



(10) 授权公告号 CN 111601846 B

(45) 授权公告日 2022.07.01

(21) 申请号 201880071127.9

(22) 申请日 2018.08.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111601846 A

(43) 申请公布日 2020.08.28

(30) 优先权数据
2017-213003 2017.11.02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.04.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/030856 2018.08.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/087534 JA 2019.05.09

(73) 专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府
专利权人 龙田化学株式会社

(72) 发明人 武贞健太郎 清水信行

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 沈雪 杨薇

(51) Int.Cl.
C08L 27/06 (2006.01)
B29C 41/18 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B60R 13/02 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 1126220 A, 1996.07.10
CN 101889054 A, 2010.11.17
CN 102933374 A, 2013.02.13
JP 2016169318 A, 2016.09.23
WO 0194460 A2, 2001.12.13

审查员 赵然然

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体

(57) 摘要

本发明涉及一种粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其含有平均粒径为50 μm以上且500 μm以下、平均聚合度为1350以上的氯乙烯系树脂(A)、平均粒径为0.01 μm以上且小于50 μm的氯乙烯系树脂(B)、增塑剂、及磷酸酯,上述磷酸酯为聚氧化烯烷基磷酸酯,相对于氯乙烯系树脂(A) 100质量份,氯乙烯系树脂(B)的配合量为5质量份以上且40质量份以下、增塑剂的配合量为120质量份以上且150质量份以下、聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量为0.1质量份以上且3.0质量份以下。由此提供可得到耐热老化性良好、与发泡聚氨酯层的粘接性高、容易从搪塑成型用模具脱模、且臭气得到了减少的成型体的粉体成型用氯

乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

1. 一种粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其含有平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下的氯乙烯系树脂(A)、平均粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $50\mu\text{m}$ 的氯乙烯系树脂(B)、增塑剂、及磷酸酯,

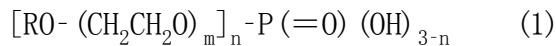
氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度为1350以上,所述磷酸酯为聚氧化烯烷基醚磷酸酯,所述聚氧化烯烷基醚磷酸酯为选自聚氧乙烷烷基醚磷酸酯、聚氧丙烷烷基醚磷酸酯中的一种以上,

相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份,氯乙烯系树脂(B)的配合量为5质量份以上且40质量份以下、增塑剂的配合量为120质量份以上且150质量份以下、聚氧化烯烷基醚磷酸酯的配合量为0.1质量份以上且3.0质量份以下。

2. 根据权利要求1所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其中,所述增塑剂包含偏苯三酸系增塑剂。

3. 根据权利要求1或2所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其中,所述聚氧化烯烷基醚磷酸酯为聚氧乙烷烷基醚磷酸酯。

4. 根据权利要求3所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其中,所述聚氧乙烷烷基醚磷酸酯具有下述通式(1)表示的结构,



通式(1)中,R为碳原子数为1以上且20以下的烷基,m为1以上且10以下的整数,n为1以上且3以下的整数。

5. 根据权利要求4所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其中,所述通式(1)中,R为碳原子数为4以上且16以下的烷基,m为2以上且10以下的整数,n为2。

6. 根据权利要求1或2所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其中,氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度为3800以下。

7. 根据权利要求1或2所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其用于粉末搪塑成型。

8. 一种氯乙烯系树脂成型体,其是将权利要求1~7中任一项所述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物进行粉末搪塑成型而成的。

9. 根据权利要求8所述的氯乙烯系树脂成型体,其为车辆内装材料用表皮。

10. 一种层叠体,其是将发泡聚氨酯层、和权利要求8或9所述的氯乙烯系树脂成型体层叠而成的。

11. 根据权利要求10所述的层叠体,其为车辆内装材料。

粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及适宜用于粉末搪塑成型的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

背景技术

[0002] 氯乙烯系树脂组合物具有优异的耐化学药品性、耐久性,特别是将配合有增塑剂的氯乙烯系树脂组合物成型而得到的成型体的柔软性优异,手感也良好,带来高级感,因此,已被广泛用作仪表面板、门饰板等汽车内装部件的表皮材料。特别地,对氯乙烯系树脂组合物进行粉末搪塑成型而得到的成型体与聚氨酯树脂层等的层叠体等以被适宜地用作了汽车内装部件。

[0003] 然而,对配合有增塑剂的氯乙烯系树脂组合物进行成型而得到的成型体由于热、光等的影响,增塑剂会转移至成型体的表面,存在成型体容易丧失柔软性的问题。因此,在专利文献1中提出了下述方案:通过在配合有增塑剂的氯乙烯系树脂组合物中进一步配合羟基改性硅油,从而降低增塑剂的渗出性,并且提高与聚氨酯发泡成型体的粘接性。在专利文献2中提出了下述方案:通过使用包含平均聚合度为2300~4100的氯乙烯系树脂粒子、和含有偏苯三酸酯系增塑剂和/或均苯四酸酯系增塑剂的增塑剂的氯乙烯系树脂组合物,从而使成型体的耐热老化性良好。在专利文献3中提出了下述方案:通过使用含有平均粒径不同的2种氯乙烯系树脂粒子、和特定的偏苯三酸系增塑剂的氯乙烯系树脂组合物,从而使成型体的拉伸特性等物性良好。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2012-7026号公报

