

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4040466号  
(P4040466)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>CO8L 101/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 101/00	
<b>B23K 26/32</b>	<b>(2006.01)</b>	B23K 26/32	
<b>B29C 65/16</b>	<b>(2006.01)</b>	B29C 65/16	
<b>CO8J 7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 7/00	302
<b>CO8K 5/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J 7/00	CFD

請求項の数 11 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-559486 (P2002-559486)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成13年11月13日(2001.11.13)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2004-521972 (P2004-521972A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成16年7月22日(2004.7.22)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/048325		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02002/059191		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成14年8月1日(2002.8.1)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成16年11月15日(2004.11.15)		7
(31) 優先権主張番号	60/247, 948	(73) 特許権者	000103895
(32) 優先日	平成12年11月13日(2000.11.13)		オリエント化学工業株式会社
(33) 優先権主張国	米国 (US)		大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号
		(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】 アントラキノンおよびモノアゾ染料を含有するレーザー溶接用樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

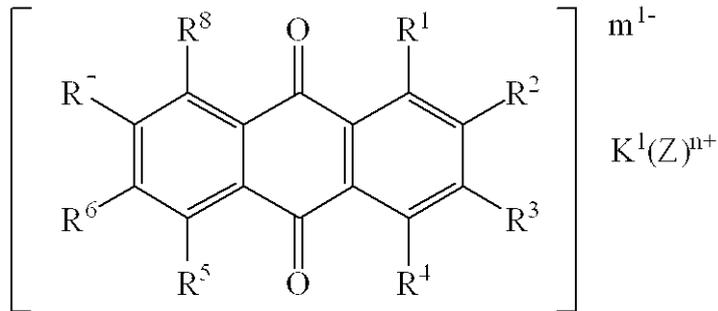
【請求項1】

1) 熱可塑性樹脂と、  
 2) アントラキノン染料のアミン塩およびモノアゾ錯体染料を含有する、800nm~1200nmの波長を有するレーザー光を透過する黒色着色剤と、  
 を含むことを特徴とするレーザー溶接用の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

1) 熱可塑性樹脂と、  
 2) a) 式 [ I ] または式 [ II ] のアントラキノン染料のアミン塩、および  
 b) 式 [ III ] のモノアゾ錯体染料  
 の混合物を含有する、800nm~1200nmの波長を有するレーザー光を透過する黒色着色剤と、  
 を含むレーザー溶接用の熱可塑性樹脂組成物であって、  
 式 [ I ] は、

## 【化 1】



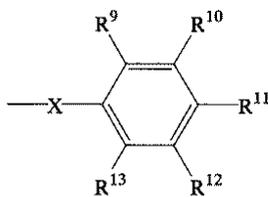
10

(式中、同一または異なってもよい  $R^1 \sim R^8$  は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル - N - アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、シクロヘキシルアミド、スルホン酸基、式 [ I - a ]、または - Y - W からなる群より独立して選択され、かつ  $R^1 \sim R^8$  の少なくとも 1 つは、式 [ I - a ] で示され、Y は、S、O、または NH であり；W は、非置換または置換アルキル基、アルケニル基、および非置換または置換アリール基から選択され；(Z)<sup>n+</sup> は、有機アミン化合物または塩基性染料から誘導されたカチオンを表し；n は 1 または 2 であり、 $m^1$  は 1 ~ 4 の整数であり、 $K^1$  は、 $m^1 / n$  の比である) であり、

式 [ I - a ] は、

20

## 【化 2】

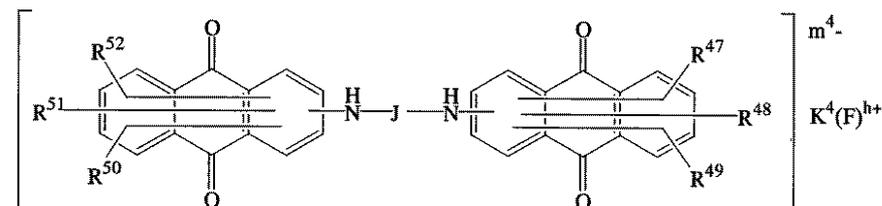


(式中、X は、O または NH であり、同一または異なってもよい  $R^9 \sim R^{13}$  は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、N - アルキルアミド、N - アリールアミド、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル - N - アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、またはスルホン酸基からなる群より独立して選択され； $R^1 \sim R^8$  および  $R^9 \sim R^{13}$  の少なくとも 1 つは、スルホン酸基である) であり、

30

式 [ I I ] は、

## 【化 3】



40

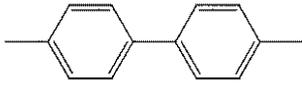
(式中、同一または異なってもよい  $R^{47} \sim R^{52}$  は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、N - アルキルアミド、N - アリールアミド、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル - N - アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、またはスルホン酸基からなる群より独立して選択され；および  $R^{47} \sim R^{52}$  の少なくとも 1 つはスルホン酸基であり、式 [ I I ] 中の式 J は、式 [ I I - a ] または式 [ I I - b ] から選択され、2 つのアントラキノンと結合させる) であり、

50

あり、

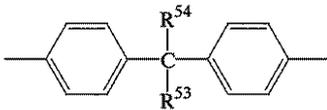
【化 4】

式 [II-a]:



または

式 [II-b]:

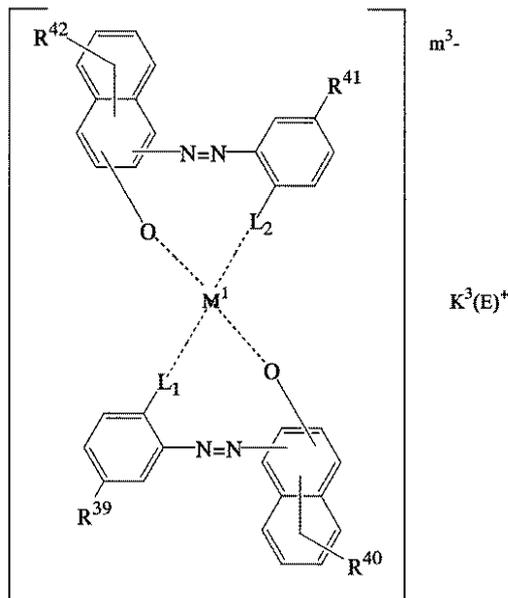


(式中、同一または異なってもよい  $R^{53} \sim R^{54}$  は、アルキル (炭素原子 1 ~ 8 個を有する) または水素からなる群より独立して選択され、および  $(F)^{h+}$  は、アンモニウムイオンまたは有機アミン化合物もしくは塩基性染料から誘導されたカチオンを表し、 $h$  は 1 または 2 であり、 $m^4$  は 1 ~ 4 の整数であり、 $K^4$  は  $m^4 / h$  の比である) であり、

式 [III] は、

【化 5】

式 [III]:



(式中、同一または異なってもよい  $R^{39}$ 、 $R^{41}$  は、 $Cl$ 、 $SO_2(-R^{44})(-R^{45})$ 、または  $SO_2R^{43}$  であり、同一または異なってもよい  $R^{44}$  および  $R^{45}$  は独立して、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C4$  アルキルであり、 $R^{43}$  は、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C4$  アルキルであり、同一または異なってもよい  $R^{40}$  および  $R^{42}$  は、水素、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C18$  アルキル基、直鎖もしくは分枝鎖  $C2 \sim C18$  アルケニル基、スルホンアミド基、カルボキシル基、メシル基、ヒドロキシル基、 $C1 \sim C18$  アルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子または  $-CONH-R^{46}$  であり； $R^{46}$  は、非置換もしくは置換の直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C18$  アルキル、または非置換もしくは置換  $C6 \sim C18$  アリール基から選択される官能基であり； $L_1$  および  $L_2$  は独

10

20

30

40

50

立して、OまたはCOOであり；(E)<sup>+</sup>はH<sup>+</sup>、アルカリ金属のカチオン、アンモニウムイオン、脂肪族第一級、第二級および第三級アミンを含む有機アミンのカチオン、および第四級アンモニウムイオンであり；K<sup>3</sup>は整数であり、m<sup>3</sup>は0、1または2であり、M<sup>1</sup>は2～4のイオン価を有する金属である)であることを特徴とするレーザー溶接用の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

前記レーザー透過黒色着色剤が、式[I-a]のR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>およびR<sup>13</sup>のうちの少なくとも1つがスルホン酸基である式[I]のアントラキノン染料のアミン塩を含有することを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】

