



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119384459 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202380051387.0

(22) 申请日 2023.09.22

(30) 优先权数据

2022-156973 2022.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/034593 2023.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070984 JA 2024.04.04

(71) 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 藤原崇伦

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

专利代理师 杨雯晶 杨卫萍

(51) Int.Cl.

C08L 27/06 (2006.01)

B32B 5/18 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

氯乙烯树脂组合物、氯乙烯树脂成型体以及
层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体的氯乙烯树脂组合物。本发明的氯乙烯树脂组合物包含氯乙烯树脂、数均分子量小于8000的聚酯增塑剂、数均分子量为8000以上的聚酯树脂。另外,氯乙烯树脂组合物优选用于粉体成型。

1. 一种氯乙烯树脂组合物,其包含氯乙烯树脂、数均分子量小于8000的聚酯增塑剂、以及数均分子量为8000以上的聚酯树脂。

2. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂的含量相对于100质量份的所述氯乙烯树脂为0.1质量份以上且50质量份以下。

3. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂含有来自二羧酸的结构单元和烯化氧结构单元。

4. 根据权利要求3所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述二羧酸含有芳香族二羧酸。

5. 根据权利要求4所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述芳香族二羧酸含有对苯二甲酸和间苯二甲酸中的至少一者。

6. 根据权利要求3所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述烯化氧结构单元含有选自环氧乙烷结构单元、四亚甲基氧化物以及2,2-二甲基环氧丙烷结构单元中的至少一种。

7. 根据权利要求3所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述聚酯树脂具有所述烯化氧结构单元连续排列而成的聚环氧烷区域。

8. 根据权利要求7所述的氯乙烯树脂组合物,其中,在使所述聚酯树脂中的全部结构单元为100摩尔%的情况下,所述聚环氧烷区域所包含的所述烯化氧结构单元的比例为5摩尔%以上且80摩尔%以下。

9. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述聚酯增塑剂的含量相对于100质量份的所述氯乙烯树脂为30质量份以上且200质量份以下。

10. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述氯乙烯树脂组合物用于粉体成型。

11. 根据权利要求1所述的氯乙烯树脂组合物,其中,所述氯乙烯树脂组合物用于粉末搪塑成型。

12. 一种氯乙烯树脂成型体,其是将权利要求1~11中任一项所述的氯乙烯树脂组合物成型而成的。

13. 根据权利要求12所述的氯乙烯树脂成型体,其中,所述氯乙烯树脂成型体为汽车仪表板表皮用。

14. 一种层叠体,其具有发泡聚氨酯成型体和权利要求12所述的氯乙烯树脂成型体。

15. 根据权利要求14所述的层叠体,其中,所述层叠体为汽车仪表板用。

氯乙烯树脂组合物、氯乙烯树脂成型体以及层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氯乙烯树脂组合物、氯乙烯树脂成型体以及层叠体。

背景技术

[0002] 氯乙烯树脂通常由于耐寒性、耐热性、耐油性等特性优异,因此被用于各种用途。

[0003] 具体而言,例如,在汽车仪表板和车门内饰等汽车内饰部件的形成中,使用由氯乙烯树脂成型体形成的表皮、在由氯乙烯树脂成型体形成的表皮上加衬发泡聚氨酯等发泡体而成的层叠体等汽车内饰材料。

[0004] 而且,构成汽车仪表板等汽车内饰部件的表皮的氯乙烯树脂成型体可通过例如使用粉末搪塑成型等粉体成型的方法将包含氯乙烯树脂、增塑剂和添加剂的氯乙烯树脂组合物进行成型来制造(例如,参照专利文献1)。

[0005] 具体而言,例如在专利文献1中,通过将包含氯乙烯树脂颗粒、聚酯增塑剂等增塑剂、以及水滑石系稳定剂、沸石系稳定剂和 β -二酮类等添加剂的氯乙烯树脂组合物粉末搪塑成型,制造了氯乙烯树脂成型体。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2012-197394号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,使用包含聚酯增塑剂的上述现有技术的氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体在低温下的拉伸伸长率(以下,有时称为“低温拉伸伸长率”)存在改善的余地。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体的氯乙烯树脂组合物。

[0012] 此外,本发明的目的在于提供一种低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体。

[0013] 进而,本发明的目的在于提供一种具有该氯乙烯树脂成型体的层叠体。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人以解决上述问题为目的进行了深入研究。然后,本发明人发现,如果使用包含数均分子量小于规定值的聚酯增塑剂和数均分子量为规定值以上的聚酯树脂的氯乙烯树脂组合物,则能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明是[1]一种氯乙烯树脂组合物,其包含氯乙烯树脂、数均分子量小于8000的聚酯增塑剂以及数均分子量为8000以上的聚酯树脂。

[0017] 如果像这样根据包含氯乙烯树脂、数均分子量小于上述规定值的聚酯增塑剂和数均分子量为上述规定值以上的聚酯树脂的氯乙烯树脂组合物,则能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体。

[0018] 另外,在本发明中,聚酯增塑剂和聚酯树脂的“数均分子量”能够使用本说明书的实施例所记载的方法进行测定。

[0019] [2]在上述[1]的氯乙烯树脂组合物中,优选上述聚酯树脂的含量相对于100质量份的上述氯乙烯树脂为0.1质量份以上且50质量份以下。

[0020] 如果聚酯树脂的含量在上述规定的范围内,则能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。此外,如果聚酯树脂的含量在上述规定的范围内,则能够使氯乙烯树脂组合物的粉体流动性提高。

[0021] [3]在上述[1]或[2]的氯乙烯树脂组合物中,优选上述聚酯树脂含有来自二羧酸的结构单元和烯化氧结构单元。

[0022] [4]在上述[3]的氯乙烯树脂组合物中,优选上述二羧酸含有芳香族二羧酸。

[0023] 如果使用芳香族二羧酸作为形成聚酯树脂中的来自二羧酸的结构单元的二羧酸,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0024] [5]在上述[4]的氯乙烯树脂组合物中,优选上述芳香族二羧酸含有对苯二甲酸和间苯二甲酸中的至少一者。

[0025] 如果使用对苯二甲酸和间苯二甲酸中的至少一者作为芳香族二羧酸,则能够更进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0026] [6]在上述[3]~[5]中任一项的氯乙烯树脂组合物中,优选上述烯化氧结构单元含有选自环氧乙烷结构单元、四亚甲基氧化物以及2,2-二甲基环氧丙烷结构单元中的至少一者。

[0027] 如果聚酯树脂含有上述规定的烯化氧结构单元,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0028] [7]在上述[3]~[6]中任一项的氯乙烯树脂组合物中,优选上述聚酯树脂具有上述烯化氧结构单元连续排列而成的聚环氧烷区域。

[0029] 如果聚酯树脂具有聚环氧烷区域,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0030] [8]在上述[7]的氯乙烯树脂组合物中,优选在使上述聚酯树脂中的全部结构单元为100摩尔%的情况下,上述聚环氧烷区域所包含的上述烯化氧结构单元的比例为5摩尔%以上且80摩尔%以下。

[0031] 如果聚环氧烷区域所包含的烯化氧结构单元的比例在上述规定的范围内,则能够在更进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。

[0032] 另外,在本发明中,在使上述聚酯树脂中的全部结构单元为100摩尔%的情况下的各结构单元的比例(即,聚酯树脂的组成)能够使用本说明书的实施例所记载的方法进行测定。

[0033] [9]在上述[1]~[8]中任一项的氯乙烯树脂组合物中,优选上述聚酯增塑剂的含量相对于100质量份的上述氯乙烯树脂为30质量份以上且200质量份以下。

[0034] 如果聚酯增塑剂的含量在上述规定的范围内,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。此外,如果聚酯增塑剂的含量在上述规定的范围内,则能够在确保氯乙烯树脂组合物的粉体流动性充分高的同时,提高形成的氯乙烯树脂成型体的耐热

