

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3575810号

(P3575810)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

B 2 9 C 41/18  
 C 0 8 J 3/12  
 // B 2 9 K 23:00  
 B 2 9 L 31:58

B 2 9 C 41/18  
 C 0 8 J 3/12  
 B 2 9 K 23:00  
 B 2 9 L 31:58

Z

請求項の数 2 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願平4-68131	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成4年3月26日(1992.3.26)		住友化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平5-269770		大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(43) 公開日	平成5年10月19日(1993.10.19)	(74) 代理人	100093285
審査請求日	平成10年6月19日(1998.6.19)		弁理士 久保山 隆
審査番号	不服2001-17763(P2001-17763/J1)	(74) 代理人	100094477
審査請求日	平成13年10月4日(2001.10.4)		弁理士 神野 直美
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	妻鳥 浩昭
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末スラッシュ成形法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン系樹脂である熱可塑性樹脂又はオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物である熱可塑性エラストマー組成物からなるパウダーであり、該樹脂または組成物の周波数1ラジアン/秒における動的粘弾性測定において雰囲気温度170で測定した複素動的粘度  $\ast(170)$  が  $1.5 \times 10^5$  ポイズ以下であり、雰囲気温度250で測定した複素動的粘度  $\ast(250)$  が  $5.0 \times 10^4$  ポイズ以下であり、かつ次式で算出される温度平均粘性指数  $k$  が10以下である低温成形可能な粉末成形用パウダーを用いることを特徴とする粉末スラッシュ成形法。

$$k = \ast(170) / \ast(250)$$

【請求項2】

低温成形の成形温度が210未満である請求項1に記載の粉末スラッシュ成形法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、従来よりも低温成形可能な粉末スラッシュ成形用パウダーを用いる粉末スラッシュ成形法に関する。

さらに詳しくは、本発明は、裏打ち材を問わず、主として各種分野の成形品あるいはその表皮材及びハウジング等に適する粉末スラッシュ成形法に関するものである。

【0002】

10

20

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、自動車用内装材としてのカバーリング材料においては、軽量でかつ、ソフト感に優れ、しかも高級感のある皮シボ模様やスティッチ模様などを施したものが一段と求められるようになってきた。また廃車を処分する際、内装材の焼却によって生じる酸性物質が大気を汚染し、酸性雨等の大きな社会問題となっており、よりクリーンな材料への要望が大きくなっている。

【0003】

従来、これらのカバーリング材料としては、オレフィン系熱可塑性エラストマー（以下TPOと称する）シートの真空成形品及び塩化ビニル樹脂とABS樹脂を主体としたシートの真空成形品あるいはペースト用塩化ビニル樹脂と可塑剤を主体としたゾルの回転成形またはスラッシュ成形品（以下ゾル成形品と称する）等がある。

10

【0004】

TPOの真空成形品は軽量性、クリーンな材料という点で目的を達しているものの複雑な形状のものを賦形することは困難であった。

【0005】

また、真空成形品は成形時の残留歪みも大きく、長時間の使用において亀裂が生じやすいという欠点も抱えている。

【0006】

塩化ビニル樹脂とABS樹脂を主体としたシートの真空成形品も、TPOの真空成形品と同様の複雑な形状のものを賦形することが困難であるという欠点があり、さらにTPOと比較して、軽量性、クリーン性に劣るという欠点がある。

20

【0007】

ペースト用塩化ビニル樹脂と可塑剤を主体としたゾル成形品は、ソフト感があり、複雑な形状の賦形が可能であるが、ゲル化温度が低いので、金型内での溶融が速く、フローマークやリップ、ゾルの糸引き現象あるいは溶融特性上金型温度が250付近と高いため冷却から加熱に時間がかかるうえ、金型の熱によるダメージが大きい等の加工上の問題、軽量性、クリーン性に劣るという塩化ビニル樹脂固有の問題、さらには可塑剤を多量に用いるため、自動車の窓ガラス内面に曇りを生ずるなど欠点も多い。

【0008】

これら欠点や問題点のうち、成形法については最近粉末成形法が脚光を浴びてきている。

30

【0009】

粉末成形法は、一般には流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法、粉末スラッシュ成形法などがあるが、特に自動車用内装材のカバーリング等には、粉末回転成形法あるいは粉末スラッシュ成形法が適している。

【0010】

一方、TPOは例えば、部分架橋型TPO組成物としては、特開昭48-26838号公報、特開昭53-149240号公報などで公知である。

しかしながら、これまでに公知になっている部分架橋TPOが対象とした成形法としては、

イ．射出成形（加工時のせん断速度  $10^3 \text{ sec}^{-1}$ ）、

40

ロ．押出成形（同  $10^1 \quad 10^2 \text{ sec}^{-1}$ ）、

ハ．カレンダー加工（同  $10^2 \quad 10^3 \text{ sec}^{-1}$ ）、

ニ．ロまたはハで一次加工したものを圧縮成形、および、

ホ．ロまたはハで一次加工したものを真空成形、

などあるが、そのいずれもが軟化点以上の温度とともに、それぞれの加工条件に相当するせん断速度における粘度に見合った賦形圧力を必要とするものであった。

【0011】

しかしながら、粉末回転成形あるいは粉末スラッシュ成形のように加工時のせん断速度が  $10^0 \text{ sec}^{-1}$  以下又は振動周波数1ラジアン/秒以下でポリマーとしては静止に近い状態にあり、賦形時に圧力も加わらないか、または非常に低圧力下（例えば、1kg/c