式[I]または式[II]のアントラキノン染料の前記アミン塩の量と、前記式[III]のモノアゾ錯体染料の量との比が、5:1～1:1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5】

前記熱可塑性樹脂が、ポリアミドまたはポリエステル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6】

補強剤をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項7】

請求項1に記載の組成物から形成されることを特徴とするレーザービーム溶接用の透明物品。

【請求項8】

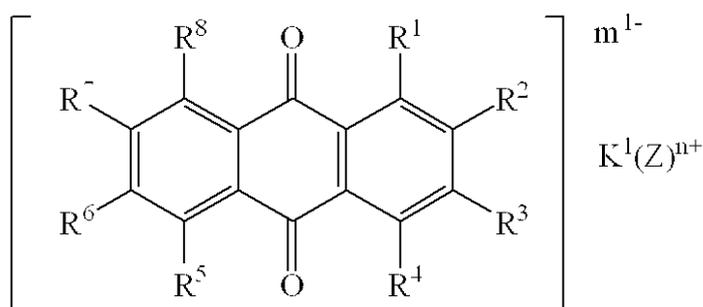
請求項7に記載の前記透明物品とレーザービーム用の不透明物品を、前記レーザービームを用いてレーザー溶接することによって形成されることを特徴とする物品。

【請求項9】

a)式[I]または式[II]のアントラキノン染料のアミン塩と、  
b)式[III]によって表されるモノアゾ錯体染料と、  
の混合物を含み、レーザー溶接に適用され、レーザー溶接用途で用いられる熱可塑性樹脂と混合するのに適切な黒色着色剤であって、

式[I]は、

【化6】



(式中、同一または異なってもよいR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル-N-アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、シクロヘキシルアミド、スルホン酸基、式[I-a]、または-Y-Wからなる群より独立して選択され、かつR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>の少なくとも1つは、式[I-a]で示され；Yは、S、O、またはNHであり；およびWは、非置換または置換アルキル基、アルケニル基、および非置換または置換アリール基から選択され；(Z)<sup>n+</sup>は、有機アミン化合物または塩基性染料から誘導されたカチオンを表し、nは1または2であり、m<sup>1</sup>は1～4の整数であり、K<sup>1</sup>はm<sup>1</sup>/nの比である)であり、および

式[I-a]は、

10

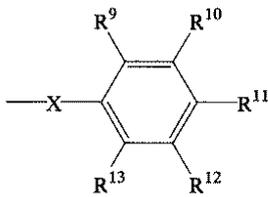
20

30

40

50

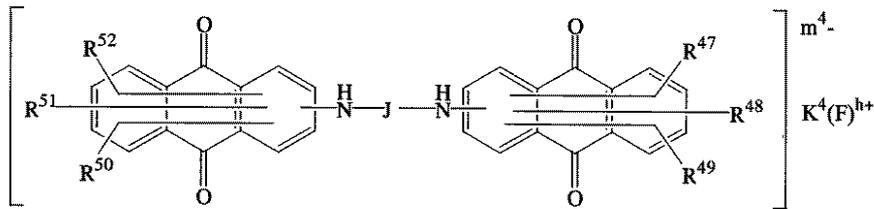
## 【化 7】



(式中、 $X$ は $O$ または $NH$ であり、同一または異なってもよい $R^9 \sim R^{13}$ は、 $H$ 、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、 $N$ -アルキルアミド、 $N$ -アリールアミド、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル- $N$ -アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、またはスルホン酸基からなる群より独立して選択され； $R^1 \sim R^8$ および $R^9 \sim R^{13}$ の少なくとも1つは、スルホン酸基である)であり；

式【II】は、

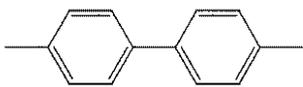
## 【化 8】



(式中、同一または異なってもよい $R^{47} \sim R^{52}$ は、 $H$ 、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、 $N$ -アルキルアミド、 $N$ -アリールアミド、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル- $N$ -アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、またはスルホン酸基からなる群より独立して選択され； $R^{47} \sim R^{52}$ の少なくとも1つはスルホン酸基であり、式【II】中の式 $J$ は、式【II-a】または式【II-b】から選択され、2つのアントラキノンを結合させる)であり、

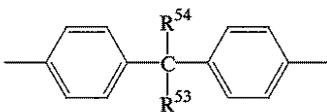
## 【化 9】

式【II-a】:



または

式【II-b】:



(式中、同一または異なってもよい $R^{53} \sim R^{54}$ は、アルキル(炭素原子1~8個を有する)または水素からなる群より独立して選択され、および $(F)^{h+}$ は、アンモニウムイオンまたは有機アミノ化合物もしくは塩基性染料から誘導されたカチオンを表し、 $h$ は1または2であり、 $m^4$ は1~4の整数であり、および $K^4$ は $m^4/h$ の比である)であり、

式【III】は、

10

20

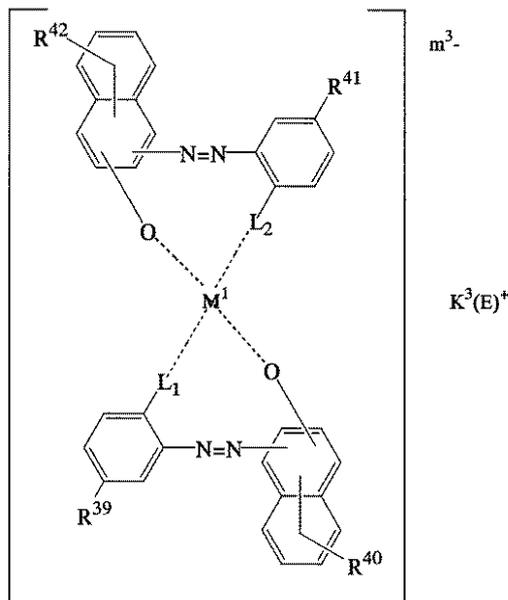
30

40

50

【化10】

式 [III]:



10

20

(式中、同一または異なってもよい  $R^{39}$ 、 $R^{41}$  は、 $Cl$ 、 $SO_2(-R^{44})(-R^{45})$ 、または  $SO_2R^{43}$  であり；同一または異なってもよい  $R^{44}$  および  $R^{45}$  は独立して、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C4$  アルキルであり、 $R^{43}$  は、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C4$  アルキルであり；同一または異なってもよい  $R^{40}$  および  $R^{42}$  は、水素、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C18$  アルキル基、直鎖もしくは分枝鎖  $C2 \sim C18$  アルケニル基、スルホンアミド基、カルボキシル基、メシル基、ヒドロキシル基、 $C1 \sim C18$  アルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子または  $-CONH-R^{46}$  であり； $R^{46}$  は、非置換もしくは置換の直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C18$  アルキル、または非置換もしくは置換  $C6 \sim C18$  アリール基から選択される官能基であり； $L_1$  および  $L_2$  は独立して、 $O$  または  $COO$  であり； $(E)^+$  は、 $H^+$ 、アルカリ金属のカチオン、アンモニウムイオン、脂肪族第一級、第二級および第三級アミンを含む有機アミンのカチオン、および第四級アンモニウムイオンであり； $K^3$  は整数であり； $m^3$  は  $0$ 、 $1$  または  $2$  であり；および  $M^1$  は  $2 \sim 4$  のイオン価を有する金属である) であることを特徴とする黒色着色剤。

30

【請求項10】

前記レーザー透過黒色着色剤が、式 [I - a] の  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および  $R^{13}$  のうちの少なくとも1つがスルホン酸基である式 [I] のアントラキノン染料のアミン塩を含有することを特徴とする請求項9に記載の黒色着色剤。

【請求項11】

式 [I] または式 [II] のアントラキノン染料のアミン塩の量と、式 [III] のモノアゾ錯体染料の量との比が、 $5:1 \sim 1:1$  であることを特徴とする請求項9に記載の黒色着色剤。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は、黒色着色剤を含有し、レーザー溶接に適切な熱可塑性樹脂組成物に関する。より具体的には、本発明は、アントラキノンのアミン塩およびモノアゾ錯体染料の混合物を着色剤として有する、かかる組成物に関する。

【0002】

(発明の背景)