收缩性。

[0035] [10]上述[1]~[9]中任一项的氯乙烯树脂组合物优选用于粉体成型。

[0036] 如果将氯乙烯树脂组合物用于粉体成型,则能够容易得到能够良好地用作例如汽车仪表板用表皮等汽车内饰材料的氯乙烯树脂成型体。

[0037] [11]上述[1]~[10]中任一项的氯乙烯树脂组合物优选用于粉末搪塑成型。

[0038] 如果将氯乙烯树脂组合物用于粉末搪塑成型,则能够更容易得到能够良好地用作例如汽车仪表板用表皮等汽车内饰材料的氯乙烯树脂成型体。

[0039] 此外,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明是[12]一种氯乙烯树脂成型体,其为将上述[1]~[11]中任一项的氯乙烯树脂组合物成型而成的。

[0040] 像这样,将上述氯乙烯树脂组合物成型而成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率优异,因此能够良好地用作汽车内饰材料。

[0041] [13]上述[12]氯乙烯树脂成型体优选用于汽车仪表板表皮。

[0042] 如果将本发明的氯乙烯树脂成型体用于汽车仪表板的表皮,则能够制造具有低温拉伸伸长率优异的表皮的汽车仪表板。

[0043] 然后,本发明的目的在于有利地解决上述问题,本发明是[14]一种层叠体,其具有发泡聚氨酯成型体和上述[12]或[13]的氯乙烯树脂成型体。

[0044] 具有发泡聚氨酯成型体和上述氯乙烯树脂成型体的层叠体具备低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体部分。

[0045] [15]上述[14]的层叠体优选用于汽车仪表板。

[0046] 像这样,如果将本发明的层叠体用于汽车仪表板,则能够提高制造的汽车仪表板的表皮的低温拉伸伸长率。

[0047] 发明效果

[0048] 根据本发明,能够提供一种能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体的氯乙烯树脂组合物。

[0049] 此外,根据本发明,能够提供一种低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体。

[0050] 进而,根据本发明,能够提供一种具有该氯乙烯树脂成型体的层叠体。

具体实施方式

[0051] 以下,对本发明的实施方式进行详细地说明。

[0052] 本发明的氯乙烯树脂组合物能够在例如形成本发明的氯乙烯树脂成型体时使用。而且,使用本发明的氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体能够适合用作例如汽车仪表板和车门内饰等汽车内饰部件具有的表皮等汽车内饰材料。

[0053] 此外,本发明的氯乙烯树脂成型体能够在例如形成本发明的层叠体时使用。而且,使用本发明的氯乙烯树脂成型体形成的层叠体能够适合用作在制造例如汽车仪表板和车门内饰等汽车内饰部件时使用的汽车内饰材料。

[0054] (氯乙烯树脂组合物)

[0055] 本发明的氯乙烯树脂组合物的特征在于包含(a)氯乙烯树脂、(b)数均分子量小于规定值的聚酯增塑剂(以下,有时简称为“(b)聚酯增塑剂”)以及(c)数均分子量为规定值以上的聚酯树脂(以下,有时简称为“(c)聚酯树脂”)。

[0056] 另外,本发明的氯乙烯树脂组合物还可以任意地进一步包含除上述(b)聚酯增塑剂以外的增塑剂(以下,有时称为“(d)其它增塑剂”)。

[0057] 进而,本发明的氯乙烯树脂组合物也可以任意地进一步包含除上述(a)氯乙烯树脂、(b)聚酯增塑剂、(c)聚酯树脂以及(d)其它增塑剂以外的添加剂。

[0058] 而且,如果为本发明的氯乙烯树脂组合物,则能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体。

[0059] 因此,如果使用本发明的氯乙烯树脂组合物,则能够得到防雾性优异的汽车仪表板用表皮和车门内饰用表皮等适合作为汽车内饰材料的氯乙烯树脂成型体。

[0060] 另外,例如,从使用本发明的氯乙烯树脂组合物容易得到能够良好地用作汽车内饰材料的氯乙烯树脂成型体的观点出发,本发明的氯乙烯树脂组合物优选用于粉体成型,更优选用于粉末搪塑成型。

[0061] <(a)氯乙烯树脂>

[0062] 作为(a)氯乙烯树脂,通常使用颗粒状的氯乙烯树脂。而且,作为(a)氯乙烯树脂,例如能够含有一种或两种以上的氯乙烯树脂颗粒,能够任意地进一步含有一种或两种以上的氯乙烯树脂微粒。其中,(a)氯乙烯树脂优选至少含有氯乙烯树脂颗粒,更优选含有氯乙烯树脂颗粒和氯乙烯树脂微粒。

[0063] 而且,(a)氯乙烯树脂能够通过悬浮聚合法、乳液聚合法、溶液聚合法、本体聚合法等以往已知的任一种制造方法来制造。

[0064] 另外,在本说明书中“树脂颗粒”是指粒径为 $30\mu\text{m}$ 以上的颗粒,“树脂微粒”是指粒径小于 $30\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0065] 此外,作为(a)氯乙烯树脂,除由氯乙烯单体单元形成的均聚物以外,还可举出优选含有50质量%以上、更优选含有70质量%以上的氯乙烯单体单元的

[0066] 氯乙烯系共聚物。而且,作为能够构成氯乙烯系共聚物的、能够与氯乙烯单体共聚的单体(共聚单体)的具体例子,能够使用例如国际公开第2016/098344号中记载的单体。此外,这些成分可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0067] <<氯乙烯树脂颗粒>>

[0068] 在氯乙烯树脂组合物中,氯乙烯树脂颗粒通常作为基体树脂(基材)发挥作用。此外,氯乙烯树脂颗粒优选通过悬浮聚合法来制造。

[0069] [平均聚合度]

[0070] 而且,构成氯乙烯树脂颗粒的氯乙烯树脂的平均聚合度优选为800以上,更优选为1000以上,优选为5000以下,更优选为3000以下,进一步优选为2800以下。如果构成氯乙烯树脂颗粒的氯乙烯树脂的平均聚合度在上述下限以上,则能够在确保使用氯乙烯树脂组成物形成的氯乙烯树脂成型体的物理强度充分高的同时,提高例如拉伸特性,特别是拉伸伸长率。而且,拉伸伸长率良好的氯乙烯树脂成型体能够适合用作例如在气囊膨胀、展开时,碎片不会飞散而按设计裂开的、延展性优异的汽车仪表板的表皮等汽车内饰材料。另一方面,如果构成氯乙烯树脂颗粒的氯乙烯树脂的平均聚合度在上述上限以下,则能够提高氯乙烯树脂组合物的熔融性。

[0071] 此外,构成氯乙烯树脂颗粒的氯乙烯树脂的平均聚合度可以为1400以上,也可以为1500以上,也可以为1600以上,此外,可以为1600以下,也可以为1500以下,也可以为1400

以下。

[0072] 另外,在本发明中,“平均聚合度”能够根据JIS K6720-2来测定。

[0073] [平均粒径]

[0074] 此外,氯乙烯树脂颗粒的平均粒径通常为30 μm 以上,优选为50 μm 以上,更优选为100 μm 以上,优选为500 μm 以下,更优选为200 μm 以下。如果氯乙烯树脂颗粒的平均粒径在上述下限以上,则能够提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性。另一方面,如果氯乙烯树脂颗粒的平均粒径在上述上限以下,则能够提高氯乙烯树脂组合物的熔融性,提高使用该氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的表面平滑性。

[0075] 另外,在本发明中,“平均粒径”能够根据JIS Z8825,通过激光衍射法以体积平均粒径的形式进行测定。

[0076] [含有比例]

