

(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2012-522116

(P2012-522116A)

(43) 公表日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/00 (2006.01)	CO8L 77/00	4 J 0 0 2
CO8L 77/06 (2006.01)	CO8L 77/06	
CO8K 5/5313 (2006.01)	CO8K 5/5313	
CO8K 5/55 (2006.01)	CO8K 5/55	
CO8K 7/14 (2006.01)	CO8K 7/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-503549 (P2012-503549)	(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لم ントン、マーケット・ストリート 100 7
(86) (22) 出願日	平成22年3月29日 (2010. 3. 29)	(74) 代理人	110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成23年9月29日 (2011. 9. 29)	(72) 発明者	佐賀 裕司 栃木県宇都宮市清原工業団地 19-2
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/029015	(72) 発明者	チャン ウェイ ダブリュ. 中華人民共和国 チャンジアン ハイーテ ック パーク サイリン ロード 600 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02010/117708		
(87) 国際公開日	平成22年10月14日 (2010.10.14)		
(31) 優先権主張番号	61/164, 572		
(32) 優先日	平成21年3月30日 (2009. 3. 30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 難燃性半芳香族ポリアミド樹脂組成物およびそれからの物品

(57) 【要約】

高い剛性および硬度、低い反り、および光沢などの外観、ならびに溶融処理装置に対する腐食作用低下を示す、半結晶性ポリアミド、非晶質ポリアミド、非ハロゲン化難燃剤、ホウ酸亜鉛および充填剤を含むポリアミド組成物。

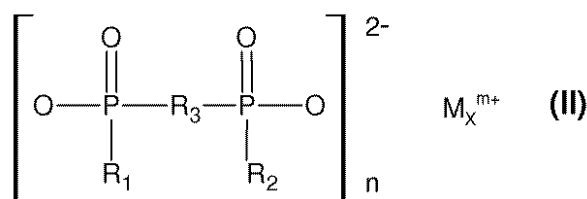
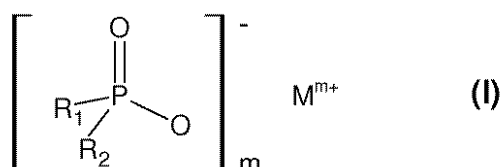
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 約 40 ~ 85 重量パーセントの 1 種または複数の半結晶性ポリアミドと、約 15 ~ 60 重量パーセントの、カルボン酸成分および脂肪族ジアミン成分から誘導される繰り返し単位を有する 1 種または複数の非晶質ポリアミドとのブレンドを含み、前記カルボン酸成分は、前記カルボン酸成分に基づいて、少なくとも 55 モルパーセントのイソフタル酸を含み、前記脂肪族ジアミン成分は、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンと 2 - メチルペンタメチレンジアミンの混合物、およびヘキサメチレンジアミンと 2 - エチルテトラメチレンジアミンの混合物からなる群から選択され；前記脂肪族ジアミン成分は、前記脂肪族ジアミン成分に基づいて、少なくとも 40 モルパーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する、約 30 ~ 80 重量パーセントのポリアミド成分；

(b) 式 (I) のホスフィネート；式 (II) のジホスフィネート；ならびに (I) および / または (II) のポリマー

【化 1】



(式中、 R_1 および R_2 は、同一であるかまたは異なり、直鎖状もしくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、および / またはアリールであり； R_3 は、直鎖状もしくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ - アリール、- アルキルアリールまたは - アリールアルキレンであり；M は、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオンおよび / または亜鉛イオンであり；m は 2 ~ 3 であり；n は、1 または 3 であり；x は、1 または 2 である)

の 1 種または複数を含む少なくとも 1 種の難燃剤；

(c) ホウ酸亜鉛；ならびに

(d) 約 10 ~ 約 60 重量パーセントの、非円形断面を有するガラス繊維を含み、

ここで、(a) および (d) の重量パーセントは、前記組成物の全重量に基づいており；難燃剤 (b) は、ポリアミド (a) の重量の約 10 ~ 約 45 パーセントである量で存在しており；ホウ酸亜鉛 (c) は、難燃剤 (b) の重量の約 0.5 ~ 約 5 パーセントである量で存在している、難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【請求項 2】

前記ポリアミド成分中、前記半結晶性ポリアミドは、ポリアミドの重量に基づいて約 50 ~ 85 重量パーセントの間の量で存在し、非晶質ポリアミドは、ポリアミドの重量に基づいて約 15 ~ 50 重量パーセントの間の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種の難燃剤 (b) が、アルミニウムジエチルホスフィネートおよび / またはアルミニウムメチルエチルホスフィネートである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記 1 種または複数の半結晶性ポリアミドが、ポリアミド 6；ポリアミド 6，6；ポリアミド 4，6；ポリアミド 6，10；ポリアミド 6，12；ポリアミド 11；ポリアミド 12；ポリアミド 9，10；ポリアミド 9，12；ポリアミド 9，13；ポリアミド 9，14；ポリアミド 9，15；ポリアミド 6，16；ポリアミド 9，36；ポリアミド 10，10；ポリアミド 10，12；ポリアミド 10，13；ポリアミド 10，14；ポリアミド 12，10；ポリアミド 12，12；ポリアミド 12，13；ポリアミド 12，14；ポリアミド 6，14；ポリアミド 6，13；ポリアミド 6，15；ポリアミド 6，16；ポリアミド 6，13；ポリ（m-キシリレンアジパミド）（ポリアミド M X D，6）；ポリ（ドデカメチレンテレフタルアミド）（ポリアミド 12，T）；ポリ（デカメチレンテレフタルアミド）（ポリアミド 10，T）；ポリ（ノナメチレンテレフタルアミド）（ポリアミド 9，T）；ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミドコポリアミド（ポリアミド 6，T／6，6）；ヘキサメチレンテレフタルアミド／2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリアミド（ポリアミド 6，T／D，T）；ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミドコポリアミド（ポリアミド 6，6／6，T／6，I）；ポリ（カプロラクタムヘキサメチレンテレフタルアミド）（ポリアミド 6／6，T）からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 5】