2つの樹脂製物品を互いに接触して位置付け、それらの接合部に焦点を合わせる所定量

50

のレーザービームを透過させ、その接合部分を共に溶融および接合（「レーザー溶接」）させることによって、2つの樹脂製物品（それぞれ不透明および透明）を共に接合することは、当技術分野で公知である。プラスチック部品を接合する従来の方法に対してレーザー溶接から、いくつかの利点が生まれる。例えば、レーザー溶接は、その簡単な操作、省力、生産性の向上、明確な接合部、および生産コストの削減で広く知られている。それは、自動車産業および電気および電子産業における、中空形状を含む成形物品の調製を含む様々な用途で有用である。近年、加工物は、熱可塑性樹脂と、有機染料もしくは顔料を含有する着色剤とのブレンド分野で増大している。かかる着色剤を樹脂に添加することによって、レーザーエネルギーの熱への変換がより良く調節される。レーザービームは、レーザービーム源の近くに位置付けられた透明物品を透過し、前述の透明物品と比較して比較的高い吸収係数を有する不透明物品中に大部分が吸収される。それにおける着色剤の量に慎重に注意を払った結果として、接合部分が溶融され、かつ物品が共に接合される。

10

## 【0003】

例えば、特公昭62-49850号、および特公平05-42336号を参照のこと。レーザー溶接に関連する他の樹脂組成物は、接合域に沿ったレーザービームにより共に接合された透明加工物および不透明加工物を開示している米国特許第5,893,959号に記載されている。両部品は、溶接後でも、それらが実質、視覚的に均質な印象を与えるように、カーボンブラックなどの黒色染料顔料を含有する。

## 【0004】

組成物のレーザー溶接についての他の説明は、米国特許第5,893,959号で見られる。例えば、熱可塑性成分の色は、黒色（カーボンブラックまたはニグロシン）であり得、自動車産業および他の用途で通常かつ広く用いられている。しかしながら、カーボンブラックおよびニグロシンは、産業でどちらも広く使用されているNd:YAGレーザーおよびダイオードレーザーなど、赤外領域（1200nm～800nm）で主波長を有するレーザービームを透過することができない。

20

## 【0005】

驚くべきことに、外観がどちらも黒色の熱可塑性樹脂組成物は、成形物品をレーザー溶接するのに使用することが可能であり、レーザービームに照射される透明部品および不透明部品のどちらにも使用することができていることが現在判明している。自動車用途で必要とされる、優れたかつバランスのとれた耐熱性および機械的性質と共に、レーザービームの近赤外光に対する透過の著しい向上が、アントラキノン酸性染料を反応させることによって形成されるアントラキノン染料のアミン塩の混合物を含有する、黒色染料を特定の重量%で含有させることによって達成される。

30

## 【0006】

これらの成分を用いて、成形性、熱可塑性樹脂中の溶解性、耐ブリード性および耐ブルミング性、ならびにレーザービームの波長に対する透明性および耐薬品性の向上を示す、レーザー溶接のための熱可塑性樹脂組成物を利用することができる。

## 【0007】

（発明の概要）

本発明は、1)熱可塑性樹脂、2)アントラキノン染料のアミン塩およびモノアゾ錯体染料を含有するレーザー透過黒色着色剤を含むレーザー溶接用の熱可塑性組成物に関する。

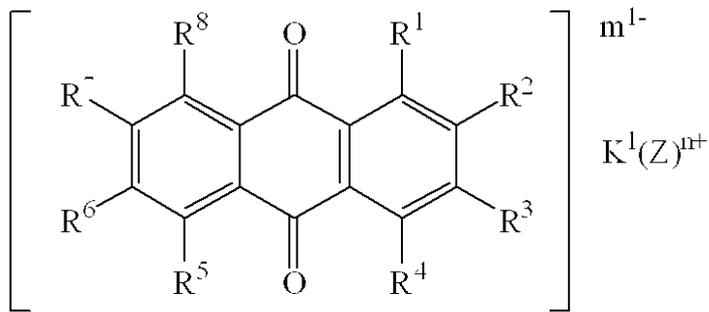
40

## 【0008】

本発明は、熱可塑性樹脂と、(i)式[I]または式[II]のアントラキノン染料のアミン塩および(ii)式[III]のモノアゾ錯体染料の混合物を含有する少なくとも1種類の黒色染料と、を含むレーザー溶接用に改良された熱可塑性樹脂組成物に関する。式[I]は以下の通りである。

## 【0009】

【化11】



10

## 【0010】

式中、同一または異なってもよい  $R^1 \sim R^8$  は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル-N-アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、シクロヘキシルアミド、スルホン酸基、式 [I-a]、または -Y-W からなる群より独立して選択され、かつ  $R^1 \sim R^8$  の少なくとも1つは、式 [I-a] で示され、Y は、S、O、または NH であり；および W は、非置換または置換アルキル基、アルケニル基、および非置換または置換アリール基から選択され；(Z)<sup>n+</sup> は、アンモニウムイオンまたは有機アミン化合物もしくは塩基性染料から誘導されたカチオンを表し；n は、1 または 2 であり、 $m^1$  は、1 ~ 4 の整数であり、および  $K^1$  は、 $m^1/n$  の比である。

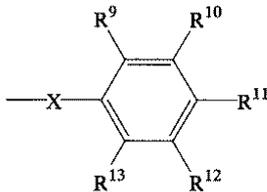
20

## 【0011】

式 [I-a] は、

## 【0012】

## 【化12】



30

## 【0013】

(式中、X は、O または NH であり、同一または異なってもよい  $R^9 \sim R^{13}$  は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、N-アルキルアミド、N-アリールアミド、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル-N-アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、またはスルホン酸基からなる群より独立して選択され； $R^1 \sim R^8$  および  $R^9 \sim R^{13}$  の少なくとも1つは、スルホン酸基である) である。

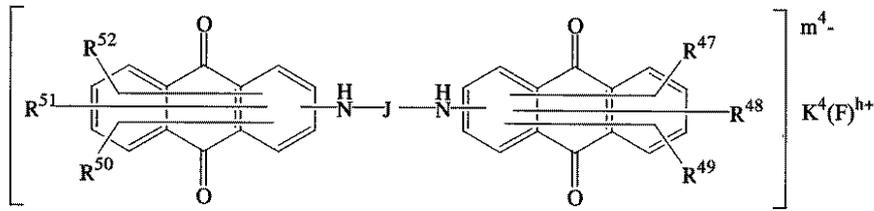
40

## 【0014】

式 [II] は、

## 【0015】

## 【化13】



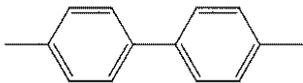
## 【 0 0 1 6 】

(式中、同一または異なってもよい  $R^{47} \sim R^{52}$  は、H、アルキル、アリール、アルケニル、アルコキシ、アミノ、N - アルキルアミド、N - アリールアミド、ヒドロキシ、ハロゲン原子、アシル、アシルオキシ、アシルアミド、アシル - N - アルキルアミド、カルボキシル、アルコキシカルボニル、またはスルホン酸基からなる群より独立して選択され；および  $R^{47} \sim R^{52}$  の少なくとも1つはスルホン酸基であり；式 [ I I ] 中の式 J は、式 [ I I - a ] または式 [ I I - b ] から選択され、2つのアントラキノン<sub>10</sub>を結合させる)である。

## 【 0 0 1 7 】

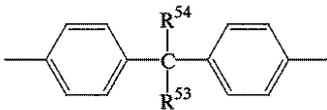
## 【 化 1 4 】

式 [II-a]:



または

式 [II-b]:



## 【 0 0 1 8 】

式中、同一または異なってもよい  $R^{53} \sim R^{54}$  は、アルキル(炭素原子1~8個を有する)または水素からなる群より独立して選択され、および  $(F)^{h+}$  は、アンモニウムイオンまたは有機アミノ化合物もしくは塩基性染料から誘導されたカチオンを表し、hは、1または2であり、 $m^4$  は、1~4の整数であり、 $K^4$  は、 $m^4/h$ の比である。式 [ I I I ] のモノアゾ錯体染料は以下の通りである。