[0007] 专利文献2:W02014/091867号

[0008] 专利文献3:日本特开2015-67728号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 另一方面,对于粉末搪塑成型的情况而言,要求容易将成型体从模具剥离。另外,在作为车辆内装材料的表皮使用的情况下,对臭气的要求也高。

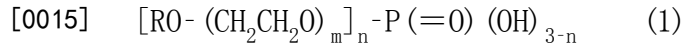
[0011] 本发明提供可得到耐热老化性良好、与发泡聚氨酯层的粘接性高、容易从搪塑成型用模具脱模、且臭气得到了减少的成型体的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 本发明涉及一种粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,其含有平均粒径为50 μm 以上且500 μm 以下的氯乙烯系树脂(A)、平均粒径为0.01 μm 以上且小于50 μm 的氯乙烯系树脂(B)、增

塑剂、及磷酸酯,氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度为1350以上,上述磷酸酯为聚氧化烯烷基磷酸酯,相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份,氯乙烯系树脂(B)的配合量为5质量份以上且40质量份以下、增塑剂的配合量为120质量份以上且150质量份以下、聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量为0.1质量份以上且3.0质量份以下。

[0014] 在本发明中,优选上述增塑剂包含偏苯三酸系增塑剂。在本发明中,优选上述聚氧化烯烷基磷酸酯为聚氧乙烷基磷酸酯。在本发明中,优选上述聚氧乙烷基磷酸酯具有下述通式(1)表示的结构。



[0016] (通式(1)中,R为碳原子数为1以上且20以下的烷基,m为1以上且10以下的整数,n为1以上且3以下的整数。)

[0017] 在本发明中,优选将上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物用于粉末搪塑成型。

[0018] 另外,本发明涉及一种氯乙烯系树脂成型体,其是将上述的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物进行粉末搪塑成型而成的。

[0019] 在本发明中,上述氯乙烯系树脂成型体优选为车辆内装材料用表皮。

[0020] 另外,本发明涉及一种层叠体,其是将发泡聚氨酯层与上述的氯乙烯系树脂成型体层叠而成的。

[0021] 在本发明中,优选上述层叠体为车辆内装材料。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,可以提供可得到耐热老化性良好、与发泡聚氨酯层的粘接性高、容易从搪塑成型用模具脱模、且臭气得到了减少的成型体的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物。另外,根据本发明,可以提供耐热老化性良好、与发泡聚氨酯层的粘接性高、容易从搪塑成型用模具中脱模、臭气得到了减少的氯乙烯系树脂成型体、以及使用了该氯乙烯系树脂成型体的层叠体。

具体实施方式

[0024] 发明人为了解决上述问题而反复进行了深入研究。其结果发现:通过组合使用平均聚合度为1350以上、平均粒径为50 μm 以上且500 μm 以下的氯乙烯系树脂(A)、和平均粒径为0.01 μm 以上且小于50 μm 的氯乙烯系树脂(B)作为氯乙烯系树脂,并使用聚氧化烯烷基磷酸酯作为润滑剂,同时使相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份的氯乙烯系树脂(B)的配合量为5质量份以上且40质量份以下、增塑剂的配合量为120质量份以上且150质量份以下、且聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量为0.1质量份以上且3.0质量份以下,可使得对该氯乙烯系树脂组合物进行成型而得到的氯乙烯系树脂成型体的耐热老化性变高、即热老化后的拉伸伸长率变高,与发泡聚氨酯层的粘接性提高,容易从模具脱模,臭气减少。

[0025] 具体而言,在相对于平均粒径为50 μm 以上且500 μm 以下的氯乙烯系树脂(A)100质量份而配合平均粒径为0.01 μm 以上且小于50 μm 的氯乙烯系树脂(B)5质量份以上且40质量份以下时,会在平均粒径大的粒子状的氯乙烯系树脂(A)的表面的至少一部分配置平均粒径小的微粒状的氯乙烯系树脂(B),由此,氯乙烯系树脂组合物的粉体流动性变高,粉末搪塑成型时的加工性提高。通过相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份而配合增塑剂120质量份以上且150质量份以下,耐热老化性变高,并且,通过使氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度为

1350以上,容易将含有大量增塑剂的氯乙烯系树脂组合物进行粉体化。另外,通过相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份而配合作为润滑剂的聚氧化烯烷基磷酸酯0.1质量份以上且3.0质量份以下,可以使所得成型体与发泡聚氨酯层的粘接性良好,容易从模具脱模,并且臭气减少。

[0026] 氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度只要为1350以上,就没有特别限定。从更容易进行氯乙烯系树脂组合物的粉体化的观点考虑,平均聚合度优选为1400以上。另外,氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度的上限没有特别限定,例如优选为3800以下,从提高对氯乙烯系树脂组合物进行成型而得到的氯乙烯系树脂成型体的柔软性(拉伸伸长率)的观点考虑,平均聚合度优选为3500以下,更优选为3000以下。氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度为上述范围内时,氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯层的粘接性提高。更具体而言,氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度优选为1350以上且3800以下,更优选为1350以上且3500以下,进一步优选为1400以上且3000以下。