50

m<sup>2</sup>以下)での成形法では極端な流動性不足を生じ成形が困難であった。また仮に成形が行なえたとしても、低せん断速度域での流動性が劣るため、粉末粒子間の熱融着が不完全となり、機械的物性の低い成形物しか得ることができなかった。

【0012】

そして、これらの課題を解決するものとして例えば、特開平2-57309号公報には、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・オレフィン系共重合体ゴムとを含む熱可塑性エラストマーのパウダーが、回転加熱状態にあるシボ模様転写用金型の内表面に、流動可塑状態で密着して溶融することにより、表面にシボ模様が形成されてなることを特徴とするシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物及びその製造方法が記載されている。

【0013】

しかしながら、この方法では、TPOパウダーの低せん断速度域での流動性がまだ不十分であり、そのため粉末粒子間の熱融着強度が充分ではなく、ピンホール等も生じやすいという問題があり、さらに低温成形も不可能であり、いまだ外観、物性等において充分満足する成形物は得られていなかった。

【0014】

また、例えば、特開平4-10911号公報には、結晶性オレフィン重合体部と非晶性オレフィン重合体部とからなり、平均粒子径が10μm以上であり、見掛け嵩密度が0.2g/ml以上である重合体粒子と、架橋剤とを含む混合物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマーのパウダーが、回転加熱状態にあるシボ模様転写用金型の内表面に、流動可塑状態で密着して溶融することにより、表面にシボ模様が形成されてなることを特徴とするシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物及びその製造方法が記載されている。しかしながら、この場合も、TPOパウダーの低剪断速度域での流動性が不十分であり、前述同様の問題が有り、充分満足する成形物は得られていなかった。

【0015】

さらに、例えば、特開平2-57310号公報には、ポリオレフィン系樹脂とエチレン・オレフィン系共重合体ゴムとを含む熱可塑性エラストマーのパウダーが、シボ模様転写用金型の内表面に吹き付けられて溶融付着することにより、表面にシボ模様が形成されてなることを特徴とするシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物およびその製造方法が記載されている。

【0016】

しかしながら、この方法では、スプレーガン等の吹き付けにより原料を供給し予熱した金型内部へ付着させるために、製品の膜厚が不均一になり、またピンホールが生じやすいという問題がある。

【0017】

また、原料供給容器と密着せずに開放状態で予熱した金型へ原料を吹き付けて金型内表面へ付着させるために、原料の外部への飛散、外部からの異物の混入等の問題があり、さらに低温成形も不可能であり、いまだ、外観、物性等において充分満足する成形物は得られていなかった。

【0018】

さらに、例えば、特開平3-286811号公報には、結晶性オレフィン重合体部と非晶性オレフィン重合体部とからなり、平均粒子径が10μm以上であり、見掛け嵩密度が0.2g/ml以上である重合体粒子と、架橋剤とを含む混合物を動的に熱処理して得られた熱可塑性エラストマーのパウダーが、シボ模様転写用金型の内表面に溶融付着することにより、表面にシボ模様が形成されてなることを特徴とするシボ模様付熱可塑性エラストマー成形物及びその製造方法が記載されている。

【0019】

これは、上記同様に、低せん断速度域で流動性が低いTPOを、スプレーガン等により該金型の内表面に吹き付けて溶融付着させており、同様の問題があり、さらに低温成形も不可能であり、充分満足する成形物は得られていなかった。

【0020】

10

20

30

40

50

また、上記以外にもTPOの粉末成形に関しては、特開平4-10910号公報、特開平4-10912号公報、特開平4-16313号公報、特開平4-21407号公報、特開平4-21408号公報等に提案されている。これらの発明は、パウダーに関しては「結晶性オレフィン重合体部と非晶性オレフィン重合体部とからなる重合体粒子」あるいは「ポリオレフィン系樹脂と - オレフィン系共重合体ゴムとを含む混合物」を用いることを特徴とし、成形物の製造方法は、これらのパウダーを架橋剤の存在下で「シボ模様転写用金型の中に入れて、該金型を回転させながら加熱して流動可塑状態で金型内表面に密着させて溶融させる」、あるいは「あらかじめ加熱したシボ模様転写用金型の内表面に溶融付着させる」ことを特徴としたものである。

しかしながら、これらの方法は、成形と同時に架橋反応をさせるため、成形サイクルが長くなる、また、成形サイクルを短くするためには成形時の金型温度を高くしなければならないといった問題点がある。さらに、成形時の架橋剤によっては反応時にガスが発生し成形物表面にピンホールが生じるといった問題点もあり、さらに低温成形も不可能であり、いまだ外観、物性等において充分満足する成形物は得られていなかった。

#### 【0021】

本発明の目的は、かかる課題を解決し、低温雰囲気下、且つ、賦形圧力がほとんどかからない状態でも高流動性を保つ熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーパウダーであって、ピンホールあるいは偏肉等がなく粉末粒子間の熱融着強度の十分に大きな成形物が得られ、従来よりも低温成形でき、成形サイクルの短縮や金型寿命の延命が可能な粉末スラッシュ成形用パウダーを用いる粉末スラッシュ成形法を提供することにある。

