



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I600695 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 01 日

(21) 申請案號：102145042

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 09 日

(51) Int. Cl. :	<b>C08L27/06 (2006.01)</b>	<b>C08F114/06 (2006.01)</b>
	<b>C08K5/12 (2006.01)</b>	<b>C08J3/12 (2006.01)</b>
	<b>B29C33/54 (2006.01)</b>	<b>B32B27/06 (2006.01)</b>
	<b>B32B5/18 (2006.01)</b>	<b>B60K37/00 (2006.01)</b>

(30) 優先權：2012/12/12 日本 2012-270927

(71) 申請人：日本瑞翁股份有限公司 (日本) ZEON CORPORATION (JP)  
日本

(72) 發明人：岩堀孝久 IWAHORI, TAKAHISA (JP)；北川祐也 KITAGAWA, YUYA (JP)

(74) 代理人：丁國隆；黃政誠

(56) 參考文獻：

CN	101889054A	JP	61-235448A
WO	2012/020618A1		

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 28 頁

(54) 名稱

粉體成形用氯乙烯樹脂組成物、氯乙烯樹脂成形體及積層體

VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION FOR POWDER MOLDING, AND MOLDED ARTICLE AND LAMINATE OF VINYL CHLORIDE RESIN

(57) 摘要

本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係含有 100 質量份之(a)平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子、100~200 質量份之(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑。

# 發明摘要

※ 申請案號：102145042

※ 申請日：102/12/09

※IPC 分類：  
C08L 27/06 (2006.01)  
C08F 114/06 (2006.01)  
C08K 5/12 (2006.01)  
C08J 3/12 (2006.01)  
B29C 33/54 (2006.01)  
B32B 27/06 (2006.01)  
B32B 5/18 (2006.01)  
B60K 37/00 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

粉體成形用氯乙烯樹脂組成物、氯乙烯樹脂成形體及積層體

VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION FOR POWDER MOLDING, AND MOLDED ARTICLE AND LAMINATE OF VINYL CHLORIDE RESIN

## 【中文】

本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係含有 100 質量份之 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子、100~200 質量份之 (b) 含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及 / 或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑。

## 【英文】

無。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

粉體成形用氯乙烯樹脂組成物、氯乙烯樹脂成形體及積層體

VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION FOR POWDER MOLDING, AND MOLDED ARTICLE AND LAMINATE OF VINYL CHLORIDE RESIN

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其可提供即使積層發泡聚胺基甲酸酯層亦可具有長期間耐熱老化性之表層材；將上述粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體；及設有上述氯乙烯樹脂成形體與發泡聚胺基甲酸酯成形體之積層體。

## 【先前技術】

【0002】汽車儀表板係具有在由氯乙烯樹脂所構成之表層與基材之間設置有發泡聚胺基甲酸酯層的結構。由氯乙烯樹脂所構成之表層會經時地變色，且其耐熱老化性會降低，但此變色等的原因之一係為伴隨著在發泡聚胺基甲酸酯層之形成時作為觸媒而使用之第三級胺向由氯乙烯樹脂所構成之表層移動的化學反應。為防止該表層之變色，已有探討一種胺基甲酸酯一體化發泡成形品，其係於以貫通氣泡之片材被覆、並藉由表層材與基材而密封之發泡聚胺基甲酸酯層邊緣附近，配置係捕集

在發泡聚胺基甲酸酯層內產生之揮發性有機化合物的粒狀捕集劑(例如，參照專利文獻 1)。然而，上述表層與上述發泡聚胺基甲酸酯層有接觸之部分，無法長期間防止上述化學反應導致之表層材變色，表層材的耐熱老化性會降低。

另一方面，已有探討一種積層體，其係設有接合芯材與表層之合成樹脂製發泡體層，並於前述芯材設有可排出在發泡體層產生之氣體的排氣孔(例如，參照專利文獻 2)。上述表層與上述合成樹脂製發泡體層亦有接觸，無法長期間防止上述化學反應導致之表層材變色，表層材之耐熱老化性會降低。

【0003】再者，已有探討一種成形體，其係由聚胺基甲酸酯成形體、含有氯乙烯樹脂且被覆該聚胺基甲酸酯成形體之至少一表面的表皮層、與介於該聚胺基甲酸酯成形體與該表皮層之間的胺捕集劑層所構成(例如，參照專利文獻 3)。然而，由於上述胺捕集劑容易揮發，無法長期間阻止第三級胺往由氯乙烯樹脂所構成之表層移動，而無法長期間防止上述化學反應導致之表層材變色，表層材之耐熱老化性會降低。

此外，已有探討將摻合有特定之偏苯三甲酸類塑化劑之粉末成形用氯乙烯樹脂組成物作為汽車內裝材之表層材的原料(例如，參照專利文獻 4)。在提升藉由上述粉末成形用氯乙烯樹脂組成物之粉末成形所獲得的表層材之耐熱老化性時，必須增加上述塑化劑之摻含量，而會產生來自上述塑化劑之黏膩感。再者，已有探討一種粉