1 種または複数の非晶質ポリアミドが、ポリ（ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（メタキシリレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（メタキシリレンイソフタルアミド／メタキシレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミド）、ポリ（メタキシリレンイソフタルアミド／ドデカメチレンイソフタルアミド）、ポリ（メタキシリレンイソフタルアミド）、ポリ（ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド／ドデカンアミド）、ポリ（ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド／ドデカンアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド／ドデカンアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド）、ポリ（ヘキサメチレンイソフタルアミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド／ドデカンアミド）、およびポリ（ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド／ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン／ドデカンアミド）からなる群から選択される、請求項に記載の組成物。

20

30

【請求項 6】

前記ホウ酸亜鉛（c）が、 $(ZnO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_{3.5}$ 、 $(ZnO)_4(B_2O_3)_1(H_2O)_1$ 、 $(ZnO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_0$ 、およびそれらの混合物からなる群から選択される式からなる、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 7】

前記半結晶性ポリアミドが、ポリ（ドデカメチレンテレフタルアミド）、ポリ（デカメチレンテレフタルアミド）、ポリ（ノナメチレンテレフタルアミド）、ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミドコポリアミド、ヘキサメチレンテレフタルアミド／2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリアミド、ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンテレフタルアミド／ヘキサメチレンイソフタルアミドコポリアミドおよびポリ（カプロラクタム-ヘキサメチレンテレフタルアミド）からなる群から選択される半芳香族ポリアミドである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記非円形断面を有するガラス繊維が、約 35～約 60 重量パーセントで存在する、請

50

求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の組成物を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い剛性および硬度を有し、低い反りを示し、光沢などの特性を含めて外観に優れ、かつ溶融処理装置に対する腐食作用低下を示す、非ハロゲン化難燃性ポリアミド樹脂組成物に関する。

【背景技術】

10

【0002】

オフィスオートメーション（OA）機器で代表される電気製品、およびノートブック型個人用コンピュータまたはワードプロセッサなどの電気製品は、軽量、薄肉および環境に優しいものに向かう傾向がある。その筐体材料は、高い流動性、高い剛性、低い反りおよび好ましくは非ハロゲン化難燃性を有するべきである。

【0003】

上記 OA 機器の筐体材料には、炭素繊維強化 ABS / PBT および ABS / PC アロイが含まれる。

【0004】

上記 OA 機器の筐体材料には、半結晶性ポリアミド（PA6、PA66）も含まれる。しかし、ポリアミドは半結晶性であるために、これは通常、外観不良および高い反りをもたらす。

20

【0005】

特開平 10 - 219105 号公報では、その組成物は、20 ~ 69 重量パーセント（wt % と略記）のポリアミド樹脂混合物、10 ~ 30 wt % の臭素系難燃剤、1 ~ 10 wt % の補助難燃剤、および 20 ~ 69 wt % の板状シリケートまたはガラスフレークを含み、成分すべての合計は 100 wt % である。ポリアミド樹脂混合物は、50 ~ 95 wt % の結晶性ポリアミド樹脂、ならびに 50 ~ 5 wt % の、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサメチレンジアミンおよび 3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン（EMS Grivory EX3038）から誘導される非晶質ポリアミド樹脂を含む。高い剛性を有するこの樹脂組成物は、低い反りを示し、かつ滑らかさなどの外観に優れている。この樹脂組成物は一般に、ノートブック型個人用コンピュータまたはワードプロセッサなどの OA 機器に代表される電気製品に使用される。しかし、この組成物は、臭素型難燃剤である。

30

【0006】

特開平 9 - 241505 号公報には、良好な機械的特性および耐熱性を有し、特殊なマイカ鉱物を含む結晶性ポリアミドを非晶質ポリアミドと混合することによって外観に優れる成形物品を与え得るポリアミド樹脂組成物が開示されている。この組成物は、0.01 ~ 30 wt % の膨張性フルオロマイカ鉱物を含む結晶性ポリアミド 98 ~ 70 重量部（pts wt と略記）および非晶質ポリアミド 2 ~ 30 重量部を含む。しかし、低い曲げ弾性率を示す。

40

【0007】

ポリアミド樹脂組成物が難燃性であり、高度の難燃性について UL - 94 規格を満たすことも望ましい。この必要性により、ポリアミド樹脂に難燃性を付与する様々な方法への研究が促進された。熱可塑性樹脂組成物に難燃性を付与する一般的な方法は、難燃剤として臭素化ポリスチレンなどのハロゲン化有機化合物を、その難燃剤に対して共力剤として作用するアンチモン化合物と一緒に混合することを含む。しかし、ハロゲン化難燃剤の使用は、これらの材料が、ポリアミド組成物を成形するために使用される温度で分解または劣化する傾向があるというある種の欠点を有する。この分解生成物は、配合押出機のパレル、成形機の表面、およびハロゲン化難燃剤が高温と接触するようになる他の溶融処理装