[0077] 而且,(a)氯乙烯树脂中的氯乙烯树脂颗粒的含有比例优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,能够设为100质量%,优选为95质量%以下,更优选为90质量%以下。如果(a)氯乙烯树脂中的氯乙烯树脂颗粒的含有比例在上述下限以上,则能够在确保使用氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的物理强度充分高的同时,提高拉伸伸长率。另一方面,如果(a)氯乙烯树脂中的氯乙烯树脂颗粒的含有比例在上述上限以下,则能够提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性。

[0078] <<氯乙烯树脂微粒>>

[0079] 在氯乙烯树脂组合物中,氯乙烯树脂微粒通常作为隔离剂(粉体流动性改良剂)发挥作用。另外,氯乙烯树脂微粒优选通过乳液聚合法来制造。

[0080] [平均聚合度]

[0081] 而且,构成氯乙烯树脂微粒的氯乙烯树脂的平均聚合度优选为500以上,更优选为700以上,优选为2600以下,更优选为2400以下。如果构成作为隔离剂的氯乙烯树脂微粒的氯乙烯树脂的平均聚合度在上述下限以上,则能够在提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时,提高使用该氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的拉伸伸长率。另一方面,如果构成氯乙烯树脂颗粒的氯乙烯树脂的平均聚合度在上述上限以下,则能够提高氯乙烯树脂组合物的熔融性,提高使用该氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的表面平滑性。

[0082] [平均粒径]

[0083] 此外,氯乙烯树脂微粒的平均粒径通常小于30 μm ,优选为10 μm 以下,更优选为5 μm 以下,优选为0.1 μm 以上,更优选为1 μm 以上。如果氯乙烯树脂微粒的平均粒径在上述下限以上,则能够在不过度减小例如作为隔离剂的尺寸的情况下,提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性。另一方面,如果氯乙烯树脂微粒的平均粒径在上述上限以下,则能够提高氯乙烯树脂组合物的熔融性,提高形成的氯乙烯树脂成型体的表面平滑性。

[0084] [含有比例]

[0085] 而且,(a)氯乙烯树脂中的氯乙烯树脂微粒的含有比例可以为0质量%,优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下。如果(a)氯乙烯树脂中的氯乙烯树脂微粒的含有比例在上述下限以上,则能够提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性。另一方面,如果(a)氯乙烯树脂中的氯乙烯树脂微粒的含有比例在上述上

限以下,则能够提高使用氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的物理强度。

[0086] <(b) 聚酯增塑剂>

[0087] (b) 聚酯增塑剂是能够对使用氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体赋予柔软性而提高该氯乙烯树脂成型体的拉伸特性(特别是低温拉伸伸长率)的成分。此外,通过使用(b) 聚酯增塑剂作为增塑剂,从而在制作使用氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体上加衬发泡聚氨酯成型体而成的层叠体的情况下,(b) 聚酯增塑剂即使在高温下也不易从氯乙烯树脂成型体向发泡聚氨酯成型体转移,因此能够提高氯乙烯树脂成型体的耐热收缩性。

[0088] 作为(b) 聚酯增塑剂,没有特别限定,能够使用例如含有来自己二酸的结构单元的聚酯(己二酸系聚酯)、含有来自癸二酸的结构单元的聚酯(癸二酸系聚酯)、以及含有来自邻苯二甲酸的结构单元的聚酯(邻苯二甲酸系聚酯)等聚酯。另外,这些聚酯可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0089] 从进一步提高氯乙烯树脂成型体的耐热收缩性的观点出发,作为(b) 聚酯增塑剂,尤其优选使用己二酸系聚酯(含有来自己二酸的结构单元的聚酯)。

[0090] <<数均分子量(Mn)>>

[0091] (b) 聚酯增塑剂的数均分子量(Mn)需要小于8000,优选为7000以下,更优选为6000以下,进一步优选为5000以下,更进一步优选为4000以下。

[0092] 如果(b) 聚酯增塑剂的数均分子量(Mn)小于8000,则能够充分地提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。此外,如果(b) 聚酯增塑剂的数均分子量在上述上限以下,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0093] 另外,(b) 聚酯增塑剂的数均分子量(Mn)的下限没有特别限定,例如,优选为500以上,更优选为1000以上,进一步优选为2000以上。

[0094] <<粘度>>

[0095] (b) 聚酯增塑剂的粘度优选为500mPa·s以上,更优选为1000mPa·s以上,优选为8000mPa·s以下,更优选为5000mPa·s以下,进一步优选为4000mPa·s以下。

[0096] 另外,“粘度”能够根据JIS Z8803,在23℃的温度进行测定。

[0097] <<含量>>

[0098] 在氯乙烯树脂组合物中的(b) 聚酯增塑剂的含量相对于100质量份的上述(a) 氯乙烯树脂优选为30质量份以上,更优选为50质量份以上,进一步优选为70质量份以上,更进一步优选为80质量份以上,再更进一步优选为85质量份以上,优选为200质量份以下,更优选为180质量份以下,进一步优选为150质量份以下,更进一步优选为130质量份以下,再更进一步优选为110质量份以下。如果氯乙烯树脂组合物中的(b) 聚酯增塑剂的含量在上述下限以上,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率和耐热收缩性。另一方面,如果氯乙烯树脂组合物中的(b) 聚酯增塑剂的含量在上述上限以下,则能够确保氯乙烯树脂组合物的粉体流动性充分高。

[0099] 另外,氯乙烯树脂组合物中的(b) 聚酯增塑剂的含量相对于100质量份的上述(a) 氯乙烯树脂可以为90质量份以上,也可以为95质量份以上,也可以为100质量份以上,此外,可以为100质量份以下,也可以为95质量份以下,也可以为90质量份以下。

[0100] <(c) 聚酯树脂>

[0101] (c) 聚酯树脂是能够提高使用氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率(特别是加热后的低温拉伸伸长率)的成分。

[0102] <<数均分子量(Mn)>>

[0103] 在此, (c) 聚酯树脂的数均分子量(Mn) 需要为8000以上, 优选为10000以上, 更优选为15000以上, 进一步优选为20000以上, 更进一步优选为25000以上, 再更进一步优选为30000以上, 特别优选为33000以上, 优选为100000以下, 更优选为80000以下, 进一步优选为60000以下, 更进一步优选为50000以下, 再更进一步优选为43000以下。

[0104] 如果(c) 聚酯树脂的数均分子量(Mn) 为8000以上, 则能够充分地提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。此外, 如果(c) 聚酯树脂的数均分子量(Mn) 在上述下限以上, 则能够在提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时, 进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率, 此外, 能够抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面, 如果(c) 聚酯树脂的数均分子量(Mn) 在上述上限以下, 则能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时, 抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。

[0105] 另外, (c) 聚酯树脂的数均分子量(Mn) 可以为35000以上, 也可以为38000以上, 此外, 可以为38000以下, 也可以为35000以下, 也可以为33000以下, 也可以为30000以下。

[0106] <<重均分子量(Mw)>>

[0107] (c) 聚酯树脂的重均分子量(Mw) 优选为9000以上, 优选为12000以上, 更优选为18000以上, 进一步优选为20000以上, 更进一步优选为40000以上, 再更进一步优选为50000以上, 特别优选为60000以上, 优选为150000以下, 更优选为120000以下, 进一步优选为100000以下, 更进一步优选为90000以下, 再更进一步优选为80000以下。

[0108] 如果(c) 聚酯树脂的重均分子量(Mw) 在上述下限以上, 则能够在提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时, 进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率, 此外, 也能够抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面, 如果(c) 聚酯树脂的重均分子量(Mw) 在上述上限以下, 则能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时, 抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。

[0109] 此外, (c) 聚酯树脂的重均分子量(Mw) 可以为63000以上, 也可以为65000以上, 此外, 可以为65000以下, 也可以为63000以下, 也可以为60000以下, 也可以为50000以下。

