(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3637694号

(P3637694)

(45)発行日　平成17年4月13日(2005.4.13)　(24)登録日　平成17年1月21日(2005.1.21)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 75/04	C08L 75/04
B29C 41/18	B29C 41/18
C08L 35/00	C08L 35/00
//(C08L 75/04	C08L 75/04
C08L 35:00)	C08L 35:00

請求項の数 6　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-233110
(22)出願日　平成8年9月3日(1996.9.3)
(65)公開番号　特開平10-77403
(43)公開日　平成10年3月24日(1998.3.24)
審査請求日　平成14年12月10日(2002.12.10)

(73)特許権者　000002886
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100088764
弁理士　高橋　勝利
(72)発明者　岸本　昌明
大阪府茨木市十日市町１２－２２

審査官　冨士　良宏

(56)参考文献　特開平０６－３０６２４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４１４１９（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粉末成形用樹脂組成物及び成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする、粉末スラッシュ成形等に用いるための樹脂組成物において、成形温度で溶融しない粒径０．５～２００μｍのマレイミド重合体微粒子粉末を含有することを特徴とする粉末成形用樹脂組成物。

【請求項２】

熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末とマレイミド重合体微粒子粉末とがドライブレンドされた請求項１に記載された樹脂組成物。

【請求項３】

マレイミド重合体微粒子粉末が、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末に対して０．５～５重量％含有される請求項１又は２に記載された樹脂組成物。

【請求項４】

マレイミド重合体が、数平均分子量で２，０００～１００，０００であり、成形温度で熱溶融しないものである請求項１、２又は３に記載された樹脂組成物。

【請求項５】

艶消し表面を有する成形品の成形用である請求項１～４のいずれか１つに記載された樹脂組成物。

【請求項６】

請求項１～４のいずれか１つに記載された樹脂組成物を素材とし、表面にしぼ模様を有し、艶消しされたことを特徴とする樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、表面光沢を抑え、いわゆる艶消しされたインスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の成形用素材として適する、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする、粉末成形用の樹脂組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来は、インスツルメントパネル、ドアトリム等の自動車内装部品の表皮材として、塩化ビニル系粉末スラッシュ成形品が用いられる場合が多い。
【０００３】
しかしながら塩化ビニル系材料は、長期間使用されると熱、光等により中に含まれる可塑剤が表面に移行し、ソフト感が損なわれる。また廃車後焼却処理をする際発生する塩化水素ガスにより、焼却炉が腐食するといった問題が指摘されている。
【０００４】
これらの問題を解決するために、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする粉末スラッシュ成形材料の開発が進められている。粉末スラッシュ成形法は、２００～２４０℃に加熱した金型内に粉末を充填し、回転させて金型内面に粉末を溶着させ、未溶着粉末は金型から排出させ、回収することにより表皮材を成形する方法である。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、粉末スラッシュ成形出来る様に融点を調整した場合、表皮面が経時的に熱（例えば自動車内で直射日光から受ける熱）により変質して艶を生じ、また高級感を付与するために付与してあるしぼ模様が消えてしまうという欠点を有する。即ち得られる成形品は、成形に際し予め艶消し表面及び／又はしぼ模様を付与しておいても、その経時的耐久性が乏しく、その表面状態を十分維持できない。
【０００６】
かかる状況から、成形性を低下させないで艶の発生を防止し、しぼ模様を長期間保持出来る改質剤が強く望まれている。
【０００７】
従って、その様な成形性を低下させないで表皮材の艶の発生を防止、しぼ模様を長期間保持出来る熱可塑性ポリウレタン系粉末スラッシュ成形材料を得るためには、成形温度で溶融しない耐熱樹脂粉末を探索することが、目下の解決されるべき課題であることを見出した。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明者は、鋭意研究した結果、熱可塑性ポリウレタン系粉末樹脂組成物に、成形温度で溶融しない粒径０．５～２００μｍのマレイミド重合体微粒子粉末をブレンドすることにより表皮材の艶の発生を防止し、しぼ模様を長期間保持出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【０００９】
すなわち本発明は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする、粉末スラッシュ成形等に用いるための樹脂組成物において、成形温度で溶融しない粒径０．５～２００μｍのマレイミド重合体微粒子粉末を含有し、配合割合が０．５～５重量％であることを特徴とする粉末成形用の樹脂組成物に関する。
【００１０】
そしてこの樹脂組成物は、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末とマレイミド重合体微粒子粉末とを必要に応じて着色用の顔料その他の添加剤と共にドライブレンドして得られるものが好適に用いられる。
【００１１】