50

置を腐食させ得る。この問題は、半導体ポリアミド組成物の場合に、これらの材料がしばしば多くの脂肪族ポリアミドの融点よりかなり高い融点を有するので、特に顕著であり得る。ハロゲン化難燃剤の分解生成物は、不良な表面外観を有する成形物品ももたらし得る。

【0008】

国際公開第2009009360号パンフレットには、溶融処理装置に対する腐食作用低下を示す非ハロゲン化難燃性熱可塑性半芳香族ポリアミド組成物が開示されている。この組成物は、少なくとも1種の半芳香族ポリアミドを含む熱可塑性ポリアミド成分(a)；少なくとも1種のホスフィネートまたはジホスフィネート系難燃剤(b)；ホウ酸亜鉛(c)；ならびに任意選択により、少なくとも1種の無機強化剤および/または充填剤を含む。

10

【0009】

ポリアミド樹脂組成物が、電気製品として低い反りおよび高い剛性を有することも望ましい。国際公開第2008062755号パンフレットには、成形中の流動性および二軸造粒機での造粒中の造粒能などに優れた難燃性ポリアミド組成物が開示されている。この組成物から製造される成形物品は、剛性を含む機械的特性ならびにリフローはんだ工程中の耐熱性および難燃性に優れ、かつ低い反り特性を示す。特に、20～80質量%の特定のポリアミド樹脂(A)、1～40質量%の難燃剤(B)、5～60質量%のガラス繊維(C)、および0.5～5質量%の補助難燃剤(D)を含む難燃性ポリアミド組成物が開示されており、これは、反りが低下した物品に成形することができる。好ましくは、ガラス繊維(C)は、3より大きいアスペクト比の断面を有する。国際公開第2008068898号パンフレットには、優れた難燃性、機械的特性および電気特性を示し、電気/電子部品または自動車用の電気部品に適した難燃性ポリアミド樹脂組成物が開示されている。このような難燃性ポリアミド樹脂組成物からできている成形物品も開示されている。特に、ポリアミド樹脂(A)、リン難燃剤(B)および非円形断面を有するガラス繊維(C)を含む難燃性ポリアミド樹脂組成物が開示されている。特に、この組成物は、15～78重量%のポリアミド樹脂(A)、2～20重量%のリン難燃剤(B)および20～65重量%の非円形断面を有するガラス繊維(C)を含む。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0010】

したがって、高い流動性、高い剛性、および低い反りを有するポリアミド組成物を得ることが望ましい。さらに、特定の規制基準を満たす一方、溶融処理装置の腐食度低下をもたらす非ハロゲン化難燃性ポリアミド組成物を得ることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本明細書では、

(a) 約40～85重量パーセントの1種または複数の半結晶性ポリアミドと、約15～60重量%の、カルボン酸成分および脂肪族ジアミン成分から誘導される繰り返し単位を有する1種または複数の非晶質ポリアミドとのブレンドを含み、カルボン酸成分は、イソフタル酸、またはイソフタル酸と1種もしくは複数の他のカルボン酸の混合物であり、カルボン酸成分は、カルボン酸成分に基づいて、少なくとも55モルパーセントのイソフタル酸を含み、脂肪族ジアミン成分は、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンと2-メチルペンタメチレンジアミンの混合物、およびヘキサメチレンジアミンと2-エチルテトラメチレンジアミンの混合物からなる群から選択され；脂肪族ジアミン成分は、脂肪族ジアミン成分に基づいて、少なくとも40モルパーセントのヘキサメチレンジアミンを含有する、約30～約80重量パーセントのポリアミド成分；

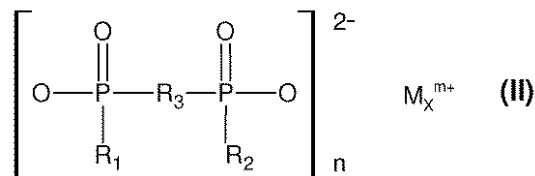
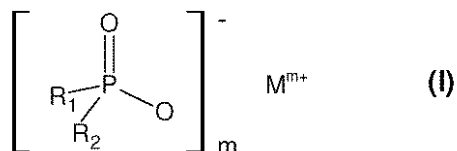
40

(b) 式(I)のホスフィネート；式(II)のジホスフィネート；ならびに(I)および/または(II)のポリマー

【0012】

50

【化 1】



10

【0013】

(式中、 R_1 および R_2 は、同一であるかまたは異なり、直鎖状もしくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、および/またはアリールであり； R_3 は、直鎖状もしくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ アルキレン、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ -アリーレン、-アルキルアリーレンまたは-アリールアルキレンであり；Mは、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオンおよび/または亜鉛イオンであり；mは2～3であり；nは、1または3であり；xは、1または2である)

20

の1種または複数を含む少なくとも1種の難燃剤；

(c) ホウ酸亜鉛；ならびに

(d) 約10～約60重量パーセントの、非円形断面を有するガラス繊維を含み、

ここで、(a)および(d)の重量パーセントは、組成物の全重量に基づいており；難燃剤(b)は、ポリアミド(a)の重量の約10～約45パーセントである量で存在しており；ホウ酸亜鉛(c)は、難燃剤(b)の重量の約0.5～約5パーセントである量で存在している、難燃性ポリアミド樹脂組成物が開示および請求される。

