した。押出品をペレット化し120で3時間乾燥した。

【0104】

PC/PBTサンプルは公称温度250~290で、ABSサンプルは250~290で、PCサンプルは290~320で、前記乾燥ペレットを射出成形して、下記のほとんどの試験用の試験片16を製作した。

40

【0105】

さらに、試験片16に溶接する6mm×6mm×2.5mm大きさの試験片12(図1)をデータシートに従って、Lexan EXL1414T-NA8A005TおよびLexan 103R-111から製作した。

(結果)

【0106】

表1、2、3および4に従って組成物を処方した。量はすべて、組成物の全重量に対する質量%である。

【0107】

成分	比較実施例 1	比較実施例 2	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較実施例 3	実施例 6
PBT-1	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
PC-1	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
PBT-2	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23
MBS	7	7	7	7	7	7	7	7	7
PE	2	2	2	2	2	2	2	2	2
AO 1010	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
UVA 5411	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
H ₃ PO ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
PELTP	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
TiO ₂ ^a	—	—	0.5	1.2	1.8	2.5	5.0	—	2.5
PC-LaB ₆	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—	—
PC-2	40.0	39.5	38.9	38.3	37.7	37.0	34.5	39.5	37.0
LS 825	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5
1064 nm ^b での透過度	69.3	58.0	15.5	8.0	4.7	3.1	1.4	47.2	17.0
1064nm ^b での反射度	22.0	15.9	41.1	47.8	54.0	68.4	71.2	2.4	56.8
溶接速度 (mm/分)		15	15	15	15	15	15	20	20
レーザー出力 (W)		130	130	130	130	115	125	80	80
溶接強度 (N/mm ²)	n.w. ^c	25.3	26.6	27.6	28.8	31.5	32.5	18.9	25.3

^a KRONOS 2450 (累積50%径=0.31 μm); ^b 厚み1.0mm部分、日立U-3410で測定; ^c 溶接不可

【0108】

(考察)

本発明組成物の有益な効果は実施例1～6により証明される。NIR吸収剤を用いていない比較実施例1から選択された試験片16では、レーザー溶接できなかった。比較実施例2と実施例1～5との比較および比較実施例3と実施例6との比較から、TiO₂などの顔料を添加するとNIRの光学的散乱量が増加することがわかる。しかし、実施例1～6に基づいたレーザー溶接物品は、白色顔料がない対照試料と比較して高い溶接強度を示す優れた引張強度を有していた。

【0109】

10

20

30

成分	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
PBT-1	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6	30.6
PC-1	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
PBT-2	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23	9.23
MBS	7	7	7	7	7	7
PE	2	2	2	2	2	2
AO 1010	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
UVA 5411	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
H ₃ PO ₃	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
PELTP	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
TiO ₂	2.5 ^a	2.5 ^b	2.5 ^c	2.5 ^d	—	—
ZnS	—	—	—	—	2.5	—
BaSO ₄						2.5
PC LaB ₆	0.5	0.5	0.5			
PC CTO				1.0	1.0	1.0
PC-2	38.88	38.28	37.68	36.98	34.48	39.48
1064 nm ^(e) での透過度	19.5	3.9	5.2	1.4	17.8	37.6
1064 nm ^(e) での反射度	35.0	58.2	49.3	52.0	41.5	10.8
溶接速度 (mm/分)	25	15	25	15	15	25
レーザー出力(W)	130	115	100	90	70	120
溶接強度(N/mm ²)	26.9	29.8	26.4	25.1	22.2	20.2

^a UV-titan P580 (累積50%径=0.03 μm); ^b KRONOS 3000 (累積50%径=0.58 μm);

^c KRONOS 3025 (累積50%径=4.35 μm); ^d KRONOS 2450; ^e 厚み1.0mm部分、日立U-3410で測定

【 0 1 1 0 】

(考 察)