[0027] 氯乙烯系树脂(A)的平均粒径只要为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下,就没有特别限定,例如优选为 $100\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $150\mu\text{m}$ 以上。另外,氯乙烯系树脂(A)的平均粒径例如优选为 $300\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $200\mu\text{m}$ 以下。更具体而言,氯乙烯系树脂(A)的平均粒径例如优选为 $100\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $100\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $150\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。氯乙烯系树脂(A)的平均粒径为上述的范围内时,氯乙烯系树脂组合物的粉体流动性提高,并且对氯乙烯系树脂组合物进行成型而得到的氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯层的粘接性提高。在本发明中,氯乙烯系树脂(A)的平均粒径按照JIS K 7369:2009而测定。

[0028] 氯乙烯系树脂(A)没有特别限定,例如可使用氯乙烯单体的均聚物、和/或氯乙烯单体与其它可共聚的单体的共聚物。作为其它可共聚的单体,没有特别限定,可列举例如:乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、氯丙烯、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸酯、乙烯基醚等。

[0029] 氯乙烯系树脂(A)可以通过例如悬浮聚合法、本体聚合法等公知的任意聚合法制造,但从成本低、热稳定性优异的观点考虑,优选通过悬浮聚合法来制造。

[0030] 虽没有特别限定,上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物例如可以含有氯乙烯系树脂(A)30质量%以上,也可以含有35质量%以上。另外,粉体成型用氯乙烯系树脂组合物例如可以含有氯乙烯系树脂(A)60质量%以下,可以含有55质量%以下,可以含有50质量%以下,也可以含有45质量%以下。更具体而言,上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物例如可以含有上述氯乙烯系树脂(A)30质量%以上且60质量%以下,可以含有35质量%以上且55质量%以下。

[0031] 氯乙烯系树脂(B)的平均粒径只要为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小于 $50\mu\text{m}$,没有特别限定,例如优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。另外,氯乙烯系树脂(B)的平均粒径例如优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。更具体而言,氯乙烯系树脂(B)的平均粒径例如优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下。氯乙烯系树脂(B)的平均粒径为上述范围内时,氯乙烯系树脂组合物的粉体流动性提高。在本发明中,氯乙烯系树脂(B)的平均粒径利用激光衍射/散射式的粒度分布测定装置、例如粒度分布测定装置(日机装株式会社制MICROTRAC/HRA(9320-X100))来测定。

[0032] 氯乙烯系树脂(B)的平均聚合度没有特别限定,例如可以为500以上,也可以为800以上。另外,氯乙烯系树脂(B)的平均聚合度的上限没有特别限定,例如可以为2000以下,也

可以为1500以下。更具体而言,氯乙烯系树脂(B)的平均聚合度例如可以为500以上且2000以下,也可以为800以上且1500以下。氯乙烯系树脂(B)的平均聚合度为上述范围内时,氯乙烯系树脂组合物的粉体流动性提高,并且成型加工性变得良好。

[0033] 氯乙烯系树脂(B)没有特别限定,可使用例如氯乙烯单体的均聚物、和/或氯乙烯单体与其它可共聚的单体的共聚物。作为其它可共聚的单体,没有特别限定,可列举例如:乙烯、丙烯、乙酸乙烯酯、氯丙烯、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸酯、乙烯基醚等。

[0034] 氯乙烯系树脂(B)可以通过例如乳液聚合法、种子乳液聚合法、微细悬浮聚合法、种子微细悬浮聚合法等公知的任意聚合法制造,但从容易得到微粒的观点考虑,优选通过微细悬浮聚合法制造。

[0035] 在上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合中,氯乙烯系树脂(B)的配合量只要相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份为5质量份以上且40质量份以下,就没有特别限定,例如,优选为10质量份以上。另外,相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份,氯乙烯系树脂(B)的配合量的上限优选为30质量份以下。氯乙烯系树脂(B)相对于氯乙烯系树脂(A)的配合量为上述的范围内时,氯乙烯系树脂组合物的粉体流动性提高,并且对氯乙烯系树脂组合物进行成型而得到的氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯层的粘接性提高。

[0036] 在上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合中,增塑剂的配合量只要相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份为120质量份以上且150质量份以下,就没有特别限定,例如,从进一步提高氯乙烯系树脂成型体的耐热老化性、进一步降低脱模应力的观点考虑,优选为125质量份以上。另外,从容易进行氯乙烯系树脂组合物的粉体化、容易减少臭气的观点考虑,优选为145质量份以下。更具体而言,相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份,增塑剂的配合量优选为125质量份以上且150质量份以下,更优选为125质量份以上且145质量份以下。

[0037] 作为上述增塑剂,只要是可作为氯乙烯系树脂的增塑剂使用的增塑剂,就没有特别限定。可使用例如:偏苯三酸系增塑剂、苯二甲酸系增塑剂、均苯四酸系增塑剂、环氧系增塑剂、聚酯系增塑剂等。从增塑剂的转移性、渗出性少、进一步提高耐热老化性的观点考虑,优选使用偏苯三酸系增塑剂。从通用性的观点考虑,也可以使用苯二甲酸系增塑剂。

[0038] 作为上述偏苯三酸系增塑剂,没有特别限定,可列举例如:偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、偏苯三酸三正辛酯、偏苯三酸三异辛酯、偏苯三酸三异癸酯、偏苯三酸三异壬酯、偏苯三酸二正辛基单正癸基酯、偏苯三酸二异辛基单异癸基酯等。