[0110] 另外, 在本发明中, “(c) 聚酯树脂的重均分子量”能够使用本说明书的实施例所记载的方法进行测定。

[0111] <<组成>>

[0112] (c) 聚酯树脂没有特别限定, 优选含有来自二羧酸的结构单元和烯化氧结构单元。

[0113] 而且, (c) 聚酯树脂能够通过例如使二羧酸和二醇进行酯化反应并进行缩聚从而得到。

[0114] [来自二羧酸的结构单元]

[0115] (c) 聚酯树脂中的来自二羧酸的结构单元为由通过二羧酸形成的结构构成的重复单元。

[0116] 作为能够形成(c) 聚酯树脂中的来自二羧酸的结构单元(重复单元)的二羧酸, 能够使用: 对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸; 己二酸、壬二酸、癸二酸、1,4-环己烷二羧酸等脂肪族二羧酸等。

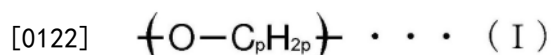
[0117] 另外,这些可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0118] 而且,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,作为二羧酸,优选至少使用芳香族二羧酸,更优选使用对苯二甲酸和间苯二甲酸中的至少一者,进一步优选至少使用间苯二甲酸,更进一步优选并用对苯二甲酸和间苯二甲酸。

[0119] [烯化氧结构单元]

[0120] 烯化氧结构单元为仅由式(I)表示的环氧烷基结构构成的重复单元。

[0121] [化学式1]



[0123] [其中,p为1以上的整数]。

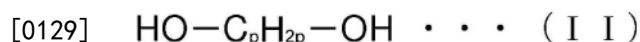
[0124] 在此,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,上述式(I)中的p优选为2以上,更优选为3以上,进一步优选为4以上,优选为10以下,更优选为8以下,进一步优选为6以下,更进一步优选为5以下,特别优选为4。

[0125] 而且,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,作为(c)聚酯树脂所包含的烯化氧结构单元,优选环氧乙烷结构单元、四亚甲基氧化物以及2,2-二甲基环氧丙烷结构单元,更优选四亚甲基氧化物和2,2-二甲基环氧丙烷结构单元,进一步优选四亚甲基氧化物。

[0126] (c)聚酯树脂中的烯化氧结构单元可通过例如制造(c)聚酯树脂时使用的二醇形成。

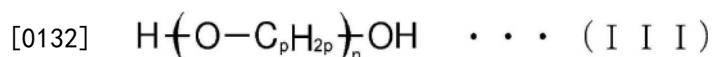
[0127] 作为能够形成(c)聚酯树脂中的烯化氧结构单元的二醇,能够使用例如:式(II)所表示的亚烷基二醇以及式(III)所表示的聚氧亚烷基二醇(有时称为“聚亚烷基二醇”、“聚亚烷基醚二醇”、“聚环氧烷”等)等。

[0128] [化学式2]



[0130] [其中,p与上述相同];

[0131] [化学式3]



[0133] [其中,n为2以上的整数,p与上述相同]。

[0134] 另外,这些二醇可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。

[0135] 作为亚烷基二醇,能够使用例如:乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等直链状的亚烷基二醇;2-甲基丙二醇、2,3-二甲基丁二醇、丁基乙基丙二醇、新戊二醇等支链状的亚烷基二醇等。这些亚烷基二醇可以单独使用一种,也可以以任意的比率组合使用两种以上。其中,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,作为亚烷基二醇,优选使用乙二醇、1,4-丁二醇以及新戊二醇,更优选使用1,4-丁二醇。

[0136] 作为聚氧亚烷基二醇,能够使用二乙二醇、聚乙二醇、聚氧四亚甲基二醇(有时称为“聚四亚甲基醚二醇”等)、聚氧丙二醇、四亚甲基氧化物(四氢呋喃)与亚新戊基氧化物(ネオペンチレンオキシド、neopentylene oxide)的共聚物、四亚甲基氧化物(四氢呋喃)与环氧丙烷的共聚物等。这些聚氧亚烷基二醇可以单独使用一种,也可以以任意的比率组

合使用两种以上。其中,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,作为聚氧亚烷基二醇,优选使用二乙二醇、聚氧四亚甲基二醇,更优选使用聚氧四亚甲基二醇。

[0137] 而且,作为二醇没有特别限定,通常至少使用亚烷基二醇。而且,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,优选并用亚烷基二醇与聚氧亚烷基二醇。

[0138] 在此,在制造(c)聚酯树脂时至少使用二羧酸和作为二醇的亚烷基二醇的情况下,得到的(c)聚酯树脂至少具有来自二羧酸的结构单元和来自亚烷基二醇的烯化氧结构单元交替排列而成的聚酯区域。

[0139] 此外,在制造(c)聚酯树脂时进一步使用聚氧亚烷基二醇作为二醇的情况下,得到的(c)聚酯树脂进一步具有来自聚氧亚烷基二醇的烯化氧结构单元连续排列而成的聚环氧烷区域。

[0140] (c)聚酯树脂可以仅具有聚酯区域,但从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,优选除聚酯区域之外,还进一步具有聚环氧烷区域。

[0141] [来自亚烷基二醇的烯化氧结构单元的比例]

[0142] 在使(c)聚酯树脂中的全部结构单元(全部重复单元)为100摩尔%的情况下,(c)聚酯树脂中的来自亚烷基二醇(即,聚酯区域所包含)的烯化氧结构单元的比例能够为例如50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下,优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。如果(c)聚酯树脂中的来自亚烷基二醇(即,聚酯区域所包含)的烯化氧结构单元的比例在上述上限以下,则能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面,如果(c)聚酯树脂中的来自亚烷基二醇(即,聚酯区域所包含)的烯化氧结构单元的比例在上述下限以上,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0143] [来自聚氧亚烷基二醇的烯化氧结构单元的比例]

[0144] 在使(c)聚酯树脂中的全部结构单元(全部重复单元)为100摩尔%的情况下,(c)聚酯树脂中的来自聚氧亚烷基二醇(即,聚环氧烷区域所包含)的烯化氧结构单元的比例能够为0摩尔%以上,优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上,更进一步优选为40摩尔%以上,再更进一步优选为50摩尔%以上,优选为80摩尔%以下,更优选为70摩尔%以下。如果(c)聚酯树脂中的来自聚氧亚烷基二醇(即,聚环氧烷区域所包含)的烯化氧结构单元的比例在上述下限以上,则能够在更进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面,如果(c)聚酯树脂中的来自聚氧亚烷基二醇(即,聚环氧烷区域所包含)的烯化氧结构单元的比例在上述上限以下,则能够更进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0145] [来自二羧酸的结构单元的比例]

[0146] 另外,在使(c)聚酯树脂中的全部结构单元(全部重复单元)为100摩尔%的情况下,(c)聚酯树脂中的来自二羧酸的结构单元的比例能够为例如50摩尔%以下,优选为40摩尔%以下,更优选为35摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下,优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。如果(c)聚酯树脂中的来自二羧酸的结构单元的比

例在上述上限以下,则能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面,如果(c)聚酯树脂中的来自二羧酸的结构单元的比例在上述下限以上,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0147] <<结晶性>>

[0148] (c) 聚酯树脂可以是结晶性聚酯,也可非晶性聚酯,也可以是结晶性聚酯与非晶性聚酯的混合物。

[0149] 而且,从能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏的观点出发,(c) 聚酯树脂优选结晶性聚酯。在(c) 聚酯树脂为结晶性聚酯的情况下,该(c) 聚酯树脂具有熔点。

[0150] <<熔点>>

[0151] (c) 聚酯树脂的熔点优选为85℃以上,更优选为95℃以上,进一步优选为100℃以上,更进一步优选为110℃以上,再更进一步优选为120℃以上,优选为180℃以下,更优选为150℃以下,进一步优选为135℃以下。

[0152] 如果(c) 聚酯树脂的熔点在上述规定的范围内,则能够在进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的同时,进一步抑制该氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。