#### 【0022】

本発明によれば、成形品の残留歪みが小さく、複雑な形状性のあるものを賦形させることが可能な粉末成形法の特徴を活かして軽量性、クリーン性に優れた熱可塑性樹脂またはエラストマー製の特に自動車内装材のカバーリング材料等を提供することができる。

#### 【0023】

##### 【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、ポリオレフィン系樹脂である熱可塑性樹脂又はオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物である熱可塑性エラストマー組成物からなるパウダーであり、該樹脂または組成物の周波数1ラジアン/秒における動的粘弾性測定において雰囲気温度170で測定した複素動的粘度  $\ast(170)$  が  $1.5 \times 10^5$  ポイズ以下であり、雰囲気温度250で測定した複素動的粘度  $\ast(250)$  が  $5.0 \times 10^4$  ポイズ以下であり、かつ次式で算出される温度平均粘性指数kが10以下である低温成形可能な粉末成形用パウダーを用いることを特徴とする粉末スラッシュ成形法を提供するものである。

$$k = \ast(170) / \ast(250)$$

#### 【0025】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の粉末成形法は、粉末スラッシュ成形法である。粉末スラッシュ成形法とは、例えば特開昭58-132507号公報の特許請求の範囲の欄に記載された成形法をいう。

#### 【0026】

すなわち、粉末スラッシュ成形法は、熱可塑性樹脂又はエラストマーパウダーを必要量入れた開口部を有する容器を熱可塑性樹脂又はエラストマーパウダーの溶融粘度より充分高温に加熱された開口部を有する金型と、開口部を合わせて固定するか、金型内中空部へ固定して一体化し、回転および/または揺動とともに熱可塑性樹脂又はエラストマーパウダーを容器から金型内各部へ迅速に供給し、付着、溶融させ、必要ならば余剰の熱可塑性樹脂又はエラストマーパウダーを容器中へ排出する工程を含むことを特徴とする成形法である。

#### 【0027】

具体的には、例えば、160以上の表面温度にある金型と開口部を有する容器(粉末供給ボックス)とを一体化して回転または揺動させ、熱可塑性樹脂又はエラストマーパウダーを金型の内面へスプレーガン等により吹き付けることなく、主として該樹脂又はエラス

10

20

30

40

50

トマーパウダーの自重による自然な流動により金型の内面に供給し、金型からの熱伝導により樹脂またはエラストマーパウダーを均一な厚さに溶融付着させた後、未付着の樹脂又はエラストマーパウダーを再度粉末供給ボックスにもどし金型と粉末供給ボックスとを切り放し、その後金型の持っている熱容量のみ、あるいはそれと外部から供給される熱量とで溶融付着した樹脂またはエラストマーパウダーの熱融着を進めた後、冷却、脱型し、外觀、機械的物性の良好な成形体を得る方法である。なお、本発明によれば、前記金型の表面温度が210 未満の低温成形も可能であり、必要により180 未満の低温成形でも可能である。

#### 【0028】

本発明による粉末成形法に使用される金型加熱方式には、例えばガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、熱媒体油または熱流動砂内への浸漬方式あるいは、高周波誘導加熱方式などが挙げられる。

10

#### 【0029】

また、かかる粉末成形法に使用される熱可塑性樹脂またはエラストマーパウダーは、粉体流動性に優れ、低せん断速度かつ低圧力下で主として金型から供給される熱で容易に溶融するものである。

#### 【0030】

本発明の特徴は、ポリプロピレンまたはプロピレンと - オレフィンとの共重合体等のポリオレフィン系樹脂、またはエチレン・ - オレフィン系共重合体ゴムとポリオレフィン系樹脂との混合物からなるオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物、および該混合物を架橋剤の存在下で動的架橋してなる部分架橋型熱可塑性エラストマー組成物のうち、ある特定の粘弾性を有する樹脂またはエラストマー組成物を、例えばガラス転移温度以下の低温で粉末化することにより得られる熱可塑性樹脂またはエラストマーパウダーを用いることにより、従来の成形法の対象外であった粉末スラッシュ成形法のように低せん断速度域で高流動性を必要とし、かつ、低温成形可能な前記成形法への展開を可能にしたことである。

20

#### 【0031】

本発明において、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマー組成物の周波数1ラジアン/秒での動的粘弾性測定における雰囲気温度170 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (170) は、 $1.5 \times 10^5$  ポイズ以下であり、かつ、雰囲気温度250 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (250) は、 $5.0 \times 10^4$  ポイズ以下である。好ましくは<sup>\*</sup> (170) が $1.0 \times 10^5$  ポイズ以下、かつ、<sup>\*</sup> (250) が $3.5 \times 10^4$  ポイズ以下、より好ましくは<sup>\*</sup> (170) が $3.0 \times 10^4$  ポイズ以下、かつ、<sup>\*</sup> (250) が $1.5 \times 10^4$  ポイズ以下である。さらに好ましくは<sup>\*</sup> (170) が $3.0 \times 10^4$  ポイズ以下、かつ、<sup>\*</sup> (250) が $4.5 \times 10^3$  ポイズ以下である。