[0039] 作为上述邻苯二甲酸系增塑剂,没有特别限定,可列举例如:邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸辛基癸基酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸丁基苄基酯、间苯二甲酸二(2-乙基己基)酯等。

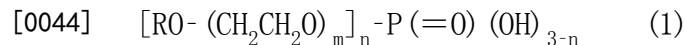
[0040] 作为上述均苯四酸系增塑剂,没有特别限定,可列举例如:均苯四酸四(2-乙基己基)酯、均苯四酸四正辛酯等。作为上述环氧系增塑剂,没有特别限定,可列举例如:环氧化大豆油、环氧化亚麻油、环氧化松浆油脂肪酸(2-乙基己基)酯等。作为上述聚酯系增塑剂,没有特别限定,可列举例如:己二酸(1,3-丁二醇)(2-乙基己醇)酯系聚酯、癸二酸(1,6-己二醇)(2-乙基己醇)酯系聚酯、己二酸(丙二醇)(椰子油脂肪酸)酯系聚酯等。

[0041] 上述的增塑剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0042] 在上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合中,聚氧化烯烷基磷酸酯具有作为赋予内

部滑性的润滑剂的作用,通过使用聚氧化烯烷基磷酸酯,会降低氯乙烯系树脂成型体从搪塑模具脱模时的脱模应力,并且提高氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯层的粘接性。在上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物中,聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量只要相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份为0.1质量份以上且3.0质量份以下,就没有特别限定,例如,从进一步降低氯乙烯系树脂成型体的脱模应力的观点考虑,优选为0.2质量份以上,更优选为0.3质量份以上。另外,从减少氯乙烯系树脂成型体的臭气的观点考虑,优选为2.9质量份以下,更优选为2.8质量份以下。更具体而言,相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份,聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量为0.2质量份以上且3.0质量份以下,更优选为0.3质量份以上且2.9质量份以下。

[0043] 上述聚氧化烯烷基磷酸酯是磷酸与聚氧化烯烷基醚经脱水缩合而得到的化合物。上述聚氧化烯烷基磷酸酯没有特别限定,可以使用例如:聚氧乙烷基磷酸酯、聚氧丙烷基磷酸酯等。从脱模性高的观点考虑,优选使用具有下述通式(1)表示的结构的聚氧乙烷基磷酸酯。



[0045] 在上述通式(1)中,R优选为碳原子数为1以上且20以下的烷基,更优选为碳原子数为3以上且18以下的烷基,进一步优选为碳原子数为4以上且16以下的烷基。m优选为1以上且10以下的整数,更优选为2以上且10以下的整数。n可以为1以上且3以下的整数。即,上述聚氧乙烷基磷酸酯可以为单酯体(n=1)、二酯体(n=2)、三酯体(n=3)中的任意形式。另外,在二酯体(n=2)、三酯体(n=3)的情况下,1分子中的多个聚氧乙烷基可以相同,也可以分别不同。从减少臭气的观点考虑,上述聚氧乙烷基磷酸酯优选为二酯体。作为具有上述通式(1)表示的结构的聚氧乙烷基磷酸酯,可列举例如:日光化学株式会社制造的“DDP-2”(n=2,m=2,R=C12~15)、“DDP-4”(n=2,m=4,R=C12~15)、“DDP-6”(n=2,m=6,R=C12~15)、“DDP-8”(n=2,m=8,R=C12~15)、“DDP-10”(n=2,m=10,R=C12~15)、“TDP-2”(n=3,m=2,R=C12~15)、“TDP-8”(n=3,m=8,R=C12~15)、“TDP-10”(n=3,m=10,R=C12~15)等市售品。这里,“C12~15”是指碳原子数为12~15的烷基。

[0046] 上述聚氧乙烷基磷酸酯可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0047] 上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物可以进一步适宜含有稳定剂、着色剂、抗氧化剂、填充剂、紫外线吸收剂等树脂配合剂。

[0048] 作为上述稳定剂,也可以使用例如:环氧系稳定剂、钡系稳定剂、钙系稳定剂、锡系稳定剂、锌系稳定剂、受阻胺系光稳定剂、钙-锌系(Ca-Zn系)及钡-锌系(Ba-Zn系)等复合稳定剂。上述稳定剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。相对于氯乙烯系树脂(A)100质量份,上述稳定剂优选配合0.01质量份以上且8质量份以下。

[0049] 作为上述着色剂,可列举例如:氧化钛、氧化锌、炭黑等。另外,作为上述着色剂,可使用蓝颜料、红颜料等市售的颜料。上述着色剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0050] 上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物可以通过将氯乙烯系树脂(A)、氯乙烯系树脂(B)、增塑剂、及聚氧化烯烷基磷酸酯、以及根据需要使用的其它树脂配合剂适宜混合而制造。混合方法没有特别限定,优选例如干式混合法。作为混合机,没有特别限定,可使用例如高速混合机等。

[0051] 上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的平均粒径没有特别限定,例如可以为50 μm 以上,可以为100 μm 以上,可以为150 μm 以上。另外,上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的平均粒径没有特别限定,例如可以为500 μm 以下,可以为300 μm 以下,可以为200 μm 以下。更具体而言,上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的平均粒径例如可以为50 μm 以上且500 μm 以下,从粉体流动性的观点考虑,例如优选为100 μm 以上且300 μm 以下,更优选为100 μm 以上且200 μm 以下,进一步优选为150 μm 以上且200 μm 以下。上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的平均粒径按照JIS K 7369:2009而测定。