體成形用氯乙烯系樹脂組成物，其係含有 100 質量份之由平均聚合度為 1500 以上之氯乙烯系樹脂構成的氯乙烯系樹脂粒子與 110~150 質量份之特定偏苯三甲酸酯系塑化劑(例如，參照專利文獻 5)。

先行技術文獻

專利文獻

**【0004】**

專利文獻 1 日本國公開專利公報「特開 2007-216506 號公報」

專利文獻 2 日本國公開專利公報「特開平 8-90697 號公報」

專利文獻 3 日本國公開專利公報「特公平 4-26303 號公報」

專利文獻 4 日本國公開專利公報「特開平 2-138355 號公報」

專利文獻 5 國際公開第 2009/107463 號

**【發明內容】**

**發明欲解決之課題**

**【0005】**近年來要求發泡聚胺基甲酸酯層所積層之汽車儀表板表層的進一步耐熱老化性，但具備高度滿足此等要求之表層的汽車儀表板尚未實現。

本發明欲解決的課題為供給即使積層發泡聚胺基甲酸酯層亦耐熱老化性良好之成形體的一種粉體成形用氯乙烯樹脂組成物之提供。本發明欲解決之其他課題為將上述粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之

即使積層發泡聚胺基甲酸酯層亦耐熱老化性良好之氯乙烯樹脂成形體、及設有上述氯乙烯樹脂成形體與發泡聚胺基甲酸酯成形體之提供。

### 解決課題之手段

【0006】本發明之發明人等為解決上開課題而進行鑽研探討的結果，發現了包含(a)平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子與(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑的粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係可提供具有特別優異之耐熱老化性的表層材，而完成了本發明。

本發明為一種粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其包含 100 質量份之(a)平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子、100~200 質量份之(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑。

【0007】又，本發明為將上述粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體。

【0008】再者，本發明為設有發泡聚胺基甲酸酯成形體與上述氯乙烯樹脂成形體之積層體。

### 發明之效果

【0009】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係可提供即使積層發泡聚胺基甲酸酯層亦具有長期間耐熱老化性之表層材。

### 【圖式簡單說明】

無。

## 【實施方式】

### 實施發明之形態

【0010】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物含有(a)平均聚合度為2300~4100之氯乙烯樹脂粒子(以下、簡稱為「(a)氯乙烯樹脂粒子」)。構成該(a)氯乙烯樹脂粒子之氯乙烯樹脂除氯乙烯之單獨聚合物之外，較佳為包含含有氯乙烯單位50質量%以上、更佳為70質量%以上之共聚物。氯乙烯共聚物之共單體的具體例為乙烯、丙烯等之烯烴類；烯丙基氯、二氯乙烯、氟乙烯、三氟化氯乙烯等之鹵化烯烴類；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之羧酸乙烯基酯類；異丁基乙烯基醚、十六基乙烯基醚等之乙烯基醚類；烯丙基-3-氯-2-氧基丙烯醚、烯丙基環氧丙基醚等之烯丙基醚類；丙烯酸、馬來酸、衣康酸、丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸甲酯、馬來酸單甲酯、馬來酸二乙酯、馬來酸酐等之不飽和羧酸、其酯或其酸酐類；丙烯腈、甲基丙烯腈等之不飽和腈類；丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯醯胺伸丙基三甲基氯化銨等之丙烯醯胺類；烯丙基胺安息香酸鹽、二烯丙基二甲基氯化銨等之烯丙基胺及其衍生物類等。以上例示之單體僅為可與氯乙烯共聚合之部分單體，可使用近畿化學協會乙烯基(Vinyl)部會編「聚氯乙烯」日刊工業新聞社(1988年)第75~104頁所例示之各種單體。可使用此等單體之1種或2種以上。構成上述(a)氯乙烯樹脂粒子之氯乙烯樹脂為乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯

酸乙酯共聚物、氯化聚乙烯等之樹脂，亦包含(1)氯乙烯或(2)氯乙烯與前述可共聚合單體接枝聚合而成之樹脂。

【0011】構成上述(a)氯乙烯樹脂粒子之氯乙烯樹脂亦可藉由懸濁聚合法、乳化聚合法、溶液聚合法、塊狀聚合法等習知之任一製造法來製造。尤佳為藉由懸濁聚合法製造之氯乙烯樹脂。

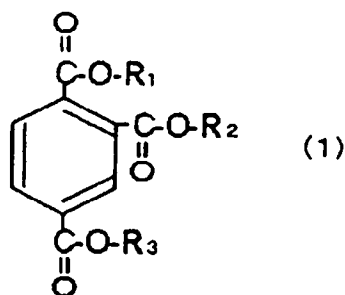
【0012】構成上述(a)氯乙烯樹脂粒子之氯乙烯樹脂之平均聚合度為2300~4100、較佳為2800~4100、進一步較佳為3100~4100、特佳為3500~4100。若構成上述(a)氯乙烯樹脂粒子之氯乙烯樹脂之平均聚合度為2300~4100，則能夠對於將粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體賦予良好之耐熱老化性。又，平均聚合度係根據JIS K 6720-2進行測定。