30

#### 【0032】

雰囲気温度170 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (170) が $1.5 \times 10^5$  ポイズを超えるか、あるいは雰囲気温度250 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (250) が $5.0 \times 10^4$  ポイズを超えるようになるとかかる熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性エラストマー組成物を用いて製造したパウダーは、210 未満の金型面上で溶融しなくなり、加工時のせん断速度が $1 \text{ sec}^{-1}$  以下と非常に低い粉末成形法では成形ができなくなる。

40

#### 【0033】

また、本発明において熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性エラストマー組成物は、周波数1ラジアン/秒での動的粘弾性測定において雰囲気温度170 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (170) と雰囲気温度250 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (250) とを用いて、次式で算出される温度平均粘性指数kが10以下である。好ましくはkが8以下である。

$$k = \frac{\text{* (170)}}{\text{* (250)}}$$

50

## 【0034】

温度平均粘性指数  $k$  が 10 を越えると、仮に雰囲気温度 170 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (170) が  $1.5 \times 10^5$  ポイズ以下、かつ、雰囲気温度 250 で測定した複素動的粘度<sup>\*</sup> (250) が  $5.0 \times 10^4$  ポイズ以下であっても、複素動的粘度の温度依存性が大きくなり、加工時の金型温度分布あるいは変化の影響によって、肉厚の不均一な成形体しか得られない。

## 【0035】

本発明において熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマー組成物の粉碎は液体  $N_2$  による冷凍粉碎法が好適に用いられる。例えば、粉碎温度 -40 以下、より好ましくは -70 以下、さらに好ましくは -90 以下まで冷却した熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマー組成物ペレットをハンマーミル、ピンミルその他を用いた機械的粉碎法等により粉碎することができる。

-40 より高い温度で粉碎すると、粉碎した樹脂またはエラストマーパウダーの粒径が粗くなり、粉末成形性が低下するので好ましくない。

## 【0036】

粉碎は、粉碎操作中にポリマー温度がガラス転移温度以上になるのを防ぐため、発熱が少なく、粉碎効率の高い方法が好ましい。しかも、粉碎装置そのものが外部冷却によって冷却されていることが好ましい。

## 【0037】

また、熱可塑性樹脂または熱可塑性エラストマーパウダーで粉末成形を行った成形品を脱型する際、金型内面との密着が強く、無理に脱型を試みると折れジワや白化トラブルが発生することがある。このため、成形前の金型内面を一般的に用いられる離型剤、例えばジメチルポリシロキサンなどを金型内面にコートすることもできる。しかしながら、多数個を連続生産するには、数個成形の度に離型剤のコートが必要となり、成形コストの上昇に結び付く。このような場合には金型材質を改良する方法も考えられるが、樹脂またはエラストマーパウダー中に内部添加離型剤としてメチルポリシロキサン化合物を、樹脂あるいはエラストマー組成物、または、樹脂あるいはエラストマーパウダー 100 重量部あたり 2 重量部以下で添加しておく方法が効果的である。この場合の添加時期は粉末化前後のいずれでもよい。メチルポリシロキサン化合物としては、25 における粘度が 20 センチストークス以上、好ましくは 50 ~ 5000 センチストークスの範囲である。粘度が大きくなりすぎると、離型剤としての効果が減少する。また、内部添加離型剤が 2 重量部より多くなると、樹脂またはエラストマーパウダー間の熱融着を阻害し、機械的物性に劣った成形物しか得られない。また、金型表面に内部添加離型剤がブリードし金型が汚染され好ましくない。また、内部添加離型剤量をコントロールすることで粉末化後の再凝集現象を軽減することもできる。

## 【0038】

本発明では、必要に応じて、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系あるいはアミド系安定剤のような、公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属石ケン、ワックス等の滑剤、着色用顔料等を必要量配合することができる。

## 【0039】

本発明による成形体の用途としては、次の種々の分野の製品が挙げられる。本発明の成形体は、自動車分野においては、例えば自動車のインストルメントパネル、コンソールボックス、アームレスト、ヘッドレスト、ドアトリム、リアパネル、ピラートリム、サンバイザー、トランクルームトリム、トランクリッドトリム、エアバック収納ボックス、シートバックル、ヘッドライナー、グローブボックス、ステアリングホイールカバー、天井材などの内装表皮材、スポイラー、サイドモール、ナンバープレートハウジング、ミラーハウジング、エアダムスカート、マッドガードなどの自動車外装部品の成形体に適する。

## 【0040】

家電・OA 機器分野においては、例えばテレビ、ビデオ、洗濯機、乾燥機、掃除機、クー

10

20

30

40

50

ラー、エアコン、リモコンケース、電子レンジ、トースター、コーヒーメーカー、ポット、ジャー、食器洗い器、電気カミソリ、ヘアードライヤー、マイク、ヘッドホン、ビューティー器具、CD・カセット収納箱、パーソナルコンピューター、タイプライター、映写機、電話、コピー機、ファクシミリ、テレックスなどのハンジングおよび該ハウジングの表皮材に適する。

【0041】

スポーツ用品分野においては、例えばスポーツシューズ装飾部品、各種球技のラケット・スポーツ機器・用品のグリップ、自転車・二輪車・三輪車のサドル表皮材およびハンドルグリップなどに適する。