## 【 0 0 1 9 】

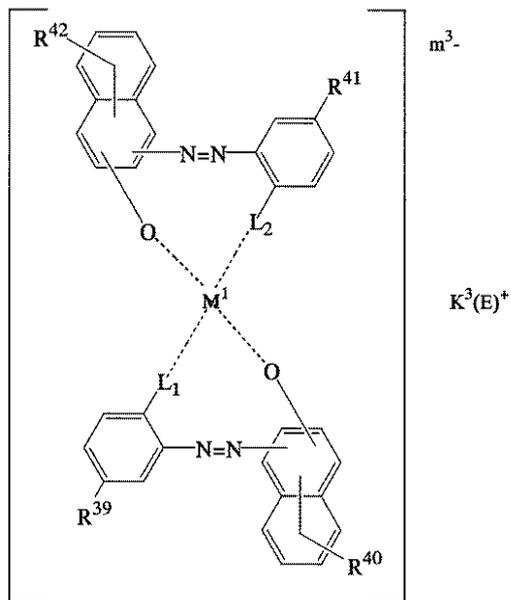
## 【 化 1 5 】

10

20

30

## 式 [III]:



10

## 【 0 0 2 0 】

20

式中、同一または異なってもよい  $R^{39}$  および  $R^{41}$  は、 $Cl$ 、 $SO_2(-R^{44})(-R^{45})$ 、または  $SO_2R^{43}$  であり；同一または異なってもよい  $R^{44}$  および  $R^{45}$  は独立して、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C4$  アルキルであり； $R^{43}$  は、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C4$  アルキルであり；同一または異なってもよい  $R^{40}$  および  $R^{42}$  は、水素、直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C18$  アルキル基、直鎖もしくは分枝鎖  $C2 \sim C18$  アルケニル基、スルホンアミド基、カルボキシル基、メシル基、ヒドロキシル基、 $C1 \sim C18$  アルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ハロゲン原子または  $-CONH-R^{46}$  であり； $R^{46}$  は、非置換もしくは置換の直鎖もしくは分枝鎖  $C1 \sim C18$  アルキル、または非置換もしくは置換  $C6 \sim C18$  アリール基であり； $L_1$  および  $L_2$  は独立して、 $O$  または  $COO$  であり； $(E)^+$  は、 $H^+$ 、アルカリ金属のカチオン、アンモニウムイオン、脂肪族第一級、第二級および第三級アミンからなる群より選択される有機アミンのカチオン、および第四級アンモニウムイオンであり； $K^3$  は、整数であり； $m^3$  は、 $0$ 、 $1$  または  $2$  であり； $M^1$  は、 $2 \sim 4$  のイオン価を有する金属、好ましくは  $Cr$ 、 $Fe$  などの 3 価金属、または  $Cu$  などの 2 価金属である。

30

## 【 0 0 2 1 】

これらの成分を用いることによって、向上した成形性、熱可塑性樹脂中の溶解性、耐ブリード性および耐ブルーミング性、および耐薬品性を有する、レーザー溶接用の熱可塑性樹脂組成物が得られる。式 [I] または式 [II] の上述の染料塩と式 [III] のモノアゾ錯体染料とを所定の重量比で混合することによる、特に  $800\text{nm}$  を超える波長での、レーザービームの波長に対する透明性の向上についても論述されている。特に、その混合物は、式 [III] のモノアゾ錯体染料単独よりも、ダイオードレーザービームの波長での透過率を著しく高める役割を果たす。これらの混合物は、モノアゾ染料単独で観察されるよりも、ダイオードレーザービームの波長ではるかに向上させる。一般的には、熱可塑性樹脂およびモノアゾ錯体染料について考察するために、 $WO01/58997A1$  を参照のこと。したがって、それらは、工業的ダイオードレーザー溶接において関心を集めている。

40

## 【 0 0 2 2 】

本発明において着色剤に含まれる成分の 1 つとして使用されるアントラキノン染料のアミン塩は、青色、紫色、または緑色を示し、本発明で使用される着色剤に含まれるモノアゾ錯体染料は黒色染料である。

50

## 【 0 0 2 3 】

本明細書中の図面を参照すれば、本発明がより良く理解されよう。

## 【 0 0 2 4 】

(発明の詳細な説明)

本発明で用いられる式 [ I ] または式 [ I I ] によって示される所望の構造の上述の染料塩は、一般に公知の方法によって、都合のよいことに、溶媒中でアントラキノン染料を有機アミンと反応させることによって調製される。アントラキノン染料のアミン塩の混合物は、アントラキノン酸性染料、特に有機アミンからのアンモニウム塩と反応する スルホン酸基含有染料 を有機アミンと反応させることによって形成される。

## 【 0 0 2 5 】

染料中の上記アントラキノン染料の製造に使用するのに適切なアミンには、脂肪族アミン、脂環式アミン、アルコキシアルキルアミン、アルコールを有するアミン、ジアミン、グアニジン誘導体のアミン、および芳香族アミンが含まれる。

## 【 0 0 2 6 】

色指数で示され、本発明で有用な塩基性染料には、

C . I . 塩基性赤色染料 : C . I . ベイシックレッド 1、2、3、4、5、6、8、9、10、11、12、13、15、16、17、19、20、26、27、35、36、37、48、49、52、53、54、66、68、

C . I . 塩基性青色染料 : C . I . ベイシックブルー 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、18、20、21、22、23、24、25、26、35、36、37、45、46、47、49、50、55、56、60、62、67、75、77、79、80、81、83、87、88、89、90、94、95、96、97、

C . I . 塩基性紫色染料 : C . I . ベイシックバイオレット 1、2、3、4、5、6、7、8、10、11、12、13、14、15、16、17、20、21、23、24、25、27、40、

C . I . 塩基性緑色染料 : C . I . ベイシックグリーン 1、3、4、6、9、10。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の組成物中に含まれる着色剤として使用される式 [ I ] の染料塩の調製に有用なアントラキノン酸性染料の例は、以下の表 1 - 1 および表 1 - 2 に挙げる。左側の縦欄の説明 ( 「 I - 2」 および 「 I - 13」 など ) は、読者が後に記述する特定の染料塩についての考察を理解する助けとなるだろう。

## 【 0 0 2 8 】

## 【 表 1 】

10

20

30

表1-1

Pro. Ex. No.	R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8	K1(Z) <sub>n</sub> +
I-1	R2=R5=R6=R7=R8=H, R4=OH, R1=R3=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=NO <sub>2</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	ロジンアンモニウム
I-2	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R4=OH, R1=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	H <sub>3</sub> N+(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
I-3	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=I-a, R4=Y-W, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H Y-W: Y=NH, W=CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N+H <sub>3</sub>
I-4	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N+
I-5	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R9=R11=R13=CH <sub>3</sub> , R12=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=H	H <sub>3</sub> N+(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
I-6	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	(N+H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CNH
I-7	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	H <sub>3</sub> N+(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
I-8	R2=R3=R5=R7=R8=H, R1=R4=I-a, R6=Y-W, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H Y-W: Y=S, W=メチルフェニル	H <sub>3</sub> N+(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>
I-9	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , R9=SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	2(H <sub>3</sub> N+(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> )
I-10	R2=R5=R6=R7=R8=H, R3=SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R4=NH <sub>2</sub> , R1=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )COCH <sub>3</sub> , R9=R10=R12=R13=H	N-トリメチル-N-ベンジル アンモニウム
I-11	R2=R5=R7=R8=H, R3=R6=SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R4=NH <sub>2</sub> , R1=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=NHCOCH <sub>3</sub> , R9=R10=R12=R13=H	2(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N+
I-12	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R9=R11=R13=CH <sub>3</sub> , R12=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=H	ジフェニルグアニジン アンモニウム
I-13	R2=R3=R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	ビス(p-メチルフェニル) グアニジンアンモニウム
I-14	R2=R3=R4=R5=R6=R7=H, R1=R8=I-a, 式[I-a]: X=NH, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N+H <sub>3</sub>
I-15	R5=R6=R7=R8=H, R1=R4=NH <sub>2</sub> , R2=R3=I-a, 式[I-a]: X=O, R11=CH <sub>3</sub> , R9=SO <sub>3</sub> H または SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , R10=R12=R13=H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N+