また、上記樹脂組成物において、マレイミド重合体微粒子粉末は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末に対して０．５～５重量％含有されること、マレイミド重合体が、数平均分子量で２，０００～１００，０００であること等が重要性を有する。

【００１２】

そしてこの様に構成された樹脂組成物を素材として粉末成形して得られる樹脂成形品は、艶消し表面を有するもので、しかもその艶消し状態の保持耐久性が良好であることから、本発明は、この樹脂組成物を素材とし、その表面にしぼ模様を有する成形品にも関するものであるとともに、この組成物を艶消し表面を有する樹脂成形品の成形用素材に選定した点に関するものである。

【００１３】

この様な成形品はそのしぼ模様の耐久性も良好で、しぼ模様の艶消し表面がこの成形品に高級感を発現させている。

【００１４】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態の典型的なもの及び最良の状態は後記実施例に具体的に示されるが、本発明を実施する上で選択可能な各構成要件について詳細に説明する。

【００１５】

本発明で用いるマレイミド重合体微粒子粉末の具体例としては、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－イソブチルマレイミド、Ｎ－ｔ－ブチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－２－エチルヘキシルマレイミド、Ｎ－デシルマレイミド、Ｎ－ドデシルマレイミド、Ｎ－オクタデシルマレイミド、Ｎ－シクロドデシルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－０－メチルフェニルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－フェニル－２－クロロマレイミド、Ｎ－ベンジル－２－メチルマレイミド等のマレイミド化合物を、アルコール系非水溶媒中でラジカル発生剤の存在化、重合して得られるものが挙げられる。

【００１６】

また、２０重量％を越えない範囲でマレイミド化合物と共重合性を有する他のモノマーを共重合させることが出来る。

【００１７】

他のモノマーが２０重量％を越えると、得られたマレイミド重合体微粒子粉末の耐熱性が損なわれるので好ましくない。

【００１８】

他のモノマーの具体例としては、スチレン、α－メチルスチレン等のスチレン系のモノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、β－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルニトリル、酢酸ビニル、無水マレイン酸、マレイン酸及びフマル酸のアルキルエステル類等が挙げられる。

【００１９】

これらマレイミド重合体微粒子は１種を単独で使用しても良く、２種以上を混合して使用しても良い。中でも好ましいものは、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－２－エチルヘキシルマレイミドの各重合体微粒子、Ｎ－シクロヘキシルマレイミドとβ－ヒドロキシ－エチル（メタ）アクリレートの共重合体微粒子であり、特に好ましいものは、ポリウレタン系樹脂粉末との相溶性からＮ－シクロヘキシルマレイミドとβ－ヒドロキシーエチル（メタ）アクリレートの共重合体微粒子である。

【００２０】

かかるマレイミド重合体微粒子の配合割合としては、熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末に対して０．５～５重量％の範囲である。中でも１～２重量％の範囲が表皮材の艶の発生防止としぼ模様の保持の面から特に好ましい。

【００２１】

尚、マレイミド重合体微粒子の配合割合が０．５重量％未満では、表皮材の艶の発生防止

としぼ模様を保持することが出来ない。５重量％を越えると熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末の溶融性を低下させ、スラッシュ成形性が悪くなり好ましくない。

【００２２】

マレイミド重合体微粒子の粒径としては、０．５～２００μｍの範囲である。中でも１００～１５０μｍの範囲が熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末を主体とする、粉末スラッシュ成形に用いるための樹脂組成物の流動性（粉流れ性）の面から特に好ましい。