【0042】

建築・住宅分野においては、例えば家具・机・椅子などの表皮材、門・扉・塀などの表皮材、壁装飾材料・天井装飾材料・カーテンウォールの表皮材、台所・洗面所・トイレなどの屋内用床材、ベランダ・テラス・バルコニー・カーポートなどの屋外用床材、玄関マット・テーブルクロス・コースター・灰皿敷きなどの敷物に適する。

【0043】

工業用品分野においては、例えば電動工具類のグリップ・ホース及びその表皮材、パッキング材料に適する。

それ以外にも、例えばかばん、ケース類・ファイル・手帳・アルバム・文具類・カメラボディ・人形やその他玩具等の表皮材、また、時計バンドなどの成形体、額の外枠及びその表皮材に適する。

【0044】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。なお実施例、比較例における熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性エラストマー組成物または熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性エラストマーパウダーの動的粘弾性、粉体性状、成形性及び成形シートの引張物性は次の方法により行った。

【0045】

樹脂またはエラストマー組成物の動的粘弾性

レオメトリックス社製ダイナミックアナライザーRDS-7700型を用い雰囲気温度170および250での動的粘弾性を測定し、平行平板モードで行い、印加歪みは5%、振動周波数は1ラジアン/秒で測定した。

また、 $\eta^*$  (170) と  $\eta^*$  (250) の結果を基に次式で温度平均粘性指数kを算出した。

$$k = \frac{\eta^* (170)}{\eta^* (250)}$$

【0046】

樹脂またはエラストマーパウダーの粉体流動性

樹脂またはエラストマーパウダー100mlをJIS K-6721のかさ比重測定装置の漏斗に入れ、ダンパーを引き抜いてパウダーが落下し始めてから全パウダーが落下し終るまでの時間(秒数)を測定した。

秒数の短いほど粉体流動性の良いことを示している。

【0047】

樹脂またはエラストマーパウダーの成形性の予備評価

(1) 粉末成形性

樹脂またはエラストマーパウダー500gを表面温度が170に加熱された大きさ30cm×30cm、厚さ3mmのニッケル電鍍シボ板にふりかけ30秒間付着させた後、該樹脂またはエラストマーパウダーの未融着粉末を排出させ、パウダー溶着シボ板を雰囲気温度170の加熱炉中で60秒間加熱溶融させた。金型上でのパウダーの融合状態及び金型を70に水冷後脱型して得られた成形シートの性状から次の判定基準で粉末スラッシュ成形性の予備評価を行った。

：パウダーが互いに充分融合し、得られた成形シートにピンホールは無い。

10

20

30

40

50

：パウダーが互いに充分融合し、得られた成形シートにピンホールは殆ど無い。

：パウダーが互いに融合するが、得られた成形シートのピンホールが目立つ。

×：パウダーが互いに融合せず、パウダーのままに金型上に存在する。

と は、最終製品まで加工できるが、及び×のものは最終製品まで加工できない。

#### 【 0 0 4 8 】

##### ( 2 ) 脱型力

樹脂またはエラストマーパウダー 2 5 0 g を表面温度が 1 7 0 に加熱された大きさ 1 5 0 mm × 3 0 0 mm、厚さ 3 mm のニッケル電鍍シボ板にふりかけ 3 0 秒間付着させた後、該樹脂またはエラストマーパウダーの未溶着パウダーを排出させ、パウダー溶着シボ板を雰囲気温度 1 7 0 の加熱炉中で 6 0 秒間加熱溶融させた。その後、金型温度を 7 0 まで冷却し、離型を行った。この操作を 1 0 回目の離型時にバネばかりを用いて成形シートと金型との脱型力(剥離強度)を測定した。幅 1 2 5 mm 当りの脱型力が小さいほど脱型性が良いことを示す。

10

#### 【 0 0 4 9 】

##### 成形シートの物性

粉末成形性の予備評価で得られた成形シートを J I S K - 6 3 0 1 に記載の 1 号ダンベルで打ち抜き、2 3 、5 0 % R H の条件で 2 4 時間状態調整後、同条件で引張試験機を用い引張速度 2 0 0 mm / 分で引張試験を行い、破断強度及び破断伸びを測定した。

#### 【 0 0 5 0 】

##### 参考例 - 1

プロピレン - ブテン - 1 ランダム共重合体樹脂(ブテン含量 = 2 4 . 4 重量%、M F R = 2 . 2 g / 1 0 分) 1 0 0 重量部に対して、有機過酸化物(日本油脂社製パーヘキサ 2 5 B) 1 . 4 5 重量部を添加し、6 5 mm 単軸押出機を用いて 2 2 0 で分解反応を行い、M F R = 1 2 0 g / 1 0 分の樹脂ペレットを得た。この樹脂ペレットを液体 N<sub>2</sub> を用いて - 1 0 0 の温度に冷却後、冷凍粉碎を行い熱可塑性樹脂パウダーを得た。このパウダーを用いて粉末成形性の予備評価を行った。結果を表 1 に示す。

20

#### 【 0 0 5 1 】

##### 参考例 - 2

参考例 - 1 において、熱可塑性樹脂にプロピレン - エチレンランダム共重合体樹脂(エチレン含量 = 6 重量%、M F R = 1 0 g / 1 0 分)を用い、有機過酸化物を 1 . 1 0 重量部に変更した以外は、同一条件で M F R = 1 0 0 g / 1 0 分の樹脂ペレットを得、その後同一条件で冷凍粉碎して熱可塑性樹脂パウダーを得た。