【0013】上述(a)氯乙烯樹脂粒子之平均粒徑係無特別限定。該平均粒徑較佳為50~500 $\mu\text{m}$ 、更佳為50~250 $\mu\text{m}$ 、進一步較佳為100~200 $\mu\text{m}$ 。若(a)氯乙烯樹脂粒子之平均粒徑為50~500 $\mu\text{m}$ ，則粉體成形用氯乙烯樹脂組成物的粉體流動性良好，且將上述氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體之平滑性提高。又，平均粒徑係根據JIS Z 8801所規定之JIS標準篩之篩選法進行測定。

【0014】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係包含(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑。

本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物可含有之偏苯三甲酸酯系塑化劑為 1,2,4-苯三甲酸與一元醇之酯化合物。又，在本說明書中「A 及/或 B」係指「A、B、或 A 及 B」，換言之，係意味「A 及 B 中之至少一者」。

【0015】該偏苯三甲酸酯系塑化劑的具體例為下式(1)所示化合物。



【0016】式(1)中， $R_1 \sim R_3$  為烷基，可互為相同或相異， $R_1 \sim R_3$  之直鏈率為 90 莫耳%以上、較佳為 95 莫耳%以上，相對於  $R_1 \sim R_3$  之全部烷基的碳數 7 以下之烷基比率為 0~10 莫耳%，相對於  $R_1 \sim R_3$  之全部烷基的碳數 8 及 9 之烷基比率為 0~95 莫耳%、較佳為 15~90 莫耳%、更佳為 35~90 莫耳%、進一步較佳為 60~90 莫耳%，相對於  $R_1 \sim R_3$  之全部烷基的碳數 10 之烷基之比率為 5~100 莫耳%、較佳為 10~85 莫耳%、更佳為 10~65 莫耳%、進一步較佳為 10~40 莫耳%，相對於  $R_1 \sim R_3$  之全部烷基的碳數 11 以上之烷基比率為 0~10 莫耳%。又， $R_1 \sim R_3$  之直鏈率係相對於  $R_1 \sim R_3$  之全部烷基的直鏈狀烷基之比率。

【0017】直鏈狀烷基的具體例為甲基、乙基、n-丙烯基、n-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、n-十一基、n-十二基、n-十三基、n-十六基、n-

十五基、n-十六基、n-十七基、n-十八基等。分枝狀烷基的具體例為 i-丙烯基、i-丁基、i-戊基、i-己基、i-庚基、i-辛基、i-壬基、i-癸基、i-十一基、i-十二基、i-十三基、i-十六基、i-十五基、i-十六基、i-十七基、i-十八基、t-丁基、t-戊基、t-己基、t-庚基、t-辛基、t-壬基、t-癸基、t-十一基、t-十二基、t-十三基、t-十六基、t-十五基、t-十六基、t-十七基、t-十八基、2-乙基己基等。

【0018】該偏苯三甲酸酯系塑化劑可為由單一化合物構成者，亦可為混合物。通常，市售者為混合物，較佳為在市售混合物中選擇滿足上述規定者。市售品的具體例為花王(股)製 TRIMEX N-08。

【0019】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物可含有之苯均四酸酯系塑化劑為 1,2,4,5-苯四甲酸與一元醇之酯化合物。該苯均四酸酯系塑化劑的具體例為 1,2,4,5-苯四甲酸四-n-己酯、1,2,4,5-苯四甲酸四-n-辛酯、1,2,4,5-苯四甲酸四-(2-乙基己酯)、1,2,4,5-苯四甲酸四-n-癸酯、1,2,4,5-苯四甲酸四-i-癸酯、1,2,4,5-苯四甲酸四-n-烷基(C7~C10 混合)酯等之 1,2,4,5-苯四甲酸四烷基酯。其中，較佳為酯基的碳數為 6~10 之 1,2,4,5-苯四甲酸四烷基酯，更佳為 1,2,4,5-苯四甲酸四-n-辛酯、1,2,4,5-苯四甲酸四-(2-乙基己酯)、1,2,4,5-苯四甲酸四-n-癸酯等之酯基的碳數為 8~10 之 1,2,4,5-苯四甲酸四烷基酯、進一步更佳為 1,2,4,5-苯四甲酸四-n-辛酯、1,2,4,5-苯四甲酸四-(2-乙基己酯)等之碳數 8 之 1,2,4,5-苯四甲酸四烷基酯。該苯均四酸酯系塑化劑可為由單一化合物構成者，亦可為混合物。

【0020】(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑的添加量，係相對於100質量份之(a)氯乙烯樹脂粒子為100~200質量份、較佳為130~200質量份、更佳為150~200質量份、進一步較佳為160~200質量份。若(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑的添加量為100~200質量份，則將粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體的耐熱老化性係變為良好，並且(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑係良好地被(a)氯乙烯樹脂粒子吸收，而粉體成形用氯乙烯樹脂組成物之粉體成形性變得良好。