[0153] <<制造方法>>

[0154] 作为(c) 聚酯树脂的制造方法,能够采用公知的方法(例如,日本特开平10-182954号公报中记载的方法等),能够通过例如将上述的二羧酸和二醇在150℃~250℃进行酯化反应后,一边减压一边在230℃~300℃进行缩聚从而得到(c) 聚酯树脂。或者,能够通过将上述的二羧酸的二甲基酯等衍生物和二醇在150℃~250℃进行酯交换反应后,一边减压一边在230℃~300℃进行缩聚从而得到(c) 聚酯树脂。

[0155] <<含量>>

[0156] 在氯乙烯树脂组合物中的(c) 聚酯树脂的含量相对于100质量份的上述(a) 氯乙烯树脂优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,再更进一步优选为4质量份以上,又进一步优选为5质量份以上,特别优选为7质量份以上,优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,更进一步优选为15质量份以下,再更进一步优选为12质量份以下,又进一步优选为10质量份以下。

[0157] 如果氯乙烯树脂组合物中的(c) 聚酯树脂的含量在上述下限以上,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。此外,如果氯乙烯树脂组合物中的(c) 聚酯树脂的含量在上述下限以上,则能够在提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时,抑制形成的氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面,如果氯乙烯树脂组合物中的(c) 聚酯树脂的含量在上述上限以下,则能够在确保足够高的氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时,进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0158] 氯乙烯树脂组合物中的(c) 聚酯树脂的含量相对于100质量份的上述(b) 聚酯增塑剂优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,再更进一步优选为4质量份以上,又进一步优选为5质量份以上,特别优选为7质量份以上,优选为50质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份

以下,更进一步优选为15质量份以下,再更进一步优选为12质量份以下,又进一步优选为10质量份以下。

[0159] 如果氯乙烯树脂组合物中的(c)聚酯树脂的含量在上述下限以上,则能够进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。此外,如果氯乙烯树脂组合物中的(c)聚酯树脂的含量在上述下限以上,则能够在提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时,抑制形成的氯乙烯树脂成型体的表面的发黏。另一方面,如果氯乙烯树脂组合物中的(c)聚酯树脂的含量在上述上限以下,则能够在确保氯乙烯树脂组合物的粉体流动性充分高的同时,进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率。

[0160] <(d) 其它增塑剂>

[0161] 本发明的氯乙烯树脂组合物也可以任意地进一步包含除上述(b)聚酯增塑剂以外的其它增塑剂。

[0162] 作为(d)其它增塑剂的具体例子,能够举出国际公开第2016/098344号中记载的增塑剂中除上述(b)聚酯增塑剂以外的增塑剂等。其中,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,优选使用环氧化植物油,更优选使用环氧化大豆油。

[0163] 氯乙烯树脂组合物中的上述(d)其它增塑剂的含量没有特别限定,相对于100质量份的上述(a)氯乙烯树脂,能够设为0质量份以上且15质量份以下。

[0164] 而且,在使用环氧化大豆油等环氧化植物油作为(d)其它增塑剂的情况下,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,作为(d)其它增塑剂的环氧化植物油的含量相对于100质量份的上述(a)氯乙烯树脂,优选为2质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为4质量份以上,优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下。

[0165] 此外,氯乙烯树脂组合物中的上述(d)其它增塑剂的含量没有特别限定,相对于100质量份的上述(b)聚酯增塑剂,能够设为0质量份以上且15质量份以下。

[0166] 而且,在使用环氧化大豆油等环氧化植物油作为(d)其它增塑剂的情况下,从进一步提高形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率的观点出发,作为(d)其它增塑剂的环氧化植物油的含量相对于100质量份的上述(b)聚酯增塑剂,优选为2质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为4质量份以上,优选为10质量份以下,更优选为7质量份以下。

[0167] <添加剂>

[0168] 本发明的氯乙烯树脂组成物除上述成分以外,还可以进一步含有各种添加剂。作为添加剂,没有特别限定,可举出:润滑剂;高氯酸处理水滑石、沸石、 β -二酮、脂肪酸金属盐等稳定剂;离型剂;除上述氯乙烯树脂微粒以外的其它隔离剂;耐冲击性改良剂;除高氯酸处理水滑石以外的高氯酸化合物(高氯酸钠、高氯酸钾等);抗氧化剂;防霉剂;阻燃剂;抗静电剂;填充剂;光稳定剂;发泡剂;颜料等。

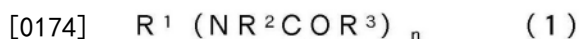
[0169] 而且,作为本发明的氯乙烯树脂组合物能够包含的上述添加剂,例如,能够使用国际公开第2016/098344号中记载的添加剂,其优选的含量也能够设为与国际公开第2016/098344号的记载相同。

[0170] 此外,本发明的氯乙烯树脂组成物也可以进一步包含酰胺化合物和硅油作为添加剂。

[0171] <<酰胺化合物>>

[0172] 酰胺化合物为能够提高形成的氯乙烯树脂成型体的脱模性的成分。

[0173] 酰胺化合物为具有酰胺基的化合物,例如由下述式(1)所表示,



[0175] [式(1)中,n为2以上且6以下的整数, R^1 为n价烃基, R^2 为1价烃基或氢, R^3 为1价烃基,n个 R^2 彼此可以相同也可以不同,n个 R^3 彼此可以相同也可以不同]。即,上述酰胺化合物具有例如烃的n个氢被 $-NR^2COR^3$ 所表示的酰胺基取代的结构。

[0176] 在此,上述式(1)的n为例如2以上且6以下的整数,n也可以为2以上且3以下的整数,也可以为2。

[0177] 此外,上述式(1)的 R^1 为n价烃基,可以为n价脂肪族烃基,也可以为n价芳香族烃基。

[0178] 此外, R^1 具有的碳原子数可以为例如1以上,也可以为2以上,可以为8以下,也可以为6以下。

[0179] 作为 R^1 ,可举出例如亚甲基、甲基亚甲基、亚乙基(二亚甲基)、二甲基亚甲基、亚异丙基、三亚甲基、异丁烯基、四亚甲基、六亚甲基等。

[0180] 此外,上述式(1)的 R^2 为1价烃基或氢,n个 R^2 彼此可以相同也可以不同。在此,作为 R^2 的1价烃基,可以为1价脂肪族烃基,也可以为1价芳香族烃基。1价脂肪族烃基例如为1价链式的脂肪族烃基。此外,1价脂肪族烃基可以为饱和脂肪族烃基,也可以为不饱和脂肪族烃基。

[0181] 此外, R^2 的烃基具有的碳原子数例如为1以上且2以下。

[0182] 作为 R^2 ,可举出例如氢、甲基、乙基。

[0183] 作为 R^2 ,可以n个 R^2 中的至少一个为氢,也可以n个 R^2 全部为氢。

[0184] 此外,上述式(1)的 R^3 为1价烃基,n个 R^3 彼此可以相同也可以不同。即,在(e)酰胺化合物中,可以在一分子中混合存在 R^3 的饱和烃基和 R^3 的不饱和烃基,也可以仅存在 R^3 的不饱和烃基,也可以仅存在 R^3 的饱和烃基。

[0185] 在此, R^3 的饱和烃基例如为1价链式的饱和脂肪族烃基。

[0186] 此外, R^3 的饱和烃基具有的碳原子数分别可以为11以上,也可以为13以上,也可以为15以上,可以为23以下,也可以为21以下,也可以为19以下,也可以为17。

[0187] 作为 R^3 的饱和烃基,可举出例如 $CH_3(CH_2)_{10}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{22}-$ 等。

[0188] 在此, R^3 的不饱和烃基例如为1价链式的不饱和脂肪族烃基。

[0189] 此外, R^3 的不饱和烃基具有的碳原子数分别可以为11以上,也可以为13以上,也可以为15以上,可以为23以下,也可以为21以下,也可以为19以下,也可以为17。