【００２３】

尚、マレイミド重合体微粒子の粒径が０．５μｍ未満では、粉末スラッシュ成形に用いるための樹脂組成物の流動性（粉流れ性）が損なわれる。２００μｍを越えると表皮材の表面に白い斑点として残り外観不良をきたしたり、艶の発生防止としぼ模様の保持が出来ないため好ましくない。

【００２４】

微粒子の形状は特に問われないが、成形時の材料の流れ性の面から、球形又はそれに近いことが望ましい。

【００２５】

マレイミド重合体微粒子の分子量としては、数平均分子量として２，０００～１００，０００の範囲である。中でも１０，０００～５０，０００の範囲が耐熱性の面から特に好ましい。

【００２６】

尚、マレイミド重合体微粒子の数平均分子量が２，０００未満では、スラッシュ成形時の温度で熱溶融してしまい、表皮材の艶の発生防止としぼ模様を保持することが出来ない。１００，０００を越えると熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末の溶融性を低下させ、スラッシュ成形性が悪くなり好ましくない。

【００２７】

本発明において用いられるマレイミド重合体微粒子の例としては、特開平３－２４４６０７号に記載のものも効果的に使用可能と考えられる。

【００２８】

本発明に使用される熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末の具体例としては、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法で製造される２００～２４０℃で溶融可能な粒子径が３０～３００μｍの範囲にある熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末が挙げられる。

【００２９】

また、本発明のスラッシュ成形用粉末樹脂組成物には、上記の成分以外に、本発明に特有の効果である表皮材の艶の発生防止としぼ模様の保持を損なわない範囲で公知慣用の顔料、無機充填剤、可塑剤、離型剤、有機充填剤、分散剤、紫外線吸収剤（光安定剤）、酸化防止剤等が添加出来る。

【００３０】

本発明のスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を混合する方法としては、高速回転型ミキサーを使ってドライブレンドする方法が良く知られている。

【００３１】

【実施例】

以下実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明する。

尚、例中特に断りのない限り、部は全て重量部を表すものとする。

【００３２】

実施例１

内容積１０ｌのヘンシェルミキサーに懸濁重合法で作られた粒子径が３０～３００μｍの範囲にある熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末（大日本インキ化学工業(株)製）３ｋｇを仕込み、予め可塑剤（ＤＩＤＰ）に分散したブルー系顔料ペースト（顔料分５０％）１２０ｇ、離型剤としてステアリン酸亜鉛１５ｇを一定回転速度でドライブレンドした。

９０～１００℃で低速撹拌しながら２０分間放置、水冷で４０℃以下の温度に冷却した後、数平均分子量１５，０００、粒子径が１００～１５０μｍのＮ－シクロヘキシルマレイ

ミド重合体微粒子粉末（日本油脂(株)製；ノフレックスＭＰ－２００）２０ｇを一定回転速度でドライブレンドし、スラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３３】

実施例２

数平均分子量１５，０００、粒子径が１００～１５０μｍのＮ－シクロヘキシルマレイミド重合体微粒子粉末（日本油脂(株)製）１５ｇを使用した以外は、実施例１と同様にしてスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３４】

実施例３

マレイミド重合体微粒子粉末が、数平均分子量２０，０００、粒子径が１００～１３０μｍのＮ－シクロヘキシルマレイミド９０ｇと、β－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート１０ｇの共重合体微粒子粉末（日本油脂(株)製；ノフレックスＭＰ－１０Ｈ）３０ｇを使用した以外は、実施例１と同様にしてスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３５】

実施例４

予め可塑剤（ＤＵＰ）に分散したグレー系顔料ペースト（顔料分６０％）１００ｇ、マレイミド重合体微粒子粉末が、数平均分子量２０，０００、粒子径が１００～１３０μｍのＮ－シクロヘキシルマレイミド９０ｇと、β－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート１０ｇの共重合体微粒子粉末６０ｇを使用した以外は、実施例１と同様にしてスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３６】