[0052] 在本说明书中,氯乙烯系树脂(A)及氯乙烯系树脂(B)的平均聚合度按照JIS K 6720-2:1999而测定。

[0053] 上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的粉末收率没有特别限定,例如优选为85%以上,更优选为90%以上。此处,粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的粉末收率如下所述地算出:使用具有筛孔尺寸42(355 μm)的筛孔的筛并使粉体成型用氯乙烯系树脂组合物通过,测定粉体成型用氯乙烯系树脂组合物通过筛之前的质量(Wa)及通过筛之后的质量(Wb),利用下式进行计算。

[0054] 粉末收率(%) = $Wb/Wa \times 100$

[0055] 通过对上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物进行粉末搪塑成型,可得到氯乙烯系树脂成型体。因此,氯乙烯系树脂成型体具有与粉体成型用氯乙烯系树脂组合物同样的组成。需要说明的是,观察上述氯乙烯系树脂成型体的截面时,通过确认粉末搪塑成型中使用的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物(粒子)间的界面,可以确认该成型体是通过粉末搪塑成型而制造的,即该成型体为粉末搪塑成型体。

[0056] 粉末搪塑成型的方法没有特别限定,例如可以利用下述方法:在具备粉盒和搪塑成型用模具(以下也简称为“模具”)的搪塑成型机中,向粉盒中投入上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,并且将模具加热至给定温度(例如230 $^{\circ}\text{C}$ 以上且280 $^{\circ}\text{C}$ 以下),接着将搪塑成型机翻转,使上述粉体成型用氯乙烯系树脂组合物与加热至给定温度的模具的表面接触并保持给定时间(例如3秒以上且15秒以下),然后,再次将搪塑成型机翻转,使模具冷却(例如10 $^{\circ}\text{C}$ 以上且60 $^{\circ}\text{C}$ 以下),将成型体从冷却后的模具剥离。

[0057] 上述氯乙烯系树脂成型体的形状没有特别限定,例如可以为片状。在上述氯乙烯系树脂成型体为片状(以下也记作氯乙烯系树脂片)的情况下,其厚度没有特别限定,例如可以为3.0mm以下,可以为2.0mm以下,可以为1.6mm以下。另外,例如可以为0.5mm以上,可以为0.6mm以上,可以为0.8mm以上。更具体而言,在上述氯乙烯系树脂成型体为片状的情况下,其厚度例如可以为0.5mm以上且3.0mm以下,可以为0.6mm以上且2.0mm以下,可以为0.8mm以上且1.6mm以下。

[0058] 在本发明中,从容易从模具脱模的观点考虑,上述氯乙烯系树脂成型体的脱模应力优选为1.3kg以下,更优选为1.2kg以下,进一步优选为1.1kg以下,特别优选为1.0kg以下。在本发明中,上述氯乙烯系树脂成型体的脱模应力可以如下所述地确认:将以模具温度260 $^{\circ}\text{C}$ 得到的厚度为1.0mm的片状氯乙烯系树脂成型体(氯乙烯系树脂片)进行冷却,直到模具温度达到50 $^{\circ}\text{C}$,然后,从模具剥离氯乙烯系树脂片时,将模具以纵面朝下的方式设置于台秤上,测定将氯乙烯系树脂片以0.25秒/cm的速度从上方开始向下剥离20cm距离时的最大负载,由此确认氯乙烯系树脂成型体的脱模应力。

[0059] 在本发明中,在125℃下加热200小时后(也记作热老化)的氯乙烯系树脂成型体在-10℃下的拉伸伸长率例如优选为140%以上,更优选为160%以上,进一步优选为180%以上。在本发明中,在125℃下加热200小时后的氯乙烯系树脂成型体在-10℃下的拉伸伸长率通过将JIS K 6251中的标线间距离替换为采用保持试样(氯乙烯系树脂成型体)的一对卡盘间的距离的方法而测定。需要说明的是,作为在热老化后的拉伸伸长率的测定中使用的氯乙烯系树脂成型体,可使用在125℃下对将氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯层层叠而形成的树脂层叠体加热200小时后从该树脂层叠体中剥离的氯乙烯系树脂成型体。

[0060] 上述氯乙烯系树脂成型体没有特别限定,可适宜用作例如:汽车等车辆的仪表面板、门饰板、行李箱饰物、座位、立柱罩、顶棚材料、后衣帽架、操纵箱、安全气囊罩、扶手、头枕、仪表壳、防撞垫等车辆内装材料用表皮。

[0061] 可以将上述氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯层(也记作发泡聚氨酯成型体)层叠,以层叠体的形式使用。作为层叠方法,没有特别限定,可列举例如:另行制作氯乙烯系树脂成型体、和发泡聚氨酯成型体后,利用热熔着或热粘接、或者公知的粘接剂等进行贴合的方法;在氯乙烯系树脂成型体上,使成为发泡聚氨酯成型体的原料的异氰酸酯类与多元醇类等反应,从而进行聚合,同时通过公知的方法进行聚氨酯的发泡从而进行层叠的方法等。后者的工序简易,并且在得到各种形状 of 层叠体的情况下,也可以可靠地进行氯乙烯系树脂成型体与发泡聚氨酯成型体的粘接,因而是适宜的。