30

#### 【 0 0 5 2 】

##### 参考例 - 3

E P D M ( M L<sub>1+4</sub> 1 0 0 = 2 4 2、プロピレン含量 = 2 8 重量%、ヨウ素価 = 1 2 ) 1 0 0 重量部当たり鉱物油系軟化剤(出光興産社製、ダイアナプロセス P W - 3 8 0) 1 0 0 重量部を添加した油展 E P D M ( M L<sub>1+4</sub> 1 0 0 = 5 3 ) 4 5 重量部と、参考例 - 1 で得られた樹脂ペレット 5 5 重量部、架橋助剤(住友化学社製、スミファイ N B M - ビスマレイミド化合物) 0 . 4 重量部および離型剤(トーレ・シリコン社製 S H 2 0 0、粘度 1 0 0 センチストークス) 0 . 2 重量部をバンパリーミキサーを用いて 1 0 分間混練した後、押出機を用いてペレット状の架橋用マスターバッチ(以下 M . B . と称する)とした。

40

この M . B . 1 0 0 重量部に対し、有機過酸化物(三建化工社製、サンペロックス - A P O) 0 . 0 4 重量部を添加し、2 軸混練機(日本製鋼所製、T E X - 4 4)を用いて 2 2 0 で動的架橋を行い、エラストマー組成物ペレットを得た。このエラストマー組成物ペレットを参考例 - 1 と同一条件で冷凍粉碎し、熱可塑性エラストマーパウダーを得た。

#### 【 0 0 5 3 】

##### 参考例 - 4

参考例 - 3 において、油展 E P D M を 4 0 重量部、参考例 - 2 で得られた樹脂ペレット 6 0 重量部とした以外は、参考例 - 3 と同様の配合、同一条件で熱可塑性エラストマーパウ

50

ダーを得た。

【 0 0 5 4 】

参考例 - 5

参考例 - 4 において、油展 E P D M を 3 6 . 4 重量部、樹脂ペレット 5 4 . 5 重量部、ポリイソブチレン（日本石油化学社製、テトラックス 3 T、粘度平均分子量 = 3 0 0 0 0 ） 9 . 1 重量部とし、動的架橋に用いる有機過酸化物（三建化工社製、サンペロックス - A P O ）を 0 . 1 2 重量部とした以外は、参考例 - 4 と同様の配合、同一条件で熱可塑性エラストマーパウダーを得た。

【 0 0 5 5 】

参考例 - 6

参考例 - 3 において、油展 E P D M を 3 0 重量部、樹脂ペレットを 6 0 重量部、エチレン - ブテン共重合体ゴム（三井石油化学社製、タフマー A - 4 0 8 5 ）を 1 0 重量部とした以外は、参考例 - 4 と同様の配合、同一条件で熱可塑性エラストマーパウダーを得た。

【 0 0 5 6 】

参考例 - 7

参考例 - 3 において、架橋助剤（住友化学社製、スミファイン B M - ビスマレイミド化合物）を添加しない以外は、参考例 - 3 と同様の配合、同一条件で架橋用 M . B . を得、架橋剤として 1 , 3 - ビス（ t e r t - プチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン 2 0 重量 %、ジビニルベンゼン 3 0 重量 % 及びパラフィン系鉱物油 5 0 重量 % よりなる混合物を 2 重量部添加する以外は、参考例 - 3 と同様の配合、同一条件で熱可塑性エラストマーパウダーを得た。

【 0 0 5 7 】

比較参考例 - 1

プロピレン - エチレンランダム共重合体樹脂（エチレン含量 = 6 重量 %、M F R = 1 . 5 g / 1 0 分）ペレットを用いて、参考例 - 1 と同一条件で冷凍粉碎し熱可塑性樹脂パウダーを得た。

【 0 0 5 8 】

比較参考例 - 2

参考例 - 4 において、油展 E P D M を 7 0 重量部、別のプロピレン - エチレンランダム共重合体樹脂（エチレン含量 = 3 %、M F R = 6 0 g / 1 0 分） 3 0 重量部とした以外は、参考例 - 4 と同様の配合、同一条件で熱可塑性エラストマーパウダーを得た。

【 0 0 5 9 】

比較参考例 - 3

参考例 - 4 において、油展 E P D M を 5 0 重量部及びエチレン - プロピレン共重合体ゴム（M L<sub>1+4</sub> 1 0 0 = 4 0、プロピレン含量 = 5 3 重量 %） 2 0 重量部の計 7 0 重量部と比較参考例 - 2 で用いたプロピレン - エチレンランダム共重合体樹脂 3 0 重量部とした以外は、参考例 - 4 と同様の配合、同一条件でエラストマーペレットを作成し、 - 8 0 の温度に冷却後、冷凍粉碎を行い熱可塑性エラストマーパウダーを得た。