又，在(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑中，偏苯三甲酸酯系塑化劑及苯均四酸酯系塑化劑的含量比雖無特別限定，但較佳為相對於100質量份之(a)氯乙烯樹脂粒子，偏苯三甲酸酯系塑化劑為0~180質量份、苯均四酸酯系塑化劑為0~180質量份。更佳為相對於100質量份之(a)氯乙烯樹脂粒子，偏苯三甲酸酯系塑化劑為0~180質量份、苯均四酸酯系塑化劑為0~160質量份。

【0021】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物可含有除上述偏苯三甲酸酯系塑化劑及苯均四酸酯系塑化劑以外的塑化劑(以下亦稱為「其他塑化劑」)。上述其他塑化劑的具體例為環氧化大豆油、環氧化亞麻仁油等之環氧化植物油；二甲基酞酸酯、二乙基酞酸酯、二丁基酞酸酯、二-(2-乙基己基)酞酸酯、二-n-辛基酞酸酯、二

異丁基酞酸酯、二庚基酞酸酯、二苯基酞酸酯、二異癸基酞酸酯、二-十三基酞酸酯、二-十一基酞酸酯、二苄基酞酸酯、丁基苄基酞酸酯、二壬基酞酸酯、二環己基酞酸酯等之酞酸衍生物；二甲基異酞酸酯、二-(2-乙基己基)異酞酸酯、二異辛基異酞酸酯等之異酞酸衍生物；二-(2-乙基己基)四氫酞酸酯、二-n-辛基四氫酞酸酯、二異癸基四氫酞酸酯等之四氫酞酸衍生物、；二-n-丁基己二酸酯、二(2-乙基己基)己二酸酯、二異癸基己二酸酯、二異壬基己二酸酯等之己二酸衍生物；二-(2-乙基己基)壬二酸酯、二異辛基壬二酸酯、二-n-己基壬二酸酯等之壬二酸衍生物；二-n-丁基癸二酸酯、二-(2-乙基己基)癸二酸酯、二異癸基癸二酸酯、二-(2-丁基辛基)癸二酸酯等之癸二酸衍生物；二-n-丁基馬來酸酯、二甲基馬來酸酯、二乙基馬來酸酯、二-(2-乙基己基)馬來酸酯等之馬來酸衍生物；二-n-丁基富馬酸酯、二-(2-乙基己基)富馬酸酯等之富馬酸衍生物；三乙基檸檬酸酯、三-n-丁基檸檬酸酯、乙醯基三乙基檸檬酸酯、乙醯基三-(2-乙基己基)檸檬酸酯等之檸檬酸衍生物；單甲基衣康酸酯、單丁基衣康酸酯、二甲基衣康酸酯、二乙基衣康酸酯、二丁基衣康酸酯、二-(2-乙基己基)衣康酸酯等之衣康酸衍生物；丁基油酸酯、甘油基單油酸酯、二乙二醇單油酸酯等之油酸衍生物；甲基乙醯基蓖麻油酸酯、丁基乙醯基蓖麻油酸酯、甘油基單蓖麻油酸酯、二乙二醇單蓖麻油酸酯等之蓖麻油酸衍生物；n-丁基硬脂酸酯、二乙二醇二硬脂酸酯等之硬脂酸衍生物；二乙二醇單月桂酸酯、

二乙二醇二壬酸酯、新戊四醇脂肪酸酯等之其他脂肪酸衍生物；三乙基磷酸酯、三丁基磷酸酯、三-(2-乙基己基)磷酸酯、三丁氧基乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、甲苯酚基二苯基磷酸酯、三甲苯酚基磷酸酯、三萘基磷酸酯、參(氯乙基)磷酸酯等之磷酸衍生物；二乙二醇二苯甲酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二苯甲酸酯、三乙二醇二-(2-乙基丁酸酯)、三乙二醇二-(2-乙基己酸酯)、二丁基亞甲基雙乙醇酸酯等之二醇衍生物；丙三醇一乙酸酯、丙三醇三乙酸酯、丙三醇三丁酸酯等之甘油衍生物；環氧基六氫酞酸二異癸酯、環氧基三甘油酯、環氧化油酸辛酯、環氧化油酸癸酯等之環氧基衍生物；己二酸系聚酯、癸二酸系聚酯、酞酸系聚酯等之聚酯系塑化劑等之所謂的一次塑化劑；以及氯化石蠟、三乙二醇二辛酸酯等之二醇的脂肪酸酯、丁基環氧基硬脂酸酯、苯基油酸酯、二氫松脂酸甲基等之所謂的二次塑化劑等。其中，又以環氧化植物油為較佳，環氧化大豆油為更佳。作為其他塑化劑，亦可使用 1 種或 2 種以上的塑化劑，用二次塑化劑的情況下，較佳為併用其與等質量以上的一次塑化劑。

【0022】上述其他塑化劑在(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑中的含量，較佳為 10 質量%以下，更佳為 1~10 質量%、進一步更佳為 2~5 質量%。

【0023】本發明之粉體成形用氯乙烯系樹脂組成物可含有具有羥基之飽和脂肪酸及/或金屬皂作為離型劑。具



【0025】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係可含有沸石作為安定劑。沸石係以通式

$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$  所表示者，(式中的 M 為原子價 n 之金屬離子、x+y 為每單子格子的四面體數、z 為水的莫耳數)，該式中 M 的種類可舉出 Na、Li、Ca、Mg、Zn 等之一價或二價金屬及此等混合型。