比較例１

内容積１０ｌのヘンシェルミキサーに、懸濁重合法で作られた粒子径が３０～３００μｍの範囲にある熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末（大日本インキ化学工業(株)製；パンデックス）３ｋｇを仕込み、予め可塑剤（ＤＩＤＰ）に分散したブルー系顔料ペースト（顔料分５０％）１２０ｇ、離型剤としてステアリン酸亜鉛１５ｇを一定回転速度でドライブレンドした。

９０～１００℃で低速撹拌しながら２０分間放置、水冷で４０℃以下の温度に冷却した後、酸化ケイ素（デグサ社製；ＴＳ－１００）３ｇを一定回転速度でドライブレンドしスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３７】

比較例２

酸化ケイ素のかわりにベンゾグアナミン系樹脂粉末（日本触媒工業(株)製；エポスターＳ）１５ｇを使用した以外は比較例１と同様にしてスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３８】

比較例３

酸化ケイ素のかわりに炭カル（日東粉化工業(株)製；ＮＳ－２００）２５ｇを使用した以外は比較例１と同様にしてスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００３９】

比較例４

内容積１０ｌのヘンシェルミキサーに、懸濁重合法で作られた粒子径が３０～３００μｍの範囲にある熱可塑性ポリウレタン系樹脂粉末（大日本インキ化学工業(株)製；パンデックス）３ｋｇを仕込み、予め可塑剤（ＤＩＤＰ）に分散したブルー系顔料ペースト（顔料分５０％）１２０ｇ、離型剤としてステアリン酸亜鉛１５ｇを一定回転速度でドライブレンドした。

９０～１００℃で低速撹拌しながら２０分間放置、水冷で４０℃以下の温度に冷却してスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を得た。

【００４０】

性能評価

表皮の作成：予め２３０℃に加熱されたしぼ模様の入ったＮｉ電鋳型にスラッシュ成形用粉末樹脂組成物を充填、２分放置後余分な粉末樹脂組成物を排出する。２３０℃で更に３０秒加熱、水冷後Ｎｉ電鋳型から剥がして厚み約１ｍｍの表皮材を作成した。

【００４１】

下記の試験により性能を評価した。結果を表１に示す。

（１）流動性（粉流れ性）：２２０ＣＣのガラス瓶に粉体を半分満たし４５°に傾け、粉体の流れ方を下記の３段階で評価した

○‥‥良好

△‥‥若干流動性不足

×‥‥ブロックが認められ不良

【００４２】

（２）溶融性：上記表皮材の裏側表面の平滑性、艶の状態を目視で観察、下記の４段階で評価した。

◎‥‥艶、平滑性とも十分である。

○‥‥平滑性はあるが、艶が不足している。

△‥‥艶はあるが、平滑性が不足している。

×‥‥完全に艶が引け、表面がざらざらしている。

【００４３】

（３）耐熱性：１１０℃雰囲気のギヤーオーブン式加熱炉（佐竹理化化学機械(株)製）に表皮材を１００時間放置、表皮の艶としぼ模様の保持性を目視で観察し、下記の４段階で評価した。

◎‥‥艶、しぼ模様とも殆ど変化が認められない。

○‥‥艶はわずかに増しているが、しぼ模様は殆ど変化が認められない

△‥‥艶がかなり増し、表皮材表面が溶け、しぼ模様もかなり消失が認められる。

×‥‥表皮材が溶け、しぼ模様が完全に消失している。

【００４４】

【表１】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
流動性	○	○	○	○	○	○	△	×
溶融性	○	○	◎	◎	×	△	○	△
耐熱性	◎	◎	◎	◎	○	△	△	×

【００４５】

【発明の効果】

本発明のマレイミド重合体微粒子粉末は、成形時の組成物の溶融性を損なうことなく、艶消し表皮材の表面における経時的な艶の発生を防止し、しぼ模様を保持出来、熱可塑性ポリウレタン系スラッシュ成形材料用として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
Ｂ２９Ｋ 75:00 Ｂ２９Ｋ 75:00

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C08L 75/00- 75/16
C08L 35/00- 35/08
B29C 41/18