10

20

30

Pro. Ex. No.= 生成物の例番号

【 0 0 2 9 】

【 表 2 】

表1-2

Pro. Ex. No.	$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$	$K^1(Z)^{n+}$
I-16	$R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^1=R^4=NH_2, R^2=R^3=I-a,$ 式[I-a]: $X=O, R^{11}=SO_3H$ または $SO_3^-, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$H_3N^+(CH_2)_6NH_2$
I-17	$R^3=R^6=R^7=R^8=H, R^2=CH_3, R^4=NH_2, R^5=SO_3H$ または $SO_3^-, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=CH_3, R^9=SO_3H$ または $SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$C_4H_9N^+H_3$
I-18	$R^3=R^6=R^7=R^8=H, R^2=Br, R^4=NH_2, R^5=SO_3H$ または $SO_3^-, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=CH_3, R^9=SO_3H$ または $SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$H_3N^+(CH_2)_4NH_2$
I-19	$R^2=R^6=R^7=R^8=H, R^3=OC_{12}H_{25}, R^4=NH_2, R^5=SO_3H$ または $SO_3^-, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=SO_3H$ または $SO_3^-, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$C_2H_5OC_3H_6NH_3^+$
I-20	$R^2=R^3=R^6=R^7=H, R^4=R^8=OH, R^1=R^5=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=CH_3, R^9=SO_3H$ または $SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$(C_8H_{17})_4N^+$
I-21	$R^2=R^3=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^1=R^4=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^9=R^{11}=R^{13}=CH_3, R^{12}=SO_3^-, R^{10}=H$	$2(H_3N^+(CH_2)_6NH_2)$
I-22	$R^2=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^3=SO_3^-, R^4=NH_2, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=NHCOCH_3, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$C_4H_9N^+H_3$
I-23	$R^2=R^3=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^1=R^4=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=CH_3, R^9=SO_3H$ または $SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$H_3N^+(CH_2)_6NH_2$
I-24	$R^2=R^3=R^4=R^5=R^6=R^7=H, R^1=R^8=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=CH_3, R^9=SO_3H$ または $SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$C_2H_5OC_3H_6NH_3^+$
I-25	$R^2=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^3=SO_3^-, R^4=NH_2, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=NHCOCH_3, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$H_3N^+(CH_2)_6NH_2$
I-26	$R^2=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^3=SO_3^-, R^4=NH_2, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=N(CH_3)COCH_3, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	シクロヘキシルアンモニウム
I-27	$R^2=R^3=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^1=R^4=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^9=R^{11}=R^{13}=CH_3, R^{12}=SO_3H$ または $SO_3^-, R^{10}=H$	$C_2H_5OC_3H_6N^+H_3$
I-28	$R^2=R^3=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^4=OH, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=CH_3, R^9=SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	$H_3N^+(CH_2)_6NH_2$
I-29	$R^2=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^3=SO_3^-, R^4=NH_2, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=N(CH_3)COCH_3, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	N-トリメチル-N-ベンジル アンモニウム
I-30	$R^3=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^1=R^4=OH, R^2=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^9=CH_3, R^{11}=SO_3^-, R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	N-トリブチル-N-ベンジル アンモニウム
I-31	$R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^1=R^4=NH_2, R^3=SO_3^-, R^2=I-a,$ 式[I-a]: $X=O, R^9=R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$	$C_4H_9N^+H_3$
I-32	$R^3=R^6=R^7=R^8=H, R^4=NH_2, R^2=R^5=SO_3H$ または $SO_3^-, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{11}=C_{12}H_{25}, R^9=R^{10}=R^{12}=R^{13}=H$	ベンジル尿素アンモニウム
I-33	$R^2=R^5=R^6=R^7=R^8=H, R^3=SO_3^-, R^4=NH_2, R^1=I-a,$ 式[I-a]: $X=NH, R^{10}=COOC_2H_5, R^9=R^{11}=R^{12}=R^{13}=H$	$H_3N^+(CH_2)_6NH_2$

Pro. Ex. No.= 生成物の例番号

【 0 0 3 0 】

本発明の組成物中で着色剤として使用される式 [ I I ] の染料塩の調製に有用なアント  
ラキノ酸性染料の例を以下の表 2 に示す。

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表2

Pro. Ex. No.	J	R <sup>47</sup>	R <sup>48</sup>	R <sup>49</sup>	R <sup>50</sup>	R <sup>51</sup>	R <sup>52</sup>	K <sup>4</sup> (F) <sup>h+</sup>
II-1	式[II-a]	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	2(H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
II-2	式[II-a]	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H	NH <sub>2</sub>	H	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
II-3	式[II-a]	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH	H	SO <sub>3</sub> H	OH	H	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub>
II-4	式[II-b], R <sup>53</sup> =R <sup>54</sup> =H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	NH <sub>2</sub>	Cl	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub>
II-5	式[II-b], R <sup>53</sup> =R <sup>54</sup> =CH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H	NH <sub>2</sub>	H	ビス(p-メチルフェニル) グアニジンアンモニウム
II-6	式[II-b], R <sup>53</sup> =R <sup>54</sup> =CH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub>
II-7	式[II-b], R <sup>53</sup> =R <sup>54</sup> =H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H	NH <sub>2</sub>	H	ロジンアンモニウム
II-8	式[II-b], R <sup>53</sup> =R <sup>54</sup> =H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>3</sub> H	NH <sub>2</sub>	H	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> NH <sub>2</sub>
II-9	式[II-b], R <sup>53</sup> =H, R <sup>54</sup> =フェニル	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH	OCH <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> H	OH	OCH <sub>3</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
II-10	式[II-b], R <sup>53</sup> =R <sup>54</sup> =H	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	SO <sub>3</sub> H	H	H	N-トリブチル-N-ベンジル アンモニウム

10

20

Pro. Ex. No.= 生成物の例番号

## 【0032】

式[III]によって表される代表的なモノアゾ錯体染料は、それらに関連する数多くの特性を有する。例えば、モノアゾ錯体染料に用いられる適切なカチオンは、H<sup>+</sup>、アルカリ金属のカチオン、アンモニウムイオン、脂肪族第一級、第二級および第三級アミンを含む有機アミンのカチオン、および第四級アンモニウムイオンである。

## 【0033】

上記のモノアゾ錯体染料の調製に用いるのに適切な、かつ染料中で一般的なアミンには、脂肪族アミン、脂環式アミン、アルコキシアルキルアミン、アルコールを有するアミン、ジアミン、グアニジン誘導体のアミン、および芳香族アミンが含まれる。

30

## 【0034】

上記のモノアゾ錯体染料の調製に適切な金属には、2~4のイオン価を有する金属が含まれ、さらに好ましくは、Cr、Feなどの3価金属、またはCuなどの2価金属が含まれる。

## 【0035】

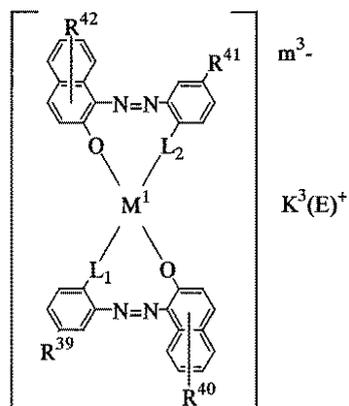
式[III]の金属アゾ錯体染料の例を、以下の表3および4で特定する。これらは、式[III-a]および[III-b]としてそれぞれ分類される。

## 【0036】

## 【化16】

40

式 [III-a]:



10

【 0 0 3 7 】

【 表 4 】

表 3

Pro. Ex. No.	R <sup>39</sup>	R <sup>40</sup>	R <sup>41</sup>	R <sup>42</sup>	M <sup>1</sup>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	m <sup>3</sup>	K <sup>3</sup> (E) <sup>+</sup>
III-1	Cl	H	Cl	H	Cr	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-2	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	Cr	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-3	Cl	H	Cl	H	Cu	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-4	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Cr	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-5	Cl	H	Cl	H	Fe	O	O	1	K <sup>+</sup>
III-6	Cl	ベンゾイルアミド	Cl	ベンゾイルアミド	Fe	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-7	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	Cu	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-9	Cl	NHCOCH <sub>3</sub>	Cl	NHCOCH <sub>3</sub>	Cr	O	O	1	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
III-10	Cl	H	Cl	H	Cr	O	O	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
III-11	Cl	H	Cl	H	Fe	O	O	1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
III-12	Cl	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cr	O	O	1	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
III-13	Cl	H	Cl	H	Cu	COO	COO	1	H <sup>+</sup>
III-14	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	Cr	O	O	1	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
III-15	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cr	O	O	1	H <sup>+</sup>

Pro. Ex. No.= 生成物の例番号

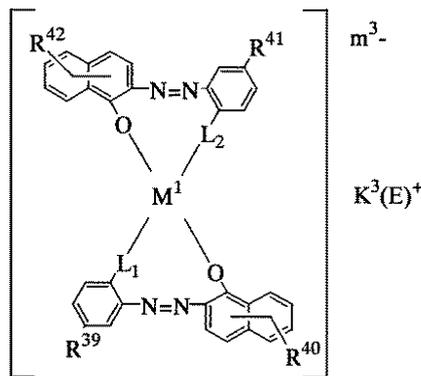
【 0 0 3 8 】

【 化 1 7 】

20

30

式 [III-b]:



10

【 0 0 3 9 】

【 表 5 】

表4

Pro. Ex. No.	R <sup>39</sup>	R <sup>40</sup>	R <sup>41</sup>	R <sup>42</sup>	M <sup>1</sup>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	m <sup>3</sup>	K <sup>3</sup> (E) <sup>+</sup>
III-16	Cl	H	Cl	H	Fe	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-17	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H	Cu	O	O	1	H <sup>+</sup>
III-18	Cl	H	Cl	H	Cr	O	O	1	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
III-19	Cl	H	Cl	H	Cu	O	O	1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
III-20	Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cr	COO	COO	1	H <sup>+</sup>

20

Pro. Ex. No.= 生成物の例番号

【 0 0 4 0 】

式 [ I ] または式 [ I I I ] の染料塩と、式 [ I I I ] の金属アゾ錯体染料との混合物を含有する黒色染料の例は以下の通りである：

30

【 0 0 4 1 】

( 実施例 1 - 黒色染料 )

重量比 1 : 1 の式 [ I - 2 1 ] のアントラキノン染料塩：式 [ I I I - 1 ] のモノアゾ錯体染料。

【 0 0 4 2 】

( 実施例 2 - 黒色染料 )

重量比 3 : 1 の式 [ I - 2 1 ] のアントラキノン染料塩：式 [ I I I - 1 ] のモノアゾ錯体染料。

【 0 0 4 3 】

( 実施例 3 - 黒色染料 )

重量比 2 : 1 の式 [ I - 6 ] のアントラキノン染料塩：式 [ I I I - 1 ] のモノアゾ錯体染料。

40

【 0 0 4 4 】

( 実施例 4 - 黒色染料 )

重量比 2 : 1 の式 [ I - 2 3 ] のアントラキノン染料塩：式 [ I I I - 5 ] のモノアゾ錯体染料。

【 0 0 4 5 】

( 実施例 5 - 黒色染料 )

重量比 3 : 1 の式 [ I I - 8 ] のアントラキノン染料塩：式 [ I I I - 1 ] のモノアゾ

50

錯体染料。

【0046】

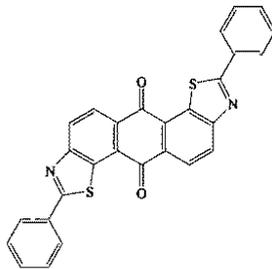
(実施例6 - 黒色染料)

重量比4 : 3 : 1の式[I - 5]のアントラキノン染料塩：式[III - 1]のモノアゾ錯体染料：式[a]のアントラキノン黄色染料。

【0047】

【化18】

式[a]:



10

【0048】

(実施例7 - 黒色染料)

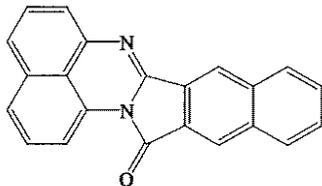
重量比6 : 3 : 1の式[I - 21]のアントラキノン染料塩：式[III - 1]のモノアゾ錯体染料：式[b]のペリノン赤色染料。

20

【0049】

【化19】

式[b]:



30

【0050】

(実施例8 - 黒色染料)

重量比2 : 2 : 1の式[I - 21]のアントラキノン染料塩：式[II - 5]のアントラキノン染料塩：式[III - 14]のモノアゾ錯体染料。

【0051】

本発明の組成物に使用される熱可塑性樹脂には、成形製品の製造に通常使用されるポリアミド、ポリエステル等が含まれる。本発明で用いられるポリアミド樹脂の例として、ジカルボン酸およびジアミンの縮合生成物、アミノカルボン酸の縮合生成物、および環状ラクタムの開環重合生成物が挙げられる。ジカルボン酸の例としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が挙げられる。ジアミンの例としては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、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、ビス(p - アミノシクロヘキシル)メタン、m - キシレンジアミンおよびp - キシレンジアミンが挙げられる。アミノカルボン酸の例としては、11 - アミノドデカノン酸が挙げられる。環状ラクタムの例としては、カプロラクタムおよびラウロラクタムが挙げられる

40

50

。縮合生成物および開環重合生成物の具体例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12などの脂肪族ポリアミド、ポリメタキシレンアジパミド(ナイロンMXD-6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)およびポリノナメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)などの半芳香族ポリアミド、およびこれらのポリマーのコポリマーおよび混合物が挙げられる。コポリマーの例としては、ナイロン6/66、ナイロン66/6I、ナイロン6I/6Tおよびナイロン66/6Tが挙げられる。

#### 【0052】

本発明の実施において、着色剤とブレンドするのに有用な、広範囲の一般ポリエステル成形組成物が当技術分野で公知である。これらには、一般にジカルボン酸とジオールとの縮合生成物であるポリマーが含まれる。ジカルボン酸は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン2酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびジフェニルジカルボン酸からなる群より選択することが可能であり、ジオールは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、およびビスフェノールAからなる群より選択することができる。好ましいポリエステルには、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリプロピレンテレフタレート(3GT)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレン2,6-ナフタレート(PEN)、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート(PCCT)およびそれらのコポリマーおよび混合物が含まれる。そのコポリマーの例として、いくらかのジカルボン酸またはいくらかのジオールを、縮合生成物に添加することができる。ポリエステルポリマーは、3つを超える官能基を有する、トリメシン酸、トリメリト酸、ピロメリト酸、グリセロールおよびペンタエリトリトールなどの少量の成分と共重合することが可能である。

#### 【0053】

本発明の組成物の本質的特質が実質的には変化しないという条件で、ポリカーボネートなど、他の追加ポリマーも示すことができる。

#### 【0054】

組成物がポリアミド樹脂組成物の少なくとも主成分としてポリアミド6を含む場合に、式[I]または式[II]のアントラキノン染料のアミン塩と式[III]のモノアゾ錯体染料との混合物は、0.01~1重量%の量で存在する。

#### 【0055】

式[I]または式[II]のアントラキノン染料のアミン塩の量と、式[III]のモノアゾ錯体染料の量との比は、レーザー溶接に係する異なる特性を必要とする用途に対して特化される。特に、それらの量の好ましい比は5:1~1:1である。それらの量の比が5:1を超える場合(つまり、アントラキノン染料のアミン塩の量が多すぎる場合)、着色樹脂組成物として黒色着色剤を得ることができない。一方、それらの量の比が1:1未満である場合(つまり、モノアゾ錯体染料の量が多すぎる場合)、ダイオードレーザービーム波長(808nm)における透過率が低下する。

#### 【0056】

本発明の組成物は、例えばガラス繊維および炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、カオリン、珪灰石、シリカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムおよびマイカを含む、無機充填剤または補強剤を含有することが可能である。ガラス繊維およびガラスフレークが好ましい。本発明で使用するのに適切なガラス繊維は、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂に対する補強剤として一般に使用されるものである。本発明の樹脂組成物中のガラス繊維の好ましい量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、約5~約120重量部である。それが5重量部未満の場合、ガラス繊維から十分な強化を得ることは難しいと考えられ、それが120重量部を超える場合には、不十分な加工性およびレーザーに対して不十分な透明性を有するだろう。約5~約100重量部で使用するものが好ましく、約15~約85重量部が特に好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 7 】

当業者には理解されるように、樹脂組成物の異なる用途に合わせて作られた多種多様な化合物から選択される1種以上の任意の化合物を、本発明による組成物中に含有させることができる。

## 【 0 0 5 8 】

通常、添加剤化合物には、難燃剤、耐衝撃性改良剤、粘度調整剤、耐熱性向上剤、滑剤、酸化防止剤およびUV-および他の安定剤が含まれる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、その組成物の固有特性を損なわないように、適切な量でかかる添加剤化合物を有することが可能である。

## 【 0 0 5 9 】

本発明において、レーザービームを吸収する不透明物品との溶接を達成するための、レーザービームを透過する透明物品を含む、レーザー溶接に適切な熱可塑性樹脂組成物を提供する。適切な不透明物品およびその組成物は、例えばDE-A-4432081に記述されている。

## 【 0 0 6 0 】

図1は、従来の溶接配置の説明図である。レーザービーム1は、第1物品2を通して、レーザービームを吸収する組合せを含有する第2物品3まで透過し、レーザーエネルギー1を吸収した第2物品3の表面4は溶融し、第1物品2の表面で押されて、それらは共に溶接される。図2に示すように、2つの熱可塑性構成要素は、異なる透過係数および吸収係数を持たなければならず、同じ色を有する2つの物品を溶接するのは難しい。