表 1 の実施例 4 と表 2 の実施例 7 ~ 9 とを比較すると、二酸化チタンの粒径が溶接の引張強度に影響することは明らかである。実施例 10 ~ 12 の比較によっても、白色顔料の種類が溶接部の引張強度に影響することがわかる。

【 0 1 1 1 】

10

20

30

成分	比較実施例 4	実施例 13	実施例 14
ポリースチレン-アクリロニトリル (SAN)-2	31.47	31.36	31.27
顔料 青 29	0.015	0.015	0.015
顔料 ブラウン 24	0.010	0.010	0.010
顔料 赤 101	0.008	0.008	0.008
TiO ₂ ^a	7.85	7.85	7.85
PC LaB ₆	0	0.44	0.87
リン酸トリス (ジ- <i>t</i> -ブチルフェニル)	0.44	0.44	0.44
UVA 327	0.22	0.22	0.22
HALS 770	0.22	0.22	0.22
アルキルスルホン酸ナトリウム	0.44	0.44	0.43
シリコンオイルプレミックス 87/13	0.61	0.61	0.61
EBSワックス	1.74	1.75	1.73
PEPG	0.87	0.87	0.87
MgO	0.09	0.09	0.09
ABS樹脂 360	27.99	27.87	27.74
ポリースチレン-アクリロニトリル (SAN) 2548	27.99	27.87	27.74
1064 nm ^b での透過度	5.9	0.0	0.0
1064 nm ^b での反射度	92.4	81.7	66.8
溶接速度(mm/分)	20	20	20
レーザー出力(W)	80	80	80
溶接強度(N/mm ²)	n.w. ^c	17.7	19.1

10

20

^a KRONOS 2450 (累積50%径=0.31 μm); ^b 厚み1.0mm部分、日立U-3410で測定; ^c 溶接不可。

【 0 1 1 2 】

(考 察)

表 3 の結果から、組成物の有益な効果は、異なる熱可塑性組成物で存在することがわかる (比較実施例 4 と実施例 13 ~ 14 との比較)。

30

【 0 1 1 3 】

成分	比較実施例 5	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
PC-2	98.4	97.8	95.9	96.7	96.7
UVA 5411	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
IRGAFOS TM 168	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
LOXIO TM EP8578	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO ₂ ^a		1.2	2.5	1.0	1.0
PC CTO	1	1	1		
PC LaB ₆				1	1
溶剤 赤 135				0.5	0.5
溶剤 黄色 163				0.2	0.5
カーボンブラック					0.003
1064 nm ^(b) での透過度	31.6	1.9	0.3	0.6	0.5
1064 nm ^b での反射度	8.0	45.1	55.9	32.4	31.6
溶接速度(mm/分)	20	20	20	20	20
レーザー出力(W)	80	80	80	80	80
溶接強度(N/mm ²)	19.8	27.6	31.4	25.8	26.3

40

^a KRONOSTM 2450; ^b Perkin-Elmer Lambda 950 を用いて1.6mm板上で測定

【 0 1 1 4 】

50

(考 察)

異なる熱可塑性組成物における組成物の有益な効果は、比較実施例 5 と実施例 15 ~ 16 との比較から明らかである。実施例 15 ~ 16 に基づくレーザー溶接物品から、 TiO_2 の添加によって N I R の光学的散乱量が増加するが、それにもかかわらず、溶接部の引張せん断強度が増加することがわかる。

【 0 1 1 5 】

典型的な実施形態を例示の目的で記載したが、前述の記載は、本発明の範囲を制限するものではない。従って、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、当業者は様々な修正、適応および代替案を考え得る。