沸石的含量係不限定於特定範圍。較佳之該含量係相對於 100 質量份之(a)氯乙烯樹脂粒子為 0.1~5 質量份。

【0026】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係可含有隔離劑(粉體流動性改良劑)。隔離劑的具體例為：碳酸鈣、滑石、氧化鋁等之無機微粒子；氯乙烯系樹脂微粒子、聚丙烯腈系樹脂微粒子、聚(甲基)丙烯酸酯系樹脂微粒子、聚苯乙烯系樹脂微粒子、聚乙烯系樹脂微粒子、聚丙烯系樹脂微粒子、聚酯系樹脂微粒子、聚醯胺系樹脂微粒子等之有機微粒子。特佳為平均粒徑 10~100nm 之無機微粒子、及平均粒徑 0.1~10 $\mu$ m 之氯乙烯系樹脂微粒子。構成隔離劑之氯乙烯系樹脂微粒子的氯乙烯系樹脂的聚合度係較佳為 500~2000，進一步較佳為 700~1500。隔離劑的含量係未限定於特定範圍。該含量較佳係相對於 100 質量份之(a)氯乙烯樹脂粒子為 35 質量份以下、更佳為 30 質量份以下、進一步較佳為 10 質量份以上 30 質量份以下、特佳為 10 質量份以上 25 質量份以下。

【0027】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物可含有著色劑、耐衝擊性改良劑、過氯氧化合物(過氯酸鈉、

過氫酸鉀等)、抗氧化劑、防黴劑、難燃劑、抗靜電劑、填充劑、紫外線吸收劑、光安定劑、發泡劑、 $\beta$ -二酮類等之其他添加劑。

【0028】著色劑的具體例為喹吡酮系顏料、茛系顏料、多偶氮縮合顏料、異吡啶啉酮系顏料、銅酞花青系顏料、鈦白、碳黑。可使用 1 種或 2 種以上的顏料。喹吡酮系顏料係以濃硫酸處理 p-伸苯基二鄰胺苯甲酸類而得，顯示從帶黃的紅到帶紅的紫之色相。喹吡酮系顏料的具體例為喹吡酮紅、喹吡酮洋紅、喹吡酮紫。茛系顏料係藉由茛-3,4,9,10-四羧酸酐與芳香族第一級胺之縮合反應而得，顯示從紅到紅紫、茶色之色相。茛系顏料的具體例為茛紅、茛橙、茛栗、茛朱紅、茛棗紅。多偶氮縮合顏料係偶氮色素在溶劑中縮合而高分子量化所得，顯示黃、紅系顏料之色相。多偶氮縮合顏料的具體例為、多偶氮紅、多偶氮黃、Chromophthal 橙、Chromophthal 紅、Chromophthal 猩紅。異吡啶啉酮系顏料為 4,5,6,7-四氮異吡啶啉酮與芳香族第一級二胺之縮合反應所得，顯示從帶綠之黃色到紅、褐色之色相。異吡啶啉酮系顏料的具體例為異吡啶啉酮黃。銅酞花青系顏料係在酞花青類配位銅而成之顏料，顯示從帶黃的綠到鮮藍色之色相。銅酞花青系顏料的具體例為酞花青綠、酞花青藍。鈦白係由二氧化鈦構成之白色顏料，遮蔽力大，有銳鈦礦型與金紅石型。碳黑係以碳為主成分，含氧、氫、氮之黑色顏料。碳黑的具體例為熱碳黑、乙炔黑、槽黑、爐黑、燈黑、骨黑。

【0029】耐衝擊性改良劑的具體例為、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物、氯化聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物之氯乙烯接枝共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、氯磺化聚乙烯等。可使用 1 種或 2 種以上的耐衝擊性改良劑。耐衝擊性改良劑係在粉體成形用氯乙烯樹脂組成物中成為微細之彈性粒子的不均勻相而分散。接枝聚合於該彈性粒子而成的鏈及極性基係與(a)氯乙烯樹脂粒子相溶，而提升粉體成形用氯乙烯樹脂組成物的耐衝擊性。

【0030】抗氧化劑的具體例為苯酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。

防黴劑的具體例為脂肪族酯系防黴劑、烴系防黴劑、有機氮系防黴劑、有機氮硫系防黴劑等。

【0031】難燃劑的具體例為氯化石蠟等之鹵系難燃劑；磷酸酯等之磷系難燃劑；氫氧化鎂、氫氧化鋁等之無機氫氧化物等。

抗靜電劑的具體例為脂肪酸鹽類、高級醇硫酸酯類、磺酸鹽類等之陰離子系抗靜電劑；脂肪族胺鹽類、第四級銨鹽類之陽離子系抗靜電劑；聚氧乙烯烷基醚類、聚氧乙烯烷基苯酚醚類等之非離子系抗靜電劑等。