## 【 0 0 6 1 】

しかしながら、レーザー溶接に関連する従来の組成物に関わる問題は、レーザービーム1が、図1に示すように第1物品2を通して、レーザービームを吸収する組合せを含有する第2物品3まで透過し、レーザーエネルギー1を吸収した第2物品3の表面4が溶融し、第1物品2の表面で押されて、それらが共に溶接される場合、2つの熱可塑性構成要素は、異なる透過係数および吸収係数を持たなければならず、同じ色を有する2つの物品を溶接するのは難しいということである。したがって、本発明の重要な特質は、一方がレーザービームを透過し、他方がそれを吸収する、2つの異なる組成物を使用することによって成形された、レーザー透過部分およびレーザー吸収部分の両方を使用することである。どちらも外観は黒色であり、成形に必要な他の特性を有する。

## 【 0 0 6 2 】

(実施例)

以下の実施例および比較例によって本発明を説明する。

## 【 0 0 6 3 】

(実施例A)

(非強化)ナイロン6 ZYTELペレット(ZYTEL(登録商標)7301の製品名でE I DuPont de Nemours & Co.から市販されている)400gを、真空下にて120で8時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で1時間攪拌しながら、式[I-21]のアントラキノン染料のアミン塩(0.40g)と、以下の式[III-1]によって表されるモノアゾ錯体黒色染料(0.40g)との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K.K.製のK50-Cを用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片(そのサイズは、48mm×86mm×3mm)を形成した。そのシリンダー温度は250に設定された。型温は60であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

## 【 0 0 6 4 】

(実施例B)

(非強化)ナイロン6 ZYTELペレット(ZYTEL(登録商標)7301の製品名でE I DuPont de Nemours & Co.から市販されている)400gを、真空下にて120で8時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー

10

20

30

40

50

中で1時間攪拌しながら、式 [ I - 21 ] のアントラキノン染料のアミン塩 ( 0 . 4 0 g ) と、以下の式 [ I I I - 2 ] のモノアゾ錯体黒色染料 ( 0 . 4 0 g ) との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K . K . 製の K 5 0 - C を用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片 ( そのサイズは、4 8 mm × 8 6 mm × 3 mm ) を形成した。そのシリンダー温度は 2 5 0 に設定された。型温は 6 0 であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

## 【 0 0 6 5 】

( 実施例 C )

( 非強化 ) ナイロン 6 6 Z Y T E L 1 0 1 ペレット ( E I D u P o n t d e N e m o u r s & C o . から市販されている ) 4 0 0 g を、真空下にて 1 2 0 で 8 時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で 1 時間攪拌しながら、式 [ I I - 8 ] のアントラキノン染料のアミン塩 ( 0 . 4 0 g ) と、以下の式 [ I I I - 1 ] によって表されるモノアゾ錯体黒色染料 ( 0 . 4 0 g ) との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K . K . 製の K 5 0 - C を用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片 ( そのサイズは、4 8 mm × 8 6 mm × 3 mm ) を形成した。そのシリンダー温度は 2 9 0 に設定された。型温は 6 0 であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

## 【 0 0 6 6 】

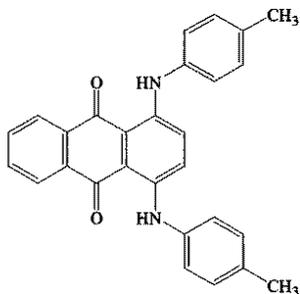
( 比較例 D )

( 非強化 ) ナイロン 6 Z Y T E L ペレット ( Z Y T E L ( 登録商標 ) 7 3 0 1 の製品名で E I D u P o n t d e N e m o u r s & C o . から市販されている ) 4 0 0 g を、真空下にて 1 2 0 で 8 時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で 1 時間攪拌しながら、以下の式 [ c ] のアントラキノン緑色染料 ( 0 . 4 0 g ) と、以下の式 [ I I I - 1 ] のモノアゾ錯体黒色染料 ( 0 . 4 0 g ) との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K . K . 製の K 5 0 - C を用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片 ( そのサイズは、4 8 mm × 8 6 mm × 3 mm ) を形成した。シリンダー温度は 2 5 0 に設定された。型温は 6 0 であった。試験片の黒色の外観が観察された。

## 【 0 0 6 7 】

【 化 2 0 】

式 [ c ]:



## 【 0 0 6 8 】

( 比較例 E )

( 非強化 ) ナイロン 6 Z Y T E L ペレット ( Z Y T E L ( 登録商標 ) 7 3 0 1 の製品名で E I D u P o n t d e N e m o u r s & C o . から市販されている ) 4 0 0 g を、真空下にて 1 2 0 で 8 時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で 1 時間攪拌しながら、以下の式 [ d ] のアントラキノン紫色染料 ( 0 . 4 0 g ) と、モノアゾ錯体黒色染料 ( C . I . アシッドブラック 5 2 ジフェニルグアニジン塩 ) ( 0 . 4 0 g ) との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K . K . 製の K 5 0 - C を用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片 ( そのサイズは、4

10

20

30

40

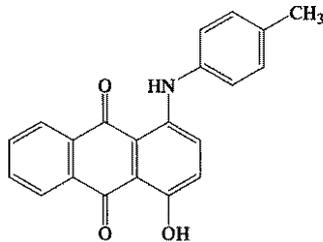
50

8 mm × 8.6 mm × 3 mm) を形成した。そのシリンダー温度は 250 に設定された。型温は 60 であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

【0069】

【化21】

式[d]:



10

【0070】

(試験手順)

(1) 透過特性

紫外線～近赤外線の波長に対して60 球光度計を有するHitachi製のU-3410分光計を用いて、940nm(半導体レーザー)および1064nm(YAGレーザー)それぞれの波長を有するレーザービームで試験プレートの400nm～1200nmの範囲の透過率(T)を測定した。940nmでの透過:1064nmでの透過の比(TA)および940nmでの透過:ナチュラル樹脂の透過の比(TB)を決定し、実施例間で比較し、ならびに1064nmでの透過:ナチュラル樹脂の透過の比(TC)を決定し、実施例間で比較する。

20

(2) 外観および表面光沢

試験プレートの外観を、Macbeth社製の反射濃度計TR-927によって試験プレートの反射濃度(OD)を測定することによって評価した。高いOD値を有する試験プレートが、より良い表面平滑性を有し、かつ光沢性に富むと判断される。

30

(3) 耐光性

以下の条件に従って、各試験プレートをキセノン耐候性試験機(Toyo Seiki K.K.製、製品名:Atlas CI-4000)にかけ、光照射「前」と「後」で色あせおよび変色度Eを、比色計(Juki社製、製品名:JP7000)を用いて決定かつ測定した。

耐光性試験手順の条件

放射照度(W/m <sup>2</sup> )(E)	60
黒色基準温度( )	83
雨試験	N
チャンパー温度( )	55
湿度(%)	50

40

Eが大きい試験片は、変色および色あせが大きいと判断される。

(4) 耐熱性

各試験プレートをオープン内に置き、160 で15日間保持する「前」と「後」での色あせおよび変色度Eを、比色計(Juki社製、製品名:JP7000)を用いて決定かつ測定した。

(5) 耐湿性

各試験プレートを温度調節器内に置き、80 (湿度は95%)で1週間保持する「前」と「後」での色あせおよび変色度Eを、比色計(Juki社製、製品名:JP7000)を用いて決定かつ測定した。

50

## (6) 有機溶媒中での耐溶解性

各試験プレートをエチレングリコール中に浸漬し、気密にし、次いで温度調節器内で40にて48時間保持する「前」と「後」での色あせおよび変色度Eを、比色計(Juki社製、製品名:JP7000)を用いて決定かつ測定した。

## 【0071】

Eが大きい試験片は、変色および色あせが大きいと判断される。

## 【0072】

その結果を以下の表5に示す。

## 【0073】

## 【表6】

表5

		実施例A	実施例B	実施例C	比較例D	比較例E
透過	TA	0.83	0.82	0.77	0.63	0.48
	TB	0.81	0.90	0.74	0.62	0.45
	TC	0.90	1.03	0.89	0.96	0.93
OD		2.55	2.51	2.49	2.52	2.43
耐光性 ΔE		1.16	1.29	-	1.33	1.39
耐熱性 ΔE		0.51	0.60	0.72	0.80	0.75
耐溶解性 ΔE	試験プレート	0.18	0.15	-	0.84	0.68
	溶媒	0.09	0.04	-	1.05	0.83
耐湿性 ΔE		0.14	0.16	0.26	1.22	0.94