30

【発明を実施するための形態】

【0014】

本明細書で使用される「ポリマー」という用語には概して、ホモポリマー、コポリマー(例えば、ブロック、グラフト、ランダムおよび交互コポリマーなど)、ターポリマーなどならびにそれらのブレンドおよび変性が含まれるが、これらに限定されない。さらに、別に特に限定されない限り、「ポリマー」という用語には、その材料の可能な幾何学的配置すべてが含まれるものとする。

【0015】

本発明は、非ハロゲン化難燃剤を、半結晶性ポリアミドと非晶質脂肪族ポリアミドのブレンド中に非円形断面を有する無機強化剤および/または充填剤とともに含ませることによって、ポリアミド組成物の特性(例えば、機械的性能、高い流動性、および低い反りなど)の許容される均衡の保持に対処し、同時に溶融処理装置に対する腐食作用低下とともに優れた難燃性を達成する。

40

【0016】

半結晶性ポリアミドには、脂肪族または半芳香族の半結晶性ポリアミドが含まれる。

【0017】

半結晶性脂肪族ポリアミドは、脂肪族および/または脂環式モノマー、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、またはそれらの誘導体など、脂肪族 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ アルキレンジアミン、脂環式ジアミン、ラクタム、およびアミノ酸の1種または複数から誘導され得る。好ましいジアミンには、ビス(p-アミノシクロヘキシル)メタ

50

ン；ヘキサメチレンジアミン；2-メチルペンタメチレンジアミン；2-メチルオクタメチレンジアミン；トリメチルヘキサメチレンジアミン；1,8-ジアミノオクタン；1,9-ジアミノノナン；1,10-ジアミノデカン；1,12-ジアミノドデカン；およびm-キシリレンジアミンが含まれる。好ましいラクタムまたはアミノ酸には、11-アミノドデカン酸、カプロラクタム、およびラウロラクタムが含まれる。

【0018】

好ましい半結晶性脂肪族ポリアミドは、ポリアミド6；ポリアミド6,6；ポリアミド4,6；ポリアミド6,10；ポリアミド6,12；ポリアミド11；ポリアミド12；ポリアミド9,10；ポリアミド9,12；ポリアミド9,13；ポリアミド9,14；ポリアミド9,15；ポリアミド6,16；ポリアミド9,36；ポリアミド10,10；ポリアミド10,12；ポリアミド10,13；ポリアミド10,14；ポリアミド12,10；ポリアミド12,12；ポリアミド12,13；ポリアミド12,14；ポリアミド6,14；ポリアミド6,13；ポリアミド6,15；ポリアミド6,16；およびポリアミド6,13からなる群から選択される。

10

【0019】

半芳香族半結晶性ポリアミドは、芳香族基を含むモノマーから誘導される、1種または複数のホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、またはより多元のポリマーである。芳香族基を含むモノマーの例は、テレフタル酸およびその誘導体である。本発明に用いられる芳香族ポリアミドを製造するために用いられるモノマーの約5～約75モルパーセントが、芳香族基を含むことが好ましく、約10～約55モルパーセントのモノマーが芳香族基を含むことがさらにより好ましい。

20

【0020】

好ましい半結晶性半芳香族ポリアミドは、ポリ(m-キシリレンジアジバミド)(ポリアミドMXD,6)、ポリ(ドデカメチレンテレフタルアミド)(ポリアミド12,T)、ポリ(デカメチレンテレフタルアミド)(ポリアミド10,T)、ポリ(ノナメチレンテレフタルアミド)(ポリアミド9,T)、ヘキサメチレンジアジバミド/ヘキサメチレンテレフタルアミドコポリアミド(ポリアミド6,T/6,6)、ヘキサメチレンテレフタルアミド/2-メチルペンタメチレンテレフタルアミドコポリアミド(ポリアミド6,T/D,T)；ヘキサメチレンジアジバミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミドコポリアミド(ポリアミド6,6/6,T/6,I)；ポリ(カプロラクタムヘキサメチレンテレフタルアミド)(ポリアミド6/6,T)；などからなる群から選択される。

30

【0021】

本発明では、半結晶性半芳香族ポリアミドが、寸法安定性および難燃性の点で好ましい。

【0022】

芳香族基を含むモノマーから誘導される半結晶性半芳香族ポリアミドは、ポリアミド組成物における特性(例えば、機械的性能、高い流動性、および低い反りなど)の均衡、ならびに溶融処理装置に対する腐食作用低下とともに優れた難燃性を必要とする電気製品での使用に特に有利である。

40

【0023】

半結晶性ポリアミドは、存在する半結晶性および非晶質ポリアミドの全量に基づいて、約40～約85(好ましくは約40～約60)重量パーセントで存在する。

【0024】

非晶質ポリアミドは、当技術分野で周知である。それらは、イソフタル酸基および/またはジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン基を含むモノマーから誘導される、1種または複数のホモポリマー、コポリマー、ターポリマー、またはより多元のポリマーである。

【0025】

好ましい非晶質ポリアミドでは、ポリアミドは、カルボン酸成分および脂肪族ジアミン

50

成分から誘導される繰り返し単位を有するポリマーまたはコポリマーからなる。カルボン酸成分は、イソフタル酸、またはイソフタル酸と1種もしくは複数の他のカルボン酸の混合物であり、カルボン酸成分は、カルボン酸成分に基づいて、少なくとも55モルパーセントのイソフタル酸を含む。カルボン酸成分に用いられてもよい他のカルボン酸には、テレフタル酸およびアジピン酸が含まれる。脂肪族ジアミン成分は、ヘキサメチレンジアミン、またはヘキサメチレンジアミンと2-メチルペンタメチレンジアミンおよび/もしくは2-エチルテトラメチレンジアミンとの混合物であり、脂肪族ジアミン成分は、脂肪族ジアミン成分に基づいて、少なくとも40モルパーセントのヘキサメチレンジアミンを含む。