[0062] 上述层叠体除了具有发泡聚氨酯层、层叠于发泡聚氨酯层的一侧表面的氯乙烯系树脂成型体(也记作氯乙烯系树脂层)以外,还可以具有层叠于发泡聚氨酯层的另一侧表面的其它树脂层。上述其它树脂层可以是例如聚烯烃系树脂(例如聚丙烯和/或聚乙烯-聚丙烯共聚物)或ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)树脂的层。这样的层叠体例如可以通过在上述氯乙烯系树脂层与上述其它树脂层之间进行聚氨酯的发泡成型而制造。

[0063] 上述层叠体没有特别限定,可以适宜用作例如汽车等车辆的仪表面板、门饰板、行李箱饰物、座位、立柱罩、顶棚材料、后衣帽架、操纵箱、安全气囊罩、扶手、头枕、仪表壳、防撞垫等车辆内装材料。

[0064] 实施例

[0065] 以下,利用实施例对本发明更具体地进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于下述的实施例。

[0066] 在实施例及比较例中,使用了下述表1中示出的原材料。

[0067] <氯乙烯系树脂>

[0068] (1) 氯乙烯均聚物、平均聚合度1400、平均粒径159 μm 、株式会社KANEKA制“S1004D”

[0069] (2) 氯乙烯均聚物、平均聚合度3000、平均粒径170 μm 、株式会社KANEKA制“KS-3000”

[0070] (3) 氯乙烯均聚物、平均聚合度3800、平均粒径175 μm 、TAIYO VINYL株式会社制“TH-3800”

[0071] (4) 氯乙烯均聚物、平均聚合度1000、平均粒径210 μm 、株式会社KANEKA制“S1001T”

[0072] (5) 氯乙烯均聚物、平均聚合度1300、平均粒径10 μm 、株式会社KANEKA制“PSM-31”

[0073] <增塑剂>

[0074] (1) 偏苯三酸三正辛酯、株式会社ADEKA制“C-8L”

- [0075] (2) 偏苯三酸三(2-乙基己基)酯、株式会社ADEKA制“C-8”
- [0076] (3) 邻苯二甲酸二异壬酯、CG ESTER株式会社制“DINP”
- [0077] <磷酸酯>
- [0078] (1) 聚氧乙烷烷基(12-15)醚磷酸(2E.0.)、二酯体、蜡状、日光化学株式会社制“DDP-2”
- [0079] (2) 聚氧乙烷烷基(12-15)醚磷酸(6E.0.)、二酯体、蜡状、日光化学株式会社制“DDP-6”
- [0080] (3) 聚氧乙烷烷基(12-15)醚磷酸(10E.0.)、二酯体、蜡状、日光化学株式会社制“DDP-10”
- [0081] (4) 磷酸二(2-乙基己基)酯、液态、东京化成工业株式会社制
- [0082] <稳定剂>
- [0083] (1) 硬脂酸锌
- [0084] (2) 高氯酸钠
- [0085] (3) 受阻胺系光稳定剂(HALS)
- [0086] (4) 环氧化大豆油
- [0087] 润滑剂(脂肪酸酯):1,2-羟基硬脂酸、半蜡状、株式会社ADEKA制“LS-12”
- [0088] (实施例1)
- [0089] <粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的制造>
- [0090] 在100L的高速混合机(株式会社KAWATA制)中添加氯乙烯系树脂(1)100质量份、增塑剂(1)125质量份、磷酸酯(1)0.6质量份、稳定剂(1)5质量份、稳定剂(2)1.5质量份、稳定剂(3)0.3质量份、稳定剂(4)5质量份及颜料(黑)3质量份,在70℃下进行了混合。接下来,将得到的混合物完全干燥后,冷却至50℃以下,添加氯乙烯系树脂(5)25质量份并进行混合,制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物(粉末状)。
- [0091] <氯乙烯系树脂成型体的制造>
- [0092] 使用上述得到的粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,使用具备具有带褶皱平板(纵22cm×横31cm)的搪塑成型用模具和粉盒(纵22cm×横31cm×深16cm)的箱型搪塑成型机,进行了粉末搪塑成型。具体而言,首先,在粉盒中投入粉体成型用氯乙烯系树脂组合物2kg,并且将加热至280℃的搪塑成型用模具设置于搪塑成型机。接着,在模具达到260℃的时刻,将搪塑成型机翻转,以使氯乙烯系树脂片(也记作PVC片)的厚度达到1.0mm的方式,将粉体成型用氯乙烯系树脂组合物在该模具内保持约10~12秒钟后,将搪塑成型机翻转。在经过了60秒钟的时刻,用冷却水将模具冷却至50℃。接下来,将PVC片从模具剥离,得到了氯乙烯系树脂成型体。需要说明的是,将PVC片从模具剥离时,如后文所述地测定了脱模应力。
- [0093] <层叠体的制造>
- [0094] 在发泡成型用模具(190mm×240mm×11mm)底面铺上了上述得到的PVC片。接下来,向PVC片上注入将含有4,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯的A液36g、和含有聚醚多元醇的B液(含有三乙二胺1.0质量%、水1.6质量%)78g混合而制备的原料液,将模具密闭。给定时间后,从模具中回收具有厚度约1mm的PVC片(表皮)、和层叠于该PVC片的厚度约9mm的发泡聚氨酯层(衬里材料)的层叠体。
- [0095] (实施例2~4)