【 図 1 】

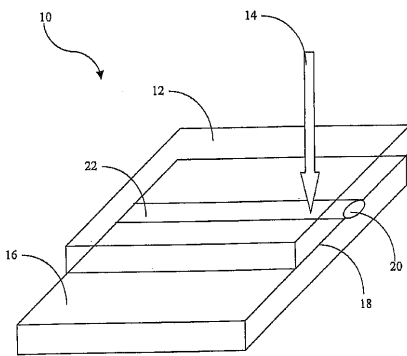


Fig. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/182008/054821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/042623 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; ROSENBERGER SILVIA [DE]) 27 April 2006 (2006-04-27) paragraphs [0007], [0017], [0025], [0044], [0045] claims 1,12	1
Y		1
X	US 2006/108064 A1 (MORI HIROSHI [JP]) 25 May 2006 (2006-05-25) paragraphs [0002], [0013], [0041] claim 1	1
X	DE 10 2004 045305 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 23 March 2006 (2006-03-23) paragraphs [0001], [0012], [0013], [0018], [0029] claims 1,2,5,7	1
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2009

Date of mailing of the international search report

03/04/2009

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2008/054821

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	DE 20 2004 016363 U1 (DEGUSSA [DE]) 2 March 2006 (2006-03-02) paragraphs [0009], [0018], [0023], [0024], [0029] claims 1-8 -----	1
X	EP 1 658 954 A (ORIENT CHEMICAL IND [JP]) 24 May 2006 (2006-05-24) paragraphs [0002], [0023], [0066], [0067], [0073], [0074] -----	1
Y	DE 10 2005 035914 A1 (CHEM FAB BUDENHEIM KG [DE]) 1 February 2007 (2007-02-01) claim 1.9 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2008/054821

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006042623 A	27-04-2006	AT 403512 T CN 101043970 A DE 102004051246 A1 EP 1802420 A1 JP 2008517112 T KR 20070067154 A US 2008004363 A1	15-08-2008 26-09-2007 04-05-2006 04-07-2007 22-05-2008 27-06-2007 03-01-2008
US 2006108064 A1	25-05-2006	EP 1833898 A1 JP 2008521968 T KR 20070089951 A WO 2006080973 A1	19-09-2007 26-06-2008 04-09-2007 03-08-2006
DE 102004045305 A1	23-03-2006	WO 2006029677 A1	23-03-2006
DE 202004016363 U1	02-03-2006	NONE	
EP 1658954 A	24-05-2006	CN 1842410 A WO 2005021245 A1 JP 3782097 B2 KR 20060035798 A US 2006151099 A1	04-10-2006 10-03-2005 07-06-2006 26-04-2006 13-07-2006
DE 102005035914 A1	01-02-2007	AT 398521 T EP 1763431 A1 WO 2007012660 A1 ES 2306435 T3	15-07-2008 21-03-2007 01-02-2007 01-11-2008

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K	3/30	(2006.01)	C 0 8 K 3/30	
C 0 8 L	69/00	(2006.01)	C 0 8 L 69/00	
C 0 8 L	67/02	(2006.01)	C 0 8 L 67/02	
B 2 3 K	26/32	(2006.01)	B 2 3 K 26/32	
B 2 3 K	26/18	(2006.01)	B 2 3 K 26/18	

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

Fターム(参考) 4J002 AA01W AC013 AC033 AC083 BB02W BB03W BB033 BB06W BB063 BB07W
BB073 BB11W BB12W BB123 BB153 BB17W BC02W BC033 BC043 BC053
BC06W BC063 BC073 BD03W BF02W BG04W BN143 BN153 CB00W CD00W
CF03X CF04X CF05X CF06W CF06X CF063 CF07W CF07X CF08X CF09X
CF10X CF12X CF13X CF14X CF16X CF173 CG01W CG02W CG03W CG04W
CH00W CH02W CH07W CK02W CL00W CM04W CN03W CP033 DA037 DB006
DE046 DE138 DE216 DF016 DG026 DG028 DG046 DH046 DH056 DK006
EA066 FD020 FD040 FD050 FD060 FD070 FD098 FD130 FD160 FD170
FD203 FD206 GJ00 GT00