【0026】

好ましい非晶質ポリアミドは、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミド6, T/6, I)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミド6, I)、ポリ(メタキシリレンイソフタルアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミドMXD, I/6, I)、ポリ(メタキシリレンイソフタルアミド/メタキシリレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミドMXD, I/MXD, T/6, I/6, T)、ポリ(メタキシリレンイソフタルアミド/ドデカメチレンイソフタルアミド)(ポリアミドMXD, I/12, I)、ポリ(メタキシリレンイソフタルアミド)(ポリアミドMXD, I)、ポリ(ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド/ドデカンアミド)(ポリアミドMACM, I/12)、ポリ(ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド/ドデカンアミド)(ポリアミドMACM, I/MACM, T/12)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド/ドデカンアミド)(ポリアミド6, I/MACM, I/12)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド)(ポリアミド6, I/6, T/MACM, I/MACM, T)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド/ヘキサメチレンテレフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド/ドデカンアミド)(ポリアミド6, I/6, T/MACM, I/MACM, T/12)、ポリ(ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンイソフタルアミド/ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタンテレフタルアミド/ドデカンアミド)(ポリアミドMACM, I/MACM, 12)およびそれらの混合物からなる群から選択される。

【0027】

これらの中で、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミド6, T/6, I)、および上に列挙した好ましい非晶質ポリマーの2種以上の混合物が好ましい。ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド/ヘキサメチレンイソフタルアミド)(ポリアミド6, T/6, I)が特に好ましい。

【0028】

非晶質ポリアミドは、存在する半結晶性および非晶質のポリアミドの全量に基づいて、約15~約60重量パーセント、より好ましくは約40~約60重量パーセントで存在する。

【0029】

難燃剤(b)は任意選択により、メラミンの縮合生成物、および/もしくはメラミンとリン酸の反応生成物、および/もしくはメラミンの縮合生成物とリン酸との反応生成物を含み、ならびに/またはそれらの混合物を含む。

【0030】

R₁およびR₂は、同一であるかまたは異なってもよく、好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチルおよび/またはフェニルである。R₃は、好ましくはメチレン、エチレン、n-プロピレン、イ

10

20

30

40

50

ソプロピレン、*n*-ブチレン、*tert*-ブチレン、*n*-ペンチレン、*n*-オクチレン、*n*-ドデシレン、またはフェニレンもしくはナフチレン、またはメチルフェニレン、エチルフェニレン、*tert*-ブチルフェニレン、メチルナフチレン、エチルナフチレンもしくは*tert*-ブチルナフチレン、またはフェニルメチレン、フェニルエチレン、フェニルプロピレンもしくはフェニルブチレンである。Mは、好ましくはアルミニウムイオンまたは亜鉛イオンである。

【0031】

本発明で有用であり、かつ上記の発明の要約および本明細書で他に詳述されるとおりの難燃剤(b)化合物は、これにより本明細書に参照により組み込まれる、米国特許第6,255,371号明細書に開示されている。

10

【0032】

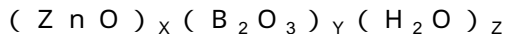
好ましいホスフィネートは、アルミニウムメチルエチルホスフィネート、より好ましくはアルミニウムジエチルホスフィネートである。

【0033】

難燃剤(b)は、ポリアミド成分(a)の量の約10~約45重量パーセントである量で組成物中に存在する。(例えば、組成物が40重量パーセントのポリアミド成分(a)を含む場合、それは、約4~約18重量パーセントの難燃剤を含む。)

【0034】

「ホウ酸亜鉛」という用語は、式：



20

(式中、Xは、好ましくは両端値を含む2~4の間であり；Yは、好ましくは両端値を含む1~3の間であり；Zは、好ましくは両端値を含む0~5の間である)

を有する1種または複数の化合物を意味する。ホウ酸亜鉛は、Firebrake(登録商標)の商品名の下でUS Boraxによって販売および供給されている。ホウ酸亜鉛の好ましい形態は、 $(ZnO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_{3.5}$ (Firebrake(登録商標)290)、 $(ZnO)_4(B_2O_3)_1(H_2O)_1$ (Firebrake(登録商標)415)、 $(ZnO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_0$ (Firebrake(登録商標)500)、およびそれらの混合物からなる群から選択される式のものである。

【0035】

ホウ酸亜鉛は、難燃剤(b)の重量の約1~約5、好ましくは約1~約4、より好ましくは約1.2~約3.7、さらにより好ましくは約1.4~約3.6パーセントである量で存在する。存在するホウ酸亜鉛の量を決定する目的にとって、ホウ酸亜鉛が水和物である(すなわち、Zがゼロでない)場合、ホウ酸亜鉛の対応する無水形態の重量が用いられ、したがって、ホウ酸亜鉛化合物中に存在するZnOおよび B_2O_3 の量だけが、計算に用いられるホウ酸亜鉛重量に寄与すると考えられる。組成物中で用いられるホウ酸亜鉛の量と関連して本明細書で使用される場合、「ホウ酸亜鉛」という用語は、問題の化合物の無水形態を指す。