【 0 0 6 0 】

比較参考例 - 4

スーパーミキサーに通常の懸濁重合法で得られる塩化ビニル樹脂（住友化学社製、登録商標スミリット S x - 8 G ）を入れ、加熱しながら一定回転速度で攪拌し、樹脂温度が 8 0 になったところで、可塑剤（ジイソデシルフタレート） 7 0 重量部、耐熱安定剤（B a / Z n 系） 3 重量部、エポキシ化大豆油 2 重量部、顔料及び光安定剤を添加して、ドライブレンドを実施した。組成物温度が、 1 2 0 に達した時点で冷却を行い、 5 0 以下の温度に冷却された後、微粒の塩化ビニル樹脂（住友化学社製、登録商標スミリット P x - Q ）を均一に分散させ、熱可塑性樹脂パウダーを得た。

【 0 0 6 1 】

実施例 - 1

参考例 - 3 で得られた熱可塑性エラストマーパウダーを、図 1 ~ 図 3 に示す、一軸回転装

10

20

30

40

50

置3に取り付けた、600mm×220mmの長方形の開口部1を有し、深さが210mmのステンレス製の角型容器（粉末供給ボックス）に4kg投入した。一方、図4～図6に示す、粉末供給ボックスの開口部1と同じ大きさの開口部4を有する縄目模様5及び皮シボ模様6の施された複雑形状をした厚さ3mmのニッケル電鍍金型を300℃のガス炉中で予備加熱した。金型の表面温度が170℃になった時点で、直ちに加熱された金型をその開口部4（600mm×220mm）が下向きになるように上記粉末供給ボックス開口部1に合わせて置き、双方の開口部のまわりに取り付けている外枠を密着させ、クリップ2で固定し一体化した。すぐに毎分30回転の速度で、時計方向に2回転及び毎分30回転の速度で逆時計方向に2回転した。その後、時計方向及び逆時計方向に1回ずつ約120度の角度まで揺動し複雑形状部に付着した過剰の粉を払い落した。

10

金型の開口部4が下向きの状態で回転及び揺動操作を止め、粉末供給ボックスから金型を取り外し300℃の加熱炉中で30秒間加熱した後、水冷し、成形皮膜を脱型した。

成形皮膜は、重量120g、厚み0.6mmの欠肉のない、縄目模様、皮シボ模様が忠実に再現され、複雑形状の金型の細部まで十分に再現された肉厚の均一性に優れたピンホールのない製品として得られた。

容器には、3.88kgの異物の混入のないエラストマーパウダーが回収された。この回収パウダーに未使用のエラストマーパウダーを追加して4kgとし、同様の操作で成形を実施したところ、外観及び肉厚均一性に優れた製品が得られた。

#### 【0062】

##### 実施例 - 2

20

実施例 - 1において、参考例 - 4で得られた熱可塑性エラストマーパウダーを用い、金型と粉末供給ボックスを一体化して、毎分30回転の速度で、時計方向に2回転及び逆時計方向に2回転させる代わりに、毎分30回転の速度で180度反転させて金型の開口部4が上向きになった状態で15秒間保った後、同一方向に同一速度で180度反転させて金型の開口部4が下向きの状態に戻した以外は、実施例 - 1と同一の方法で成形皮膜を脱型した。成形皮膜は容易に脱型でき、脱型性は良好であった。

成形皮膜は、重量220g、厚み1.3mmの欠肉のない、縄目模様、皮シボ模様が忠実に再現され、複雑形状の金型の細部まで十分に再現された肉厚の均一性に優れたピンホールのない製品として得られた。

#### 【0063】

30

##### 実施例 - 3

実施例 - 2において金型と粉末供給ボックスを一体化して180度反転した状態に保った時間を15秒間の代わりに7秒間にした以外は、粉末供給ボックスから金型を取り外すまでは、実施例 - 2と同様の操作を行った。取り外した金型を室温下で1分間放冷した後、成形皮膜を脱型した。成形皮膜は容易に脱型でき、脱型性は良好であった。

成形皮膜は、重量130g、厚み0.8mmの欠肉のない、縄目模様、皮シボ模様が忠実に再現され、複雑形状の金型の細部まで十分に再現された肉厚の均一性に優れたピンホールのない製品として得られた。

#### 【0064】

##### 比較例 - 1

40

実施例 - 1において、参考例 - 3で得られた熱可塑性エラストマーパウダーの代わりに比較参考例 - 2で得られた熱可塑性エラストマーパウダーを用いた以外は、実施例 - 1と同様の操作を行った。

得られた成形体は、パウダーが互いに融合するが、いまだ不十分であり引張強度測定ができないくらい脆かった。

#### 【0065】

##### 比較例 - 2

実施例 - 2において、参考例 - 4で得られた熱可塑性エラストマーパウダーの代わりに比較参考例 - 4の熱可塑性樹脂パウダーを用いた以外は、実施例 - 2と同様の操作を行った。

得られた成形体は、パウダーが互いに融合するが、いまだ不十分であり引張強度測定がで

50

きないくらい脆かった。

【0066】

参考例 - 1 ~ 7 および比較参考例 - 1 ~ 4 の粉末成形性の予備評価結果を表 1 ~ 表 4 および表 5、表 6 に示す。図 7 には動的粘弾性測定結果を参考例 - 1 を ( )、参考例 - 2 を (+)、参考例 - 3 を ( )、参考例 - 4 を ( )、参考例 - 5 を (\*)、参考例 - 6 を ( )、参考例 - 7 を (x)、比較参考例 - 1 を ( )、比較参考例 - 2 を ( )、比較参考例 - 3 を ( ) および比較参考例 - 4 を ( ) として示す。