[0096] 使用下述表1中示出的磷酸酯作为磷酸酯,并如下述表1所示地设定磷酸酯的配合量,除此以外,与实施例1同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0097] (实施例5)

[0098] 使用氯乙烯系树脂(2)来代替氯乙烯系树脂(1),除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0099] (实施例6)

[0100] 如下述表1所示地设定增塑剂的配合量,除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0101] (实施例7~8)

[0102] 使用下述表1中示出的增塑剂作为增塑剂,除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0103] (实施例9)

[0104] 使用下述表1中示出的磷酸酯作为磷酸酯,除此以外,与实施例1同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0105] (实施例10)

[0106] 使用氯乙烯系树脂(3)来代替氯乙烯系树脂(1),除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0107] (比较例1~2)

[0108] 如下述表2所示地设定磷酸酯的配合量,除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0109] (比较例3~4)

[0110] 如下述表2所示地设定增塑剂的配合量,并使用1,2-羟基硬脂酸来代替磷酸酯,除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0111] (比较例5)

[0112] 如下述表2所示地设定增塑剂的配合量,除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0113] (比较例6)

[0114] 作为磷酸酯而使用了下述表2中示出的材料,除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0115] (比较例7)

[0116] 使用氯乙烯系树脂(4)来代替氯乙烯系树脂(1),除此以外,与实施例2同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物,但无法进行粉末化。

[0117] (比较例8)

[0118] 如下述表2所示地设定增塑剂的配合量,除此以外,与实施例10同样地制作了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物、氯乙烯系树脂成型体及层叠体。

[0119] 在实施例及比较例中,如下所述地测定了粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的平均粒径及粉末收率。另外,在实施例及比较例中,如下所述地对氯乙烯系树脂成型体的脱模应

力、臭气、热老化后的拉伸伸长率、及聚氨酯粘接性进行了测定/评价。将它们的结果示于下述表1及2。

[0120] (粉末收率)

[0121] 粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的粉末收率如下所述地算出:使用具有筛孔尺寸42(355 μ m)的筛孔的筛,并使粉体成型用氯乙烯系树脂组合物通过,测定粉体成型用氯乙烯系树脂组合物通过筛之前的质量(Wa)及通过筛之后的质量(Wb),并利用下式进行了计算。

[0122] 粉末收率(%) = $Wb/Wa \times 100$

[0123] (平均粒径)

[0124] 粉体成型用氯乙烯系树脂组合物的平均粒径按照JIS K 7369:2009进行了测定。

[0125] (脱模应力)

[0126] 在实施例及比较例中,将PVC片从模具剥离时,将模具以纵面朝下的方式设置于台秤上,测定将PVC片以0.25秒/cm的速度从上方开始向下剥离20cm距离时的最大负载,并将其作为脱模应力。将脱模应力为1.3kg以下判断为从搪塑模具的脱模容易。

[0127] (臭气的评价)

[0128] 将PVC片切断成10cm \times 15cm,修整成圆柱状并投入容量500mL的广口试剂瓶(玻璃制·带磨口盖)中,盖上盖,在100 $^{\circ}$ C的烘箱中加热30分钟,然后由男女各3名(由不吸烟且对臭气敏感的人构成)通过感官试验评价了试剂瓶中的臭气。按照下述基准测定了臭气的程度,将评价者的评分的算数平均值(在小数点后第1位四舍五入)作为评价结果的值。将3以上设为合格。

[0129] 5:无刺激臭

[0130] 4:轻微的刺激臭

[0131] 3:弱的刺激臭

[0132] 2:刺激臭

[0133] 1:强的刺激臭

[0134] (聚氨酯粘接性)

[0135] 聚氨酯粘接性评价如下所述地进行:在制造层叠体后,在室温下经过12小时以上后,将PVC片从发泡聚氨酯层剥离时,将粘接于PVC片的发泡聚氨酯层完全发生材料破坏的情况判断为聚氨酯粘接性良好,如果观察到了界面剥离,哪怕是一部分,也判断为聚氨酯粘接性不良。

[0136] (热老化后的拉伸伸长率)

[0137] 将层叠体放入烘箱,在125 $^{\circ}$ C下加热200小时,由此使该层叠体发生热老化。然后,将PVC片从层叠体剥离。然后,将剥离后的PVC片冲裁成3号哑铃形状,得到了该3号哑铃形状的试样。接着,用一对卡盘(卡盘间距离为40mm)保持该试样的两端。接着,在-10 $^{\circ}$ C的腔室内保持试样3分钟后,以拉伸速度200mm/分测定了该试样的拉伸伸长率(热老化后的拉伸伸长率(%))。将热老化后拉伸伸长率为140%以上的PVC片判断为合格。

[0138]

[表1]