## 【0074】

この試験から、実施例A、BおよびCは、赤外領域(800nm~1200nm)における主波長で、ナチュラル樹脂と同様に高い透過率を示すことが実証されている。実施例A、BおよびCでは、耐熱性、耐溶解性および耐湿性が、比較例DおよびEと比較して優れていた。なぜなら、中性アントラキノンを含む比較例DおよびEは、エチレングリコール中で試験片から溶解する特性を有し、高湿度雰囲気において変色する可能性が高いからである。

## 【0075】

実施例F、Gおよび比較例Hにおいて、透過率の影響は、アントラキノン染料のアミン塩とモノアゾ錯体黒色染料との比に対して調べられることを確かめた。

## 【0076】

(実施例F)

(非強化)ナイロン6 ZYTELペレット(EI DuPont de Nemours & Co. から ZYTEL (登録商標) 7301 の製品名で市販されている) 400g を、真空下にて120で8時間を超える時間乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で1時間攪拌しながら、式[I-21]のアントラキノン染料のアミン塩(0.53g)と、以下の式[III-1]によって表されるモノアゾ錯体黒色染料(0.27g)との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K.K. 製のK50-Cを用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片(そのサイズは、48mm×86mm×3mm)を形成した。そのシリンダー温度は250に設定された。型温は60であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

## 【0077】

(実施例G)

(非強化)ナイロン6 ZYTELペレット(EI DuPont de Nemours & Co. から ZYTEL (登録商標) 7301 の製品名で市販されている) 400g を、真空下にて120で8時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で1時間攪拌しながら、式[I-21]のアントラキノン染料のアミン塩(0.60g)と、以下の式[III-1]によって表されるモノアゾ錯体黒色染料(0.20g)との混合物と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K.K. 製のK50-

10

20

30

40

50

Cを用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片（そのサイズは、48mm×86mm×3mm）を形成した。そのシリンダー温度は250 に設定された。型温は60であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

## 【0078】

（比較例H）

（非強化）ナイロン6 ZYTELペレット（E I DuPont de Nemours & Co. から ZYTEL（登録商標）7301の製品名で市販されている）400gを、真空下にて120 で8時間を超える間、乾燥させ、ステンレスタンブルミキサー中で1時間攪拌しながら、以下の式 [ I I I - 1 ] によって表されるモノアゾ錯体黒色染料（0.80g）と混合した。次いで、Kawaguchi Steel K.K.製のK50-Cを用いて、その混合物を射出成形して、射出成形試験片（そのサイズは、48mm×86mm×3mm）を形成した。そのシリンダー温度は250 に設定された。型温は60であった。試験片には色むらなく、良好かつ均一な黒色の外観および表面光沢が観察された。

10

## 【0079】

表6には、実施例F、Gおよび比較例Hの比較を示す。

## 【0080】

## 【表7】

表6

20

		実施例F	実施例G	比較例H
透過	TA	0.85	0.88	0.43
	TB	0.82	0.85	0.42
	TC	0.90	0.90	0.88
OD		2.45	2.45	2.45
耐熱性 ΔE		0.36	0.56	0.25
耐湿性 ΔE		0.26	0.36	0.20

比較例Hは、ダイオードレーザーの波長(800nm~950nm)で低い透過率を示した。したがって、これは良い候補サンプルではない。

30

## 【0081】

（実施例I～実施例M、比較例N、O）

（レーザー溶接試験）

非強化ナイロン6のペレット（E I DuPont de Nemours & Co. から ZYTEL（登録商標）7301の製品名で市販されている）と染料を、表7に示す量でドライブレンドした。シリンダー温度が250 に設定され、型温が60 に設定されたK50-C射出成形機（Kawaguchi Steel K.K社製）で、そのドライブレンドした材料を、図3に示す寸法を有するレーザー溶接用の試験片に成形した。上記試験片の2mm厚部分の透過率を、U-3410分光計（Hitachi社製）で測定し、940nmでの透過率を測定した。

40

## 【0082】

上述の試験片2つを用いて、レーザー溶接を行い、図4に示すように合わせた。各実施例I～Mおよび比較例Nを上部試験片として使用し、比較例Oを下部試験片として使用した。ダイオードレーザー（波長940nm、Rofin-Sinar Laser GmbH製）を出力50Wおよび速度1m/分にて、直径3mmで照射した。溶接した試験片の強度を、50mm/分で引き離すことによって、オートグラフ（島津製作所製）で測定し、その最大負荷を記録した。

## 【0083】

本明細書中の図3には、これらの実施例のレーザー溶接試験で使用される下部試験片1

50

0 が示されている。試験片 10 において、示した寸法によって、ノッチが形成される。上部試験片 9 は、同じ構造および寸法である。図 4 には、上部試験片 9 の下部試験片 10 に対する接合、および溶接を形成するレーザー 11 の（矢印方向への）移動が示されている。

【 0 0 8 4 】

【表 8】

表 7

	実施例 I	実施例 J	実施例 K	実施例 L	実施例 M	比較例 N	比較例 O
ナイロン 6	400g						
アントラキノン染料のアミン塩 [I-21]	0.67g	0.64g	0.6g	0.53g	0.40g	0.80g	
モノアゾ錯体黒色染料 [III-1]	0.13g	0.16g	0.2g	0.27g	0.40g		
NUBIAN COMPLEX BLACK G04							0.80g
外観色	黒色						
940nm (厚さ 2mm)での透過率	68%	67%	66%	65%	63%	71%	0.12%
レーザー溶接強度 (kgf)	162	165	174	166	142	176	-

10

NUBIAN COMPLEX BLACK G04(製品名:Orient Chemical Industries 社の製品):

20

カーボンとニグロシンとの混合物

【図面の簡単な説明】

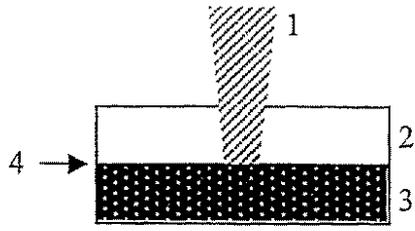
【図 1】 接触し、それにレーザービームが照射されている物品の図である。

【図 2】 図 1 と同一の図であるが、同じ色の物品である。

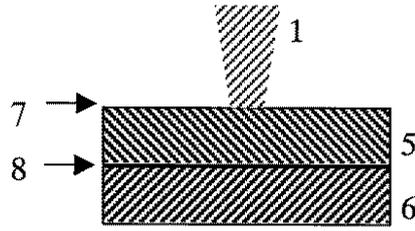
【図 3】 この用途で行われたレーザー溶接試験を図示する。

【図 4】 この用途で行われたレーザー溶接試験を図示する。

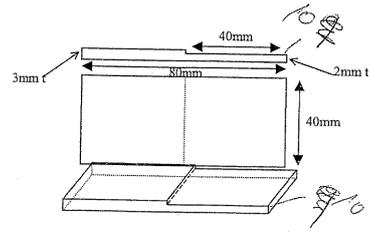
【図1】



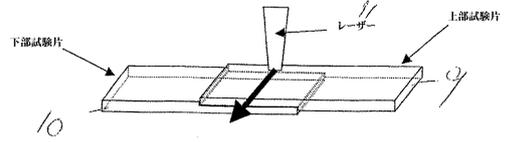
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K 5/23 (2006.01)		C 0 8 J 7/00	C F G
C 0 8 L 67/00 (2006.01)		C 0 8 K 5/08	
C 0 8 L 77/00 (2006.01)		C 0 8 K 5/23	
C 0 9 B 1/34 (2006.01)		C 0 8 L 67/00	
C 0 9 B 57/12 (2006.01)		C 0 8 L 77/00	
C 0 9 B 67/22 (2006.01)		C 0 9 B 1/34	
C 0 9 B 69/04 (2006.01)		C 0 9 B 57/12	
B 2 9 K 67/00 (2006.01)		C 0 9 B 67/22	
B 2 9 K 77/00 (2006.01)		C 0 9 B 69/04	
		B 2 9 K 67:00	
		B 2 9 K 77:00	

- (72)発明者 越田 れい子  
 栃木県宇都宮市宿郷 2 - 4 - 3 2
- (72)発明者 畑瀬 芳輝  
 奈良県橿原市葛本町 6 7 4 - 3 - 8 0 2
- (72)発明者 林 隆一  
 東京都町田市 5 - 1 6 - 3

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 7 1 3 8 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 0 - 3 0 9 6 9 4 ( J P , A )  
 特表 2 0 0 3 - 5 1 7 0 7 5 ( J P , A )  
 米国特許第 0 4 1 0 2 6 3 9 ( U S , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C08L 1/00-101/16  
 C08K 3/00- 13/08  
 B41M 5/00- 5/52