[0190] 作为 R^3 的不饱和烃基,可举出例如: $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-$ 、 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}-$ 等单不饱和烃基; $CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_2(CH_2)_6-$ 等二不饱和烃基; $CH_3CH_2(CH=CHCH_2)_3(CH_2)_6-$ 等三不饱和烃基;四不饱和烃基;五不饱和烃基;六不饱和烃基等具有碳-碳双键的不饱和烃基、以及具有碳-碳三键的不饱和烃基等。

[0191] 具体而言,作为酰胺化合物,可举出例如亚乙基双油酸酰胺(特别是二亚甲基双油酸酰胺)、亚乙基双芥酸酰胺、六亚甲基双油酸酰胺、亚乙基双月桂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺(特别是二亚甲基双硬脂酰胺)、亚乙基双棕榈酰胺、六亚甲基双硬脂酰胺等。

[0192] 氯乙烯树脂组合物中的酰胺化合物的含量相对于100质量份的上述(a)氯乙烯树

脂可以为0质量份,也可以为0.1质量份以上,也可以为0.25质量份以上,可以为1.5质量份以下,也可以为1.25质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0193] 此外,氯乙烯树脂组合物中的酰胺化合物的含量相对于100质量份的上述(b)聚酯增塑剂可以为0质量份,也可以为0.1质量份以上,也可以为0.25质量份以上,可以为1.5质量份以下,也可以为1.25质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0194] 另外,当然,本发明的氯乙烯树脂组合物也可以不包含酰胺化合物。

[0195] <<硅油>>

[0196] 硅油为能够在提高氯乙烯树脂组合物的粉体流动性的同时,抑制形成的氯乙烯树脂成型体的表面的发黏的成分。作为硅油,可以使用未改性的硅油和改性硅油中的任一种。

[0197] 氯乙烯树脂组合物中的硅油的含量相对于100质量份的上述(a)氯乙烯树脂可以为0质量份,也可以为0.1质量份以上,也可以为0.25质量份以上,可以为1.5质量份以下,也可以为1.25质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0198] 此外,氯乙烯树脂组合物中的硅油的含量相对于100质量份的上述(b)聚酯增塑剂可以为0质量份,可以为0.1质量份以上,也可以为0.25质量份以上,可以为1.5质量份以下,也可以为1.25质量份以下,也可以为1质量份以下。

[0199] 另外,当然,本发明的氯乙烯树脂组合物也可以不包含硅油。

[0200] <氯乙烯树脂组合物的制备方法>

[0201] 本发明的氯乙烯树脂组合物能够将上述成分混合来制备。

[0202] 在此,作为上述(a)氯乙烯树脂、(b)聚酯增塑剂、(c)聚酯树脂、以及根据需要进一步配合的(d)其它增塑剂和各种添加剂的混合方法,没有特别限定,可举出例如如下方法:将除隔离剂(包含氯乙烯树脂微粒)以外的成分通过干混混合,之后添加、混合隔离剂。在此,干混优选使用亨舍尔混合机。此外,干混时的温度没有特别限制,优选为50℃以上,更优选为70℃以上,优选为200℃以下。

[0203] <氯乙烯树脂组合物的用途>

[0204] 而且,得到的氯乙烯树脂组合物能够优选用于粉体成型,能够更优选用于粉末搪塑成型。

[0205] (氯乙烯树脂成型体)

[0206] 本发明的氯乙烯树脂成型体的特征在于通过将上述氯乙烯树脂组合物用任意的的方法成型而得到。而且,由于本发明的氯乙烯树脂成型体是使用上述氯乙烯树脂组合物形成的,所以通常至少包含上述(a)氯乙烯树脂、(b)聚酯增塑剂和(c)聚酯树脂。而且,本发明的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率优异。

[0207] 因此,本发明的氯乙烯树脂成型体能够适合用作汽车仪表板的表皮等汽车内饰材料。

[0208] <氯乙烯树脂成型体的形成方法>

[0209] 在此,在通过粉末搪塑成型形成氯乙烯树脂成型体的情况下,粉末搪塑成型时的金属模具温度没有特别限制,优选设为200℃以上,更优选设为220℃以上,优选设为300℃以下,更优选设为280℃以下。

[0210] 而且,在制造氯乙烯树脂成型体时,没有特别限定,例如,能够使用以下的方法。即,将本发明的氯乙烯树脂组合物撒在上述温度范围的金属模具中,放置5秒以上且30秒以

下的时间后,抖落剩余的氯乙烯树脂组合物,进一步在任意温度下放置30秒以上且3分钟以下的时间。然后,将金属模具冷却至10℃以上且60℃以下,将得到的本发明的氯乙烯树脂成型体从金属模具中脱模。然后,得到形似金属模具的形状的片状成型体。

[0211] (叠层体)

[0212] 本发明的层叠体具有发泡聚氨酯成型体和上述氯乙烯树脂成型体。另外,氯乙烯树脂成型体通常构成层叠体的一侧的表面。

[0213] 而且,本发明的层叠体由于具有例如使用本发明的氯乙烯树脂组合物形成的、低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体,因此,适合用作汽车内饰部件,特别是形成汽车仪表板的汽车内饰材料。

[0214] 在此,发泡聚氨酯成型体与氯乙烯树脂成型体的层叠方法没有特别限定,例如,能够使用以下的方法。即,可举出:(1)分别准备发泡聚氨酯成型体和氯乙烯树脂成型体后,使用热熔接、热粘接或者公知的粘结剂等进行贴合的方法;(2)使作为发泡聚氨酯成型体的原料的异氰酸酯类与多元醇类等,在氯乙烯树脂成型体上反应进行聚合,并且通过公知的方法进行聚氨酯的发泡,由此在氯乙烯树脂成型体上直接形成发泡聚氨酯成型体的方法等。其中,从工序简单的观点和即使在得到各种形状的层叠体的情况下也容易将氯乙烯树脂成型体与发泡聚氨酯成型体牢固地粘接的观点出发,优选后者的方法(2)。

[0215] 实施例

[0216] 以下,基于实施例对本发明进行具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,在以下的说明中,只要没有特别说明,表示量的“%”和“份”为质量基准。

[0217] 而且,通过下述的方法测定和评价聚酯增塑剂和聚酯树脂的数均分子量和重均分子量、聚酯树脂的熔点和组成、氯乙烯树脂组合物的粉体流动性以及氯乙烯树脂成型体(氯乙烯树脂成型片)的低温拉伸伸长率和表面的发黏。

[0218] <数均分子量和重均分子量>

[0219] 聚酯增塑剂和聚酯树脂的数均分子量(Mn)和重均分子量(Mw)分别通过将四氢呋喃(THF)作为溶剂的凝胶渗透色谱法(GPC),作为苯乙烯的换算的值而求得。

[0220] <聚酯树脂的熔点>

[0221] 聚酯树脂的熔点通过如下方法进行测定:通过株式会社日立高新技术制的差示扫描量热仪“DSC7000X”,将5.0mg的作为测定试样的聚酯树脂放入铝盘中,盖上盖子密封,以10℃/分钟从20℃升温至250℃,保持5分钟使试样完全熔融后,以20℃/分钟降温至0℃,保持5分钟后,再次以20℃/分钟升温至250℃。将得到的差示热分析曲线中的吸热峰作为聚酯树脂的熔点。

[0222] <聚酯树脂的组成>

[0223] 聚酯树脂的组成(即,在使聚酯树脂中的全部结构单元为100摩尔%的情况下的各结构单元的比例)由通过¹H-NMR(核磁共振)法得出的质子积分比算出。另外,在¹H-NMR法中,使用将聚酯树脂溶解于作为溶剂的氘代氯仿中而制备的测定试样。

[0224] <粉体流动性>

[0225] 使用实施例和比较例中得到的氯乙烯树脂组合物,使用JIS-K-6720中记载的堆积比重测定装置,根据装在100mL容器中的重量测定了堆积密度。将此时得到的装在100mL容器中的氯乙烯树脂组合物的粉体放回到堆积比重测定装置,测定从立即打开挡板到所有的