实施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
氯乙系树脂 (质量份)	1 (平均聚合度:1400;平均粒径:159μm)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	2 (平均聚合度:3000;平均粒径:170μm)	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	3 (平均聚合度:3800;平均粒径:175μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	5 (平均聚合度:1300;平均粒径:10μm)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
增塑剂(质量份)	偏苯三酸三正辛酯	125	125	125	125	125	120	-	-	125	125
	偏苯三酸三(2-乙基己基)酯	-	-	-	-	-	-	125	-	-	-
	邻苯二甲酸二异壬酯	-	-	-	-	-	-	-	125	-	-
磷酸酯(质量份)	聚氧乙烯烷基(12-15)醚磷酸(2E.O.)	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚氧乙烯烷基(12-15)醚磷酸(6E.O.)	-	0.6	0.2	2.9	0.6	0.6	0.6	0.6	-	0.6
	聚氧乙烯烷基(12-15)醚磷酸(10E.O.)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-
氯乙系树脂 组合物(粉体)	平均粒径(μm)	197	201	190	191	181	180	203	201	210	190
	粉末收率(%)	94	97	96	95	99	99	94	95	90	99
	脱模应力(kg)	0.7	0.7	0.8	0.4	0.8	1.0	0.8	0.6	0.8	0.6
氯乙系树脂 成型体	热老化后拉伸伸长率(%)	200	198	201	203	224	190	201	141	197	142
	聚氨酯粘接性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	臭气	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[0139]

[表2]

比较例		1	2	3	4	5	6	7	8
氯乙烯系树脂 (质量份)	1 (平均聚合度:1400;平均粒径:159 μ m)	100	100	100	100	100	100	—	—
	3 (平均聚合度:3800;平均粒径:175 μ m)	—	—	—	—	—	—	—	100
	4 (平均聚合度:1000;平均粒径:210 μ m)	—	—	—	—	—	—	100	—
	5 (平均聚合度:1300;平均粒径:10 μ m)	25	25	25	25	25	25	25	25
	增塑剂(质量份)	125	125	125	110	110	125	125	125
磷酸酯(质量份)	偏苯三酸三正辛酯	0.05	3.2	—	—	0.6	—	0.6	0.6
	聚氧乙烯烷基(12-15)醚磷酸(6E.O.) 磷酸二(2-乙基己基)酯	—	—	—	—	—	0.6	—	—
1,2-羟基硬脂酸(质量份)		—	—	0.6	0.6	—	—	—	—
氯乙烯系树脂 组合物(粉体)	平均粒径(μ m)	209	190	224	189	182	202	无法 粉末化	
	粉末收率(%)	90	98	85	99	99	94	—	
	脱模应力(kg)	1.5	0.4	1.2	1.4	1.6	1.4	—	
氯乙烯系树脂 成型体	热老化后拉伸伸长率(%)	205	200	192	173	176	198	—	
	聚氨酯粘接性	良好	良好	不良	不良	良好	良好	—	
	臭气	3	2	3	3	3	1	—	
									1

[0140] 根据上述表1的结果可知,使用了相对于平均粒径为50 μ m以上且500 μ m以下、平均聚合度为1350以上的氯乙烯系树脂(A) 100质量份配合有平均粒径为0.01 μ m以上且小于50 μ m

m的氯乙烯系树脂(B) 5质量份以上且40质量份以下、增塑剂120质量份以上且150质量份以下、聚氧化烯烷基磷酸酯0.1质量份以上且3.0质量份以下的氯乙烯系树脂组合物的实施例1~10的氯乙烯系树脂成型体,容易从搪塑成型用模具脱模,热老化后的拉伸伸长率高、即耐热老化性高,与发泡聚氨酯层的粘接性高,刺激臭也弱。根据实施例1、2、5、7及9、与实施例8的对比可知,含有偏苯三酸系增塑剂作为增塑剂的情况下,热老化后的拉伸伸长率更高,耐热老化性更优异。根据实施例2及5、与实施例10的对比可知,氯乙烯系树脂(A)的平均聚合度为3500以下的情况下,热老化后的拉伸伸长率更高,耐热老化性更优异。

[0141] 另一方面,根据表2的结果可知,在聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量小于0.1质量份的比较例1的情况下,脱模应力超过1.3kg,难以从搪塑成型模具脱模。在聚氧化烯烷基磷酸酯的配合量超过3质量份的比较例2的情况下,臭气评价为2以下,具有刺激臭。在不含聚氧化烯烷基磷酸酯、且使用1,2-羟基硬脂酸作为润滑剂的比较例3~4的情况下,与发泡聚氨酯层的粘接性差。另外,在增塑剂的含量小于120质量份的比较例4的情况下,脱模应力超过1.3kg,难以从搪塑成型用模具脱模。在含有聚氧化烯烷基磷酸酯但增塑剂的含量小于120质量份的比较例5的情况下,也是脱模应力超过1.3kg,难以从搪塑成型用模具脱模。在使用磷酸二(2-乙基己基)酯作为磷酸酯的比较例6的情况下,脱模应力超过1.3kg,难以从搪塑成型用模具脱模,并且臭气评价为1,刺激臭强。在使用了平均粒径为50 μ m以上且500 μ m以下、但平均聚合度小于1350的氯乙烯系树脂的比较例7的情况下,未能得到粉末化的氯乙烯系树脂组合物。在增塑剂的配合量超过150质量份的比较例8中,臭气评价为1,刺激臭强。