30

【0036】

本組成物は、非円形断面を有するガラス繊維を含む。非円形断面を有するガラス繊維は、繊維の長手方向に垂直に位置し、かつ断面において最長の直線距離に対応する長軸を有するガラス繊維を指す。非円形断面は、長軸に垂直な方向で断面において最長の直線距離に対応する短軸を有する。繊維の非円形断面は、蘭型(図8)形状；長方形形状；楕円形状；半楕円形状；ほぼ三角形形状；多角形状；および長楕円形状を含む、様々な形状を有し得る。当業者によって理解されるように、断面は、他の形状を有していてもよい。長軸の長さ対短軸の長さの比は、好ましくは約1.5:1~約6:1の間である。この比は、より好ましくは約2:1~5:1の間、さらにより好ましくは約3:1~約4:1の間である。非円形断面を有する好適なガラス繊維は、欧州特許第0190001号明細書および欧州特許第0196194号明細書に開示されている。ガラス繊維は、長ガラス繊維、チョップドストランド、ミル処理した(milled)短ガラス繊維の形態、または当業者に知られている他の好適な形態であることができる。

40

50

【 0 0 3 7 】

本発明で用いられる非円形断面を有するガラス繊維は、本組成物の全重量に基づいて、約 20 ~ 約 60 重量パーセント、好ましくは約 35 ~ 約 60 重量パーセント、より好ましくは約 40 ~ 約 55 重量パーセントで存在する。

【 0 0 3 8 】

熱可塑性組成物は、非円形断面を有するガラス繊維以外の充填剤を含み得る。充填剤の例には、非円形断面を有するガラス繊維、ガラスフレーク、カオリン、クレー、タルク、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、シリカ、炭素繊維、チタン酸カリウムなどの 1 種または複数が含まれる。用いられる場合、充填剤は、本組成物の全重量に基づいて、約 5 ~ 約 40 重量パーセント、より好ましくは約 5 ~ 約 25 重量パーセント、より好ましくは約 5 ~ 約 20 重量パーセントで存在する。

10

【 0 0 3 9 】

本組成物は、1 種または複数の追加の難燃性共力剤を任意選択によりさらに含み得る。例には、シリコーン、金属酸化物（シリカ、ベーマイト、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅および酸化タングステンなど）、金属粉（アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、スズ、アンチモン、ニッケル、銅およびタングステンなど）および金属塩（メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、および炭酸バリウムなど）が含まれる。好ましい共力剤は、ベーマイト（水酸化酸化アルミニウム $[AlO(OH)]$ ）および / または酸化アルミニウムである。用いられる場合、1 種または複数の共力剤は、共力剤および難燃剤の全重量に基づいて、約 10 ~ 約 20 重量パーセントで存在する。

20

【 0 0 4 0 】

本組成物は、追加の添加剤、例えば、他のポリマー、衝撃改質剤、紫外線安定剤、熱安定剤、酸化防止剤、処理助剤、潤滑剤、および / または着色剤（染料、顔料、カーボンブラックなどを含む）を任意選択により含み得る。

【 0 0 4 1 】

本組成物は、任意の知られた方法を使用して、成分を溶融ブレンドすることによって製造される。成分材料は、一軸または二軸押出機、ブレンダー、ニーダー、バンバリーミキサーなどの溶融混合機を用いて、均一に混合し、樹脂組成物を得ることができる。または、材料の一部を溶融混合機で混合し、次いで、材料の残りを添加し、均一になるまでさらに溶融混合することができる。

30

【 0 0 4 2 】

本発明の組成物は、射出成形、ブロー成形、押出し、または熱成形などの任意の知られた溶融処理手段を用いて、物品に成形してもよい。射出成形を用いて成形した物品が、最も好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明の組成物から成形され得る物品の例は、OA 機器、例えば、ノートブック型パーソナルコンピュータまたはワードプロセッサなどによって代表される電気製品である。

40

【 0 0 4 4 】

本発明は、調製および試験技術ならびに使用した材料の説明とともに本発明の以下の実施例を参照すると、より良く理解されるであろう。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

混合

表 1 に示したポリマー組成物を、40 mm ZSK 二軸押出機中で混合することによって調製した。繊維を下流のパレル中に側面供給した以外は、成分すべてを一緒にブレンドし、押出機の後部に加えた。パレル温度を約 320 ~ 330 に設定した。押出機を出た後、ブレンド組成物を冷却し、ペレットに切断した。ペレットを 0.2 重量パーセントのモ

50

ンタン酸カルシウムで表面被覆した。

【0046】

試験方法

旋回流は、射出成形機（SE30D、Sumitomo Co., Ltd. 製）を用いて、射出圧80MPa、射出速度150mm/秒、ならびに熔融温度325 および成形温度130 で厚さ0.3mmで、熱可塑性組成物の射出成形によって測定した。

【0047】

引張強度および伸びは、ISO 527-1/2 標準法を用いて測定した。曲げ強度および弾性率は、ISO 178-1/2 標準法を用いて測定した。ノッチ付きシャルピー衝撃は、ISO 179/1eA 標準法を用いて測定した。試料は、熔融温度325 および成形温度90 または130 で、成形時乾燥状態（dry-as-molded）（DAM）であった。試料は、熔融温度325 および成形温度90～150 で、射出成形機で成形したISO 4mmバーである。