粉体流动为止的时间,得到落下秒数。另外,在等待1分钟也不完全流动的情况下,记作“不流动”。上述操作均在常温(23℃)下进行。另外,落下秒数越小表示氯乙烯树脂组合物在常温下的粉体流动性越优异。

[0226] <表面的黏性>

[0227] 实施例和比较例中得到的氯乙烯树脂成型片的表面的黏性如以下所示地通过测定动摩擦系数进行评价。

[0228] 具体而言,使用触感测试仪(株式会社Trinity Lab制、产品名“TL201Ts”),在温度23℃、相对湿度50%的测定环境下,以负载:50g、速度:10mm/秒、试验范围:50mm、测量范围:除去试验范围的前后10mm以外的30mm的条件,将触觉接触器与形成层叠体前的氯乙烯树脂成型片接触,由此测定该片表面的动摩擦系数。动摩擦系数的值越小表示氯乙烯树脂成型体的表面的发黏越被抑制。

[0229] <低温拉伸伸长率>

[0230] [初期(未加热状态)]

[0231] 将实施例和比较例中得到的氯乙烯树脂成型片用JIS K6251中记载的1号哑铃裁刀压冲裁按照JIS K7113,以拉伸速度200mm/分钟测定在-10℃的低温下的拉伸断裂伸长率(%)。另外,低温下的拉伸断裂伸长率的值越大,表示氯乙烯树脂成型片的低温拉伸伸长率越优异。

[0232] [加热(热老化试验)后]

[0233] 将实施例和比较例中在得到的、在氯乙烯树脂成型片上加衬发泡聚氨酯而成的层叠体作为试样。将该试样放入烘箱中,在温度120℃的环境下进行400小时的加热。接着,从加热后的层叠体上剥离发泡聚氨酯成型体,只准备氯乙烯树脂成型片。然后,与在上述初期(未加热状态)的情况同样地进行,测定在120℃加热400小时后的氯乙烯树脂成型片在-10℃的低温下的拉伸断裂伸长率(%)。

[0234] (制造例)

[0235] 实施例使用的聚酯树脂A~F按照下述的制造例1~6制造。

[0236] <制造例1>

[0237] 将作为二羧酸的对苯二甲酸和间苯二甲酸、以及作为二醇的1,4-丁二醇和聚氧化四亚甲基二醇,根据常规方法,在150℃~250℃进行酯化反应后,一边减压一边在230℃~300℃进行缩聚,由此制造了聚酯树脂A。

[0238] 关于得到的聚酯树脂A,测定了数均分子量、重均分子量,熔点以及组成。结果示于表1。

[0239] <制造例2~6>

[0240] 以得到的聚酯树脂的组成成为如表1所示那样地方式,变更使用的二羧酸和二醇的种类和使用量中的至少一者,除此以外,与制造例1同样地进行,制造聚酯树脂B~F,进行各种测定。结果示于表1。

[0241] (实施例1)

[0242] <氯乙烯树脂组成物的制备>

[0243] 在表2~3所示的配合成分中,将除了增塑剂(聚酯增塑剂和环氧化大豆油)和作为隔离剂的氯乙烯树脂微粒的成分投入到亨舍尔混合器中混合。然后,在混合物的温度上升

至80℃的时刻添加所有上述增塑剂,使其干透(是指增塑剂被作为氯乙烯树脂的氯乙烯树脂颗粒吸收,上述混合物成为干爽的状态)。然后,在干透的混合物冷却到70℃以下的时刻,添加作为隔离剂的氯乙烯树脂微粒,制备了氯乙烯树脂组合物。

[0244] 使用得到的氯乙烯树脂组合物,评价粉体流动性。结果示于表2。

[0245] <氯乙烯树脂成型体的形成>

[0246] 将得到的氯乙烯树脂组合物撒在加热至温度250℃的带咬花的金属模具中,放置任意的时间使其熔融后,抖落剩余的氯乙烯树脂组合物。然后,将撒有了该氯乙烯树脂组合物的带咬花的金属模具在温度设定为200℃的烘箱内静置,在从静置起经过60秒的时刻用冷却水冷却该带咬花的金属模具。在金属模具温度冷却至40℃的时刻将作为氯乙烯树脂成型体的145mm×175mm×1mm的氯乙烯树脂成型片从金属模具中脱模。

[0247] 用得到的氯乙烯树脂成型体,评价表面黏性和低温拉伸伸长率(初期)。结果示于表2。

[0248] <层叠体的形成>

[0249] 将得到的氯乙烯树脂成型片切割成100mm×100mm,将2片切割后的氯乙烯树脂成型片不重叠地铺在200mm×300mm×10mm的金属模具中,将带咬花的面朝下放置。

[0250] 另外,将由50质量份的丙二醇的环氧丙烷-环氧乙烷(P0-E0)嵌段加成物(羟值28、末端E0单元的含量=10%、内部E0单元的含量为4%)、50质量份的甘油的P0-E0嵌段加成物(羟值21、末端E0单元的含量=14%)、2.5质量份的水、0.2质量份的三亚乙基二胺的乙二醇溶液(东曹株式会社制造、商品名:“TEDA-L33”)、1.2质量份的三乙醇胺、0.5质量份的三乙醇胺及0.5质量份的稳泡剂(信越化学工业株式会社制造、商品名:“F-122”)构成的多元醇混合物与多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(聚合MDI)以指数成为98的比率混合制备混合液。然后,将制备的混合液分别注入如上所述地铺在金属模具中的两片聚乙烯树脂成形片上。然后,用348mm×255mm×10mm的铝板盖住金属模具,由此将金属模具密闭。密闭5分钟后,从模具中取出在1mm厚的氯乙烯树脂成型片上加衬发泡聚氨酯成型体而成的层叠体,对层叠体中的氯乙烯树脂成型片评价低温拉伸伸长率(加热后)。结果示于表2。

[0251] (实施例2~12、比较例1~3)

[0252] 将配合组成按照表2~3所示变更,除此以外,与实施例1同样地进行,制作氯乙烯树脂成型体和层叠体,进行了各种评价。结果示于表2~3。

[0253] [表1]

[0254]

制造例	聚酯树脂	数均分子量 (Mn)	重均分子量 (Mw)	熔点 [°C]	组成									
					来自二羧酸的结构单元					烯化氧结构单元				
					来自对苯二甲酸的结构单元 [摩尔%]	来自间苯二甲酸的结构单元 [摩尔%]	来自己二酸的结构单元 [摩尔%]	来自1,4-环己烷二羧酸的结构单元 [摩尔%]	来自壬二酸的结构单元 [摩尔%]	来自1,4-丁二醇的四亚甲基氧化物结构单元 [摩尔%]	来自乙二醇的环氧乙烷结构单元 [摩尔%]	来自新戊二醇的2,2-二甲基丙烷结构单元 [摩尔%]	来自聚氧亚烷基二羧酸的烯化氧结构单元	来自二乙二醇的环氧乙烷结构单元 [摩尔%]
制造例1	A	11648	16973	139	20	10	—	—	—	27	—	—	43	—
制造例2	B	32341	57817	112	27	19	—	—	—	29	19	—	6	—
制造例3	C	33418	61703	126	16	8	—	—	—	20	—	—	56	—
制造例4	D	40983	68164	107	16	—	—	15	—	30	—	—	39	—
制造例5	E	27174	47622	96	17	10	22	—	—	51	—	—	—	—
制造例6	F	45421	85846	无法测定	16	10	—	—	24	—	26	23.6	—	0.4

[0255] [表2]

[0256]

[0257] [表3]