【0032】填充劑的具體例為矽石、滑石、雲母、碳酸鈣、黏土等。

光安定劑的具體例為苯并三唑系、二苯基酮系、鎳螯合劑系等之紫外線吸收劑、受阻胺系光安定劑等。

【0033】發泡劑的具體例為偶氮二碳醯胺、偶氮雙異丁腈等之偶氮化合物、N,N'-二亞硝基五亞甲基四胺等之亞硝基化合物、p-甲苯硫醯肼、p,p-氧基雙(苯硫醯肼)等之硫醯肼化合物等之有機發泡劑；戊烷等之揮發性烴化合物、氟氯烴氣體、碳酸氣體、水、內包此等之微膠囊等之氣體系發泡劑等。

【0034】 $\beta$ -二酮類係為了更有效地抑制將本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉體成形而得之氯乙烯樹脂成形體的初期色調之變動而使用。 $\beta$ -二酮類的具體例為二苯甲醯基甲烷、硬脂醯基苯甲醯基甲烷、棕櫚醯基苯甲醯基甲烷等。此等 $\beta$ -二酮類可使用1種，亦可組合使用2種以上。

$\beta$ -二酮類的含量係不限於特定範圍。較佳之該含量係相對於100質量份之(a)氯乙烯樹脂粒子為0.1~5質量份。

【0035】(a)氯乙烯樹脂粒子、(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑、與視需要添加的其他添加劑之混合方法並無限定。較佳之混合方法為乾摻合。乾摻合較佳係使用亨謝爾混合機(Henschel mixer)。又，乾摻合時的溫度較佳為50~100℃、更佳為70~80℃。

【0036】本發明之氯乙烯樹脂成形體係將本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形(在本發明中亦稱為「粉體成形」。)而得。粉末凝塑成形時的模具溫度較佳為200~300℃、更佳為220~280℃。本發明之氯乙

烯樹脂成形體係可藉由例如在上述模具溫度的模具撒入本發明之粉體成形用氯乙炔樹脂組成物放置 5~30 秒，然後灑入剩餘之該組成物，進一步放置 30 秒~3 分鐘後，將模具冷卻至 10~60℃，將本發明之氯乙炔樹脂成形體從模具脫模而得。本發明之氯乙炔樹脂成形體係適用於汽車內裝材，例如儀表板、門飾條(door trim)等之表層。

【0037】將本發明之氯乙炔樹脂成形體與發泡聚胺基甲酸酯成形體積層而得本發明之積層體。積層方法可舉出將氯乙炔樹脂成形體與發泡聚胺基甲酸酯成形體分別製作後，用熱熔接或熱接合或公知接合劑等使其貼合之方法；在氯乙炔樹脂成形體上，在使發泡聚胺基甲酸酯成形體之原料的異氰酸酯類與多元醇類等反應而進行聚合之同時，藉由利用公知方法進行聚胺基甲酸酯之發泡而積層之方法等。後者係步驟簡單且在獲得各種形狀之積層體方面，也可確實進行氯乙炔樹脂成形體與發泡聚胺基甲酸酯成形體之接合而更為適合。

本發明之積層體係適合用於汽車內裝材，例如儀表板、門飾條等。

以上說明之本發明之粉體成形用氯乙炔樹脂組成物之上述(a)平均聚合度為 2300~4100 之氯乙炔樹脂粒子之平均聚合度較佳為 3100~4100。

又，本發明之粉體成形用氯乙炔樹脂組成物之上述(a)平均聚合度為 2300~4100 之氯乙炔樹脂粒子之平均粒徑較佳為 50~500 $\mu\text{m}$ 。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物較佳為上述(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑中所含的偏苯三甲酸酯系塑化劑為0~180質量份、苯均四酸酯系塑化劑為0~180質量份。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物進一步較佳為上述(b)含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及/或苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑係含有環氧化大豆油。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係較佳相對於100質量份上述(a)平均聚合度為2300~4100之氯乙烯樹脂粒子為進一步含有具有羥基之飽和脂肪酸及/或金屬皂0.1~3質量份。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係較佳相對於100質量份之上述(a)平均聚合度為2300~4100之氯乙烯樹脂粒子為進一步含有水滑石0.5~10質量份。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係較佳相對於100質量份之上述(a)平均聚合度為2300~4100之氯乙烯樹脂粒子為進一步含有沸石0.1~5質量份。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係較佳相對於100質量份之上述(a)平均聚合度為2300~4100之氯乙烯樹脂粒子為進一步含有 $\beta$ -二酮類0.1~5質量份。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係較佳相對於100質量份之上述(a)平均聚合度為2300~4100之氯乙烯樹脂粒子為進一步含有隔離劑35質量份以下。