10

【0048】

反りは、成形時乾燥状態（DAM）であったディスク（150mm直径および1.0mm厚さ）で測定した。平らな石製テーブル上に置いたディスクの円周上に等しく印を付けた8点の座標を、ミットヨ（Mitsutoyo）製FJ704三次元座標測定機（Coordinate Measuring Machine）で測定した。仮想の平らなディスク面をそれらの8つの座標から計算し、ディスクの反りの大きさを、実際の最高点および実際の最低点と、仮想の平面との間の距離で表すことができる。

20

【0049】

UL-94 燃焼性試験は、0.8mm厚さのバーを用いて測定した。バーは、相対湿度50%において23 で48時間、および空気オープン中70 で168時間調整した。

【0050】

硬度は、JIS K5600-5-4 標準法を用いて、ディスク（150mm直径および1.0mm厚さ）で測定した。ディスクは、熔融温度325 および成形温度130 で成形時乾燥状態（DAM）であった。

【0051】

光沢は、入射角60 で光沢計VG-2000（日本電色工業株式会社）によって、ディスク（150mm直径および1.0mm厚さ）上で測定した。このディスクは、熔融温度325 および成形温度130 で成形時乾燥（DAM）状態であった。

30

【0052】

各組成が成形装置に対して有する腐食作用は、25mmスクリューを備えた東芝製EC40成形機によって各試料を24時間連続で実験することによって試験した。各試料は、0.1重量パーセント未満の水分レベルに予め乾燥させた。成形機における保持時間は8分であり、熔融温度は325～330 であり、成形温度は90 であった。スクリューヘッドは、CPM9V鋼でできたチェックリングを備えていた。リングの外径は、成形実験前に測定した。各成形実験後に、スクリューを分解し、チェックリング表面からポリマー残渣をすべて除去し、リングの外径を再度測定した。直径の差を表1に報告する。チェックリングの外観も、目視で検査し、観察された腐食は表1に示す。

40

【0053】

材料

ポリアミド6, T/6, 6は、E. I. du Pont de Nemoursから入手できるHTN502HF NC010を指す。

【0054】

ポリアミド6, T/6Iは、E. I. du Pont de Nemoursから入手できるHTN503 NC010を指す。

【0055】

ポリアミド66は、E. I. du Pont de Nemoursから入手できるFE3218を指す。

50

【0056】

2, 6 - NDAは、BP Amoco Chemical Companyから入手できる2, 6 - ナフタレンジカルボン酸を指す。

【0057】

ベーマイトは、河合石灰工業株式会社から入手できるCelasule BMT - 33を指す。

【0058】

ホウ酸亜鉛は、US Boraxから入手できるFirebrake ZB (式 $(ZnO)_2(B_2O_3)_3(H_2O)_{3.5}$ のホウ酸亜鉛) を指す。無水ホウ酸亜鉛の対応する量は、表1～表3に示す。難燃剤のパーセントとして用いた無水ホウ酸亜鉛の量も表1～3に示す。

10

【0059】

難燃剤は、Clariantから入手できるアルミニウムジエチルフォスフィネート、Exolit (登録商標) OP1230を指す。

【0060】

円形ガラス繊維は、旭ファイバーグラス株式会社から入手できるAsahi FT 756Dを指す。

【0061】

ガラス繊維Aは、日東紡績株式会社から入手できる、楕円非円形断面を有するNittobo CSG 3PA - 820Sを指す。長軸の長さ対短軸の長さの比は、4である。

20

【0062】

ガラス繊維Bは、日東紡績株式会社から入手できる、繭型非円形断面を有するNittobo CSH 3PA - 870Sを指す。長軸の長さ対短軸の長さの比は、2である。

【0063】

着色剤は、Daini Seika Co., Ltd. から入手できるPAM (F) 25420Blackを指す。

【0064】

潤滑剤は、Clariantから入手できるモンタン酸カルシウムであるLicomont CaV102を指す。

【0065】

実施例1～7および比較例C - 1～C - 5

30

表1において、比較例C - 1、ならびに実施例1および実施例2は、非円形断面を有するガラス繊維で強化したポリアミド6, T / 6, 6および6, T / 6, イブレンドが、円形ガラス繊維で強化したポリアミド6, T / 6, 6および6, T / 6, イブレンドよりも低い反りを有したことを示す。

【0066】

表2において、比較例C - 2、比較例C - 3、ならびに実施例1および実施例3は、半結晶性ポリアミドおよび非晶質ポリアミドのブレンドが、半結晶性ポリアミド単独よりも低い反りを有することを示す。

【0067】

表3において、実施例4～実施例10は、ホウ酸亜鉛が0.06%以上の場合、成形24時間後にチェックリングの直径変化がないか、または非常に小さいことを実証した。ホウ酸亜鉛を含まない比較例C - 4の場合、チェックリングの直径変化は、実施例4～実施例10と比較して比較的大きく、チェックリングの表面全体が腐食を示した。