		比较例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
配合 组成	氯乙烯树脂脂		氯乙烯树脂颗粒 ¹⁾ [质量份]	100	100	100	100	100
			氯乙烯树脂颗粒 ²⁾ [质量份]	—	—	—	—	—
			氯乙烯树脂微粒 ³⁾ [质量份]	16	16	16	16	16
	聚酯增塑剂	120	己二酸系聚酯 (数均分子量Mn:3626) ⁴⁾ [质量份]	120	120	120	120	120
	其它增塑剂	5	环氧化大豆油 ⁵⁾ [质量份]	5	5	5	5	5
	稳定剂	2.5	高氯酸取代水滑石 ⁶⁾ [质量份]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		1.2	沸石 ⁷⁾ [质量份]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		0.5	β-二酮 (硬脂酰苯甲酰甲烷) ⁸⁾ [质量份]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		0.2	硬脂酸锌 ⁹⁾ [质量份]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	聚酯树脂脂	—	聚酯树脂A (数均分子量Mn:11648) [质量份]	10	—	—	—	—
		—	聚酯树脂B (数均分子量Mn:32341) [质量份]	10	—	—	—	—
		—	聚酯树脂C (数均分子量Mn:33418) [质量份]	—	—	10	—	—
		—	聚酯树脂D (数均分子量Mn:40983) [质量份]	—	—	—	—	—
		—	聚酯树脂E (数均分子量Mn:27174) [质量份]	—	—	—	10	—
		—	聚酯树脂F (数均分子量Mn:45421) [质量份]	—	—	—	—	10
	离型剂	0.6	12-羟基硬脂酸低聚物 ¹⁰⁾ [质量份]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	酰胺化合物	0.5	亚乙基双油酸酰胺 ¹¹⁾ [质量份]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硅油	0.4	未改性硅油 ¹²⁾ [质量份]	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	颜料	1.1	黑色 ¹³⁾ [质量份]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	相对于100质量份的 氯乙烯树脂脂的含量	103.4	聚酯增塑剂 [质量份]	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4
		4.3	其它增塑剂 [质量份]	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
		—	聚酯树脂脂 [质量份]	8.62	8.62	8.62	8.62	8.62
	相对于100质量份的 聚酯增塑剂的含量	4.2	其它增塑剂 [质量份]	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
		—	聚酯树脂脂 [质量份]	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
评价结果	粉体流动性	13.2	落下秒数[s]	12.5	13.0	12.2	12.3	12.0
		0.59	堆积密度[g/cm ³]	0.58	0.59	0.59	0.59	0.59
	在低温 (-10℃) 的拉伸断裂伸长率	235	初始[%]	254	263	265	254	249
		219	120℃加热400小时后[%]	239	244	245	231	237
	动摩擦系数	0.48		0.44	0.41	0.46	0.45	0.45

[0258]

		比较例2	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	比较例3	实施例12
配合 组成	氯乙树脂颗粒 ¹⁾ [质量份]	100	100	100	100	100	100	—	—
	氯乙树脂颗粒 ²⁾ [质量份]							100	100
	氯乙树脂颗粒 ³⁾ [质量份]	16	16	16	16	16	16	16	16
	己二酸系聚酯 (数均分子量Mn:3626) ⁴⁾ [质量份]	120	120	120	120	120	120	100	100
	其它增塑剂	5	5	5	5	5	5	5	5
	环氧大豆油 ⁵⁾ [质量份]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	高氯酸取代水滑石 ⁶⁾ [质量份]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	沸石 ⁷⁾ [质量份]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	β-二酮(硬脂酰苯甲酰甲烷) ⁸⁾ [质量份]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硬脂酸锌 ⁹⁾ [质量份]								
聚酯树脂	聚酯树脂A (数均分子量Mn:11648) [质量份]	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚酯树脂B (数均分子量Mn:32341) [质量份]	—	3	5	10	20	—	—	10
	聚酯树脂C (数均分子量Mn:33418) [质量份]	—	—	—	—	—	20	—	—
	聚酯树脂D (数均分子量Mn:40983) [质量份]	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚酯树脂E (数均分子量Mn:27174) [质量份]	—	—	—	—	—	—	—	—
	聚酯树脂F (数均分子量Mn:45421) [质量份]	—	—	—	—	—	—	—	—
离型剂	12-羟基硬脂酸低聚物 ¹⁰⁾ [质量份]	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	酰胺化合物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	硅油	—	—	—	—	—	—	—	—
	黑色 ¹¹⁾ [质量份]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	聚酯增塑剂 [质量份]	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	103.4	86.2	86.2
相对于100质量份的 氯乙树脂脂的含量	其它增塑剂 [质量份]	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	聚酯树脂 [质量份]	—	2.59	4.31	8.62	17.24	17.24	—	8.62
	其它增塑剂 [质量份]	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	5.0	5.0
相对于100质量份的 聚酯增塑剂的含量	聚酯树脂 [质量份]		2.50	4.17	8.33	16.67	16.67		10.00
	落下秒数[s]	14.9	14.4	13.9	13.7	无法测定	12.7	16.3	13.4
	堆积密度[g/cm ³]	0.57	0.57	0.56	0.55	无法测定	0.53	0.57	0.53
	初始[%]	244	244	250	265	265	268	202	212
	120°C加热400小时后[%]	217	230	227	247	228	256	178	188
评价结果	在低温(-10°C)的拉伸断裂伸长率	0.87	0.70	0.65	0.59	0.51	0.64	0.57	0.47
	动摩擦系数								

[0259] 1) 新第一氯乙烯株式会社制, 产品名“ZEST(注册商标) 1700Z1”(用悬浮聚合法制备, 平均聚合度:1700, 平均粒径145μm)

[0260] 2) 新第一氯乙烯株式会社制, 产品名“ZEST(注册商标) 1300S1”(用悬浮聚合法制

备,平均聚合度:1300,平均粒径118 μm)

[0261] 3) 新第一氯乙烯株式会社制,产品名“ZEST PQLTX”(用乳液聚合法制备,平均聚合度:800,平均粒径1.8 μm)

[0262] 4) 株式会社艾迪科制造,产品名“ADK CIZER HPN-3130”(己二酸系聚酯、数均分子量(Mn):3626、粘度:4000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)

[0263] 5) 株式会社艾迪科制,产品名“ADK CIZER O-130S”

[0264] 6) 协和化学工业株式会社制,产品名“ALCAMAIZER(注册商标)5”

[0265] 7) 水泽化学工业株式会社制,产品名“MIZUKALIZER DS”

[0266] 8) 昭和电工株式会社制,产品名“Karenz DK-1”

[0267] 9) 堺化学工业株式会社制,产品名“SAKAI SZ2000”

[0268] 10) 株式会社艾迪科制,产品名“ADK STAB LS-12”

[0269] 11) 日本化成株式会社制,产品名“SLIPACKS(注册商标)0”

[0270] 12) 信越有机硅株式会社制,产品名“KF-96H-30万 cs ”(未改性硅油(聚二甲基硅氧烷)、粘度: $30\times 10^4\text{cs}$)

[0271] 13) 大日精化株式会社制,产品名“DA P 4720 BLACK”

[0272] 由表1~3可知,如果使用包含氯乙烯树脂、数均分子量小于规定值的聚酯增塑剂和数均分子量为规定值以上的聚酯树脂的实施例1~12的氯乙烯树脂组合物,则能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体。

[0273] 另一方面,可知使用包含数均分子量小于规定值的聚酯增塑剂但不包含数均分子量为规定值以上的聚酯树脂的比较例1~3的氯乙烯树脂组合物形成的氯乙烯树脂成型体的低温拉伸伸长率差。

[0274] 产业上的可利用性

[0275] 根据本发明,能够提供一种能够形成低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体的氯乙烯树脂组合物。

[0276] 此外,根据本发明,能够提供一种低温拉伸伸长率优异的氯乙烯树脂成型体。

[0277] 进而,根据本发明,能够提供一种具有该氯乙烯树脂成型体的层叠体。