又，本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物較佳為用於粉末凝塑成形。

又，本發明之氯乙烯樹脂成形體較佳為汽車儀表板表層。

又，本發明之積層體較佳為汽車儀表板用積層體。

### [實施例]

【0038】以下藉由實施例詳細說明本發明，但本發明係不限定於此等實施例。

實施例 1~10 及比較例 1~11

【0039】將表 1 及表 2 所示調配成分之中除塑化劑與隔離劑以外的成分置入亨謝爾混合機混合，在混合物溫度上升至 80℃ 的時候添加塑化劑後，予以乾燥(塑化劑係被氯乙烯樹脂粒子吸收，而使上述混合物成為清爽的狀態)，然後在組成物冷卻至 70℃ 以下的時候添加隔離劑之氯乙烯樹脂微粒子，調製成粉體成形用氯乙烯樹脂組成物。然後，將粉體成形用氯乙烯樹脂組成物灑入加熱至 250℃ 之附有壓紋的模具，放置 13 秒使熔融，灑下剩餘之該組成物，靜置於設定為 200℃ 的烘箱，然後再於經過 60 秒的時候以冷卻水冷卻模具，在模具溫度冷卻至 40℃ 的時候將 205mm×298mm×1mm 的氯乙烯樹脂成形片自模具脫模。以 JIS K 6251(舊 JIS K 6301) 1 號啞鈴將所得之氯乙烯樹脂成形片予以沖孔，用精密萬能測試機(島津製作所 AGS-X)、以測試速度:200mm/min、測試槽內溫度:-35℃ 測定該片的斷裂伸度。將另外準備的 205mm×298mm×1mm 之氯乙烯樹脂成形片鋪在 210mm×300mm×10mm 之模具中，將含有 40 質量份改性 MDI 系異氰酸酯(日本聚胺基甲酸酯工業(股)製 CEI-264)

及 80 質量份聚醚多元醇(三洋化成工業(股)製 HC-150)之混合物澆灌於該成形片上，以 305mm×395mm×2mm 的鋁板蓋住模具，將模具密閉。5 分後，從模具取出在由 1mm 厚之氯乙烯樹脂成形片而成之表層內襯有 9mm 厚、密度 0.2g/cm<sup>3</sup> 之發泡聚胺基甲酸酯成形體的試料。進一步，將該內襯有發泡聚胺基甲酸酯成形體的試料置入烘箱，在 130℃ 加熱 100 小時、250 小時後，將發泡聚胺基甲酸酯層從該試料剝除，同樣地測定斷裂伸度。若斷裂伸度為 110% 以上，則耐熱老化性為良好。若斷裂伸度為小於 110%，則未測定加熱時間更長之試料的斷裂伸度。結果示於表 1 及表 2。

【0040】表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
氯乙烯樹脂粒子 A <sup>1)</sup> (質量份)	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 B <sup>2)</sup> (質量份)	-	-	-	100	100	100	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 C <sup>3)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
氯乙烯樹脂粒子 D <sup>4)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 E <sup>5)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 F <sup>6)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塑化劑 A ( 偏苯三甲酸酯系 ) <sup>7)</sup> (質量份)	-	80	180	-	80	160	-	65	100	135
塑化劑 B ( 苯均四酸酯系 ) <sup>8)</sup> (質量份)	160	80	-	150	80	-	135	70	35	-
塑化劑 C ( 環氧化大豆油 ) <sup>9)</sup> (質量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
過氧酸取代之水滑石 <sup>10)</sup> (質量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
沸石 <sup>11)</sup> (質量份)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬脂醯基硬脂醯基苯甲醯基甲烷 <sup>12)</sup> (質量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗氧化劑 <sup>13)</sup> (質量份)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸收劑 <sup>14)</sup> (質量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
光安定劑 <sup>15)</sup> (質量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
脫模劑 A(硬脂酸鋅) <sup>16)</sup> (質量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
脫模劑 B(12-羥硬脂酸) <sup>17)</sup> (質量份)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
隔離劑 <sup>18)</sup> (質量份)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
顏料 ( 碳黑 ) <sup>19)</sup> (質量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
斷裂伸度 ( 初期 ) (%)	192	196	230	168	182	213	142	189	192	192
斷裂伸度 ( 加熱 100 小時後 ) (%)	163	172	152	151	164	161	113	155	158	132
斷裂伸度 ( 加熱 250 小時後 ) (%)	162	134	138	113	113	99	99	132	106	88

【0041】表 2

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
氯乙烯樹脂粒子 A <sup>1)</sup> (質量份)	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 B <sup>2)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 C <sup>3)</sup> (質量份)	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 D <sup>4)</sup> (質量份)	-	-	100	100	100	100	-	-	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 E <sup>5)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-
氯乙烯樹脂粒子 F <sup>6)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100
氯乙烯樹脂粒子 G <sup>7)</sup> (質量份)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塑化劑 A ( 偏苯三甲酸酯系 ) <sup>7)</sup> (質量份)	-	90	-	55	85	115	55	115	-	48	98
塑化劑 B ( 苯均四酸酯系 ) <sup>8)</sup> (質量份)	210	-	115	60	30	-	60	-	98	50	-
塑化劑 C ( 環氧化大豆油 ) <sup>9)</sup> (質量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
過氧酸取代之水滑石 <sup>10)</sup> (質量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
沸石 <sup>11)</sup> (質量份)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬脂基硬脂醴基苯甲醴基甲烷 <sup>12)</sup> (質量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
抗氧化劑 <sup>13)</sup> (質量份)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸收劑 <sup>14)</sup> (質量份)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
光安定劑 <sup>15)</sup> (質量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
脫模劑 A(硬脂酸鋅) <sup>16)</sup> (質量份)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
脫模劑 B(12-羥硬脂酸) <sup>17)</sup> (質量份)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
隔離劑 <sup>18)</sup> (質量份)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
顏料 ( 碳黑 ) <sup>19)</sup> (質量份)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
斷裂伸度 ( 初期 ) (%)	-	98	83	112	145	182	123	164	36	61	141
斷裂伸度 ( 加熱 100 小時後 ) (%)	-	9	-	64	76	94	59	107	-	-	63
斷裂伸度 ( 加熱 250 小時後 ) (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