40

【0068】

【表 1】

表 1

実施例	C-1	1	2
ポリアミド 6,T/6,6	27.25	27.25	27
ポリアミド 6,T/6,I	11.7	11.7	11.6
難燃剤	9	9	9
ホウ酸亜鉛	0.2	0.2	0.2
無水ホウ酸亜鉛	0.17	0.17	0.17
難燃剤の重量のパーセントとしての 無水ホウ酸亜鉛	1.9	1.9	1.9
円形ガラス繊維	50		
ガラス繊維 A		50	
ガラス繊維 B			50
2,6-NDA	0.35	0.35	0.35
ベーマイト	1.5	1.5	1.5
着色剤	1	1	1
潤滑剤	0.2	0.2	0.2
特性			
流動長 (mm)	65	101	92
引張強度 (MPa)	181	195	170
引張伸び (%)	1.9	1.6	1.5
曲げ弾性率 (GPa)	14.8	15.8	15.6
曲げ強度 (MPa)	270	280	255
ノッチ付きシャルピー衝撃 (kJ/m ²)	8	12.8	10.7
反り (mm) 成形温度 90 °C		0.10	0.35
反り (mm) 成形温度 130 °C	3.56	1.39	1.23
燃焼性 UL94	V-0		V-0
硬度	3H	4H	3H
光沢	68	74	72

成分量は、組成物の全重量に基づく重量パーセントで示す

【 0 0 6 9 】

【表 2】

表 2

実施例	C-2	3	C-3	1
ポリアミド 6,T/6,6			38.95	27.25
ポリアミド 6,T/6,I		11.8		11.7
ポリアミド 66	39.3	27.5		
難燃剤	9	9	9	9
ホウ酸亜鉛	0.2	0.2	0.2	0.2
無水ホウ酸亜鉛	0.17	0.17	0.17	0.17
難燃剤の重量のパーセントとしての 無水ホウ酸亜鉛	1.9	1.9	1.9	1.9
ガラス繊維 A	50	50	50	50
2,6-NDA	0	0	0.35	0.35
ベーマイト	1.5	1.5	1.5	1.5
着色剤	1	1	1	1
潤滑剤	0.2	0.2	0.2	0.2
特性				
流動長 (mm)		48	102	101
引張強度 (MPa)	190		170	195
引張伸び (%)	1.8		1.4	1.6
曲げ弾性率 (GPa)	16.3		14.9	15.8
曲げ強度 (MPa)	288		256	280
ノッチ付きシャルピー衝撃 (kJ/m ²)	13.2		12.1	12.8
反り (mm) 成形温度 90 °C	1.65	1.59	0.64	0.10
反り (mm) 成形温度 130 °C			2.30	1.39
燃焼性 UL94		V-1		
硬度		3H	3H	4H
光沢		62	68	74

成分量は、組成物の全重量に基づく重量パーセントで示す

【 0 0 7 0 】

【表 3】

表 3

実施例	C-4	4	5	6	7	8	9	10
ポリアミド 6,T/6,6	26.4	26.34	26.28	27.00	27.25	16.04	16.00	16.00
ポリアミド 6,T/6,I	11.4	11.4	11.4	11.6	11.7	21.7	21.72	21.68
難燃剤	9	9	9	9	9	9	9	9
ホウ酸亜鉛 (0.6~3.3、0.5~5 重量%)		0.06	0.12	0.2	0.3	0.06	0.08	0.12
無水ホウ酸亜鉛		0.05	0.10	0.17	0.26	0.05	0.07	0.10
難燃剤の重量のパーセントとしての 無水ホウ酸亜鉛		0.6	1.1	1.9	2.9	0.6	0.8	1.1
ガラス繊維 A	50	50	50	50	50	50	50	50
2,6-NDA	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
ベーマイト	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
着色剤	1	1	1	1	1	1	1	1
潤滑剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
特性								
流動長 (mm)			112	126				
引張強度 (MPa)			188	188				
引張伸び (%)			1.5	1.6				
曲げ弾性率 (GPa)			16.8	15.7				
曲げ強度 (MPa)			278	266				
ノッチ付きシャルピー衝撃 (kJ/m ²)			12.3	14.5				
反り (mm) 成形温度 90 °C			0.09	0.08				
反り (mm) 成形温度 130 °C				1.16				
燃焼性 UL94			V-0	V-0				
硬度			3H	3H				
光沢				76				
24 時間試験後のチェックリングの 直径変化 (mm)	-0.094	0	0	-0.001	-0.002	0	0	0
チェックリングの表面外観	腐食	良好	良好	腐食	腐食	良好	腐食	腐食

成分量は、組成物の全重量に基づく重量パーセントで示す

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/029015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08K5/00 C08K5/5313
ADD.

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.
Y	DATABASE WPI Week 199843 Thomson Scientific, London, GB; AN 1998-501824 XP002591753 & JP 10 219105 A (UNITIKA LTD) 18 August 1998 (1998-08-18) * abstract	1-9
Y	EP 1 500 676 A2 (CLARIANT GMBH [DE]) 26 January 2005 (2005-01-26) paragraph [0009] - paragraph [0017] paragraph [0034] - paragraph [0039]	1-9
A	WO 2005/033192 A1 (DU PONT [US]; MARVINS MARVIN MICHAEL [US]; SAGA YUJI [JP]) 14 April 2005 (2005-04-14) page 4, line 16 - page 9, line 4	1-9

☐ 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
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2010

Date of mailing of the international search report

26/07/2010

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

Stinchcombe, John

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/029015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10219105	A	18-08-1998	NONE
EP 1500676	A2	26-01-2005	DE 10331889 A1 17-02-2005 JP 2005036231 A 10-02-2005 US 2005014874 A1 20-01-2005
WO 2005033192	A1	14-04-2005	CA 2539773 A1 14-04-2005 CN 1860168 A 08-11-2006 EP 1668074 A1 14-06-2006 JP 2007507595 T 29-03-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J002 CL01W CL03W CL03X CL05W DL008 EW136 EY017 FA048 FD018 FD136
FD137 GQ00