## 【0042】

- 1) 太平洋氯乙烯(股)製 TH-3800(平均聚合度 3800、平均粒徑 133 $\mu$ m)
- 2) KANEKA(股)製 Kanevinyl KS-3000(平均聚合度 3000、平均粒徑 128 $\mu$ m)
- 3) 新第一氯乙烯(股)製 ZEST2500Z(平均聚合度 2500、平均粒徑 130 $\mu$ m)
- 4) 新第一氯乙烯(股)製 ZEST2000Z(平均聚合度 2000、平均粒徑 124 $\mu$ m)
- 5) 新第一氯乙烯(股)製 ZEST1700Z(平均聚合度 1700、平均粒徑 124 $\mu$ m)
- 6) 新第一氯乙烯(股)製 ZEST1300S(平均聚合度 1300、平均粒徑 113 $\mu$ m)
- 7) 花王(股)製 TRIMEX N-08
- 8) ADEKA(股)製 ADEKA CIZER UL-80
- 9) ADEKA(股)製 ADEKA CIZER O-130S
- 10) 協和化學工業(股)製 ALCAMIZER 5
- 11) 水澤化學工業(股)製 Mizukalizer DS
- 12) 昭和電工(股)製 KARENZ DK-1
- 13) BASF 公司製 IRGANOX1010
- 14) BASF 公司製 TINUVIN P
- 15) ADEKA 公司製 ADEKA STAB LA-67
- 16) 堺化學工業(股)製 SAKAI SZ2000
- 17) ADEKA 公司製 ADEKA STAB LS-10
- 18) 新第一氯乙烯(股)製 ZEST PQLTX(平均聚合度 800、平均粒徑 2 $\mu$ m)

## 19)大日精化(股)製 DA PX 1720(A) 黑

【0043】在將實施例 1~10 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體上，積層發泡聚胺基甲酸酯成形體的積層體中，該氯乙烯樹脂成形體之初期及加熱後的斷裂伸度之數值高，耐熱老化性高。

【0044】塑化劑含量過多的比較例 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，因為塑化劑無法被氯乙烯樹脂粒子吸收，而成為如潮濕的土般之狀態，未被乾燥且未成形。將塑化劑含量過少之比較例 2 的粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體與發泡聚胺基甲酸酯成形體積層時，該氯乙烯樹脂成形體的初期及加熱後之斷裂伸度之數值低，耐熱老化性低。在將比較例 3~11 之構成氯乙烯樹脂粒子的氯乙烯樹脂之平均聚合度小於 2300 的粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成之氯乙烯樹脂成形體上，積層發泡聚胺基甲酸酯成形體的積層體中，該氯乙烯樹脂成形體的初期及加熱後的斷裂伸度值低，耐熱老化性低。

產業上之可利用性

【0045】本發明之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物係適用於形成汽車內裝材、例如儀表板、門飾條等之表層。

**【符號說明】**

無。

## 申請專利範圍

1. 一種粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其係包含 100 質量份之 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子、135~180 質量份之 (b) 含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑。
2. 如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子的平均聚合度為 3100~4100。
3. 如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子的平均粒徑為 50~500 $\mu\text{m}$ 。
4. 如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中該 (b) 含有偏苯三甲酸酯系塑化劑及苯均四酸酯系塑化劑之塑化劑係進一步含有環氧化大豆油。
5. 如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子，係進一步含有 0.1~3 質量份之具有羥基的飽和脂肪酸及/或金屬皂。
6. 如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子，係進一步含有 0.5~10 質量份之水滑石。
7. 如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子，係進一步含有 0.1~5 質量份之沸石。

- 8.如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子，係進一步含有 0.1~5 質量份之  $\beta$ -二酮類。
- 9.如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其中相對於 100 質量份之該 (a) 平均聚合度為 2300~4100 之氯乙烯樹脂粒子，係進一步含有 35 質量份以下之隔離劑。
- 10.如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物，其係用於粉末凝塑 (powder slush) 成形。
- 11.一種氯乙烯樹脂成形體，其係將如請求項 1 之粉體成形用氯乙烯樹脂組成物粉末凝塑成形而成。
- 12.如請求項 11 之氯乙烯樹脂成形體，其係汽車儀表板表層。
- 13.一種積層體，其係設有發泡聚胺基甲酸酯成形體與如請求項 11 或 12 之氯乙烯樹脂成形體。
- 14.如請求項 13 之積層體，其係汽車儀表板用積層體。