また実施例 - 1 ~ 4 で得られた成形品の物性を表 7 に示す。

【0067】

【表 1】

	参考例-1	参考例-2
<u>樹脂又は組成物の動的粘弾性</u>		
$\eta^*$ (170℃) [ポイズ]	$6.6 \times 10^3$	$5.2 \times 10^3$
$\eta^*$ (250℃) [ポイズ]	$9.5 \times 10^2$	$1.3 \times 10^3$
温度平均粘性指数 k	6.95	4.00
<u>パウダーの粉体性状</u>		
粉体流動性 [秒]	45	35
<u>パウダーの成形性</u>		
粉末成形性	○	◎
脱型性 [kg/125mm幅]	—	—
<u>成形シートの物性</u>		
破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	172	188
破断伸び [%]	537	22

【0068】

【表 2】

10

20

30

40

	参考例-3	参考例-4
<u>樹脂又は組成物の動的粘弾性</u>		
$\eta^*$ (170℃) [ポイズ]	$1.2 \times 10^4$	$7.0 \times 10^3$
$\eta^*$ (250℃) [ポイズ]	$7.4 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$
温度平均粘性指数 k	1.62	3.04
<u>パウダーの粉体性状</u>		
粉体流動性 [秒]	15	19
<u>パウダーの成形性</u>		
粉末成形性	◎	◎
脱型性 [kg/125mm幅]	450	260
<u>成形シートの物性</u>		
破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	76	91
破断伸び [%]	504	465

10

20

【0069】

【表3】

30

	参考例-5	参考例-6
<u>樹脂又は組成物の動的粘弾性</u>		
$\eta^*$ (170℃) [ポイズ]	$6.8 \times 10^3$	$3.1 \times 10^4$
$\eta^*$ (250℃) [ポイズ]	$3.8 \times 10^3$	$1.7 \times 10^4$
温度平均粘性指数 k	1.80	1.82
<u>パウダーの粉体性状</u>		
粉体流動性 [秒]	30	29
<u>パウダーの成形性</u>		
粉末成形性	○	○
脱型性 [kg/125mm幅]	170	180
<u>成形シートの物性</u>		
破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	66	88
破断伸び [%]	414	498

10

20

【0070】

【表4】

30

	参考例-7
樹脂又は組成物の動的粘弾性	
$\eta^*$ (170℃) [ポイズ]	$3.9 \times 10^3$
$\eta^*$ (250℃) [ポイズ]	$7.5 \times 10^2$
温度平均粘性指数 k	5.20
パウダーの粉体性状	
粉体流動性 [秒]	26
パウダーの成形性	
粉末成形性	○~◎
脱型性 [kg/125mm幅]	200
成形シートの物性	
破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	111
破断伸び [%]	556

10

20

【0071】

【表5】

30

	比較参考例-1	比較参考例-2
<u>樹脂又は組成物の動的粘弾性</u>		
$\eta^*$ (170℃) [ポイズ]	$2.1 \times 10^5$	$3.2 \times 10^5$
$\eta^*$ (250℃) [ポイズ]	$6.7 \times 10^4$	$1.3 \times 10^5$
温度平均粘性指数 k	3.06	2.46
<u>パウダーの粉体性状</u>		
粉体流動性 [秒]	15	29
<u>パウダーの成形性</u>		
粉末成形性	×	×
脱型性 [kg/125mm幅]	—	—
<u>成形シートの物性</u>		
破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	26	19
破断伸び [%]	5	23

10

20

【0072】

【表6】

30

	比較参考例-3	比較参考例-4
<u>樹脂又は組成物の動的粘弾性</u>		
$\eta^*$ (170℃) [ポイズ]	$3.9 \times 10^5$	$1.8 \times 10^5$
$\eta^*$ (250℃) [ポイズ]	$1.5 \times 10^5$	$1.0 \times 10^3$ (220℃で測定)
温度平均粘性指数 k	2.53	180以上
<u>パウダーの粉体性状</u>		
粉体流動性 [秒]	63	13
<u>パウダーの成形性</u>		
粉末成形性	×	×
脱型性 [kg/125mm幅]	—	—
<u>成形シートの物性</u>		
破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	—	—
破断伸び [%]	—	—

10

20

【0073】

30

【表7】

	成形品の物性	
	破断強度 [kg/cm <sup>2</sup> ]	破断伸び [%]
実施例-1	88	520
実施例-2	96	498
実施例-3	114	522

40

【0074】

【発明の効果】

以上述べたように本発明によれば、従来よりも低温雰囲気下で賦型圧力がほとんどかからない状態でも高流動性を保つ熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーパウダーを、金型の

50

内表面に、スプレーガン等により吹き付けることなく供給することにより、ピンホール等がなく、粉末粒子間の熱融着強度の十分に大きな成形物が得られる粉末スラッシュ成形用熱可塑性樹脂またはエラストマーパウダーを用いる粉末スラッシュ成形法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で使用した粉末スラッシュ成形装置の粉末供給ボックスの平面図である。

【図2】実施例で使用した粉末スラッシュ成形装置の粉末供給ボックスの立面図である。

【図3】実施例で使用した粉末スラッシュ成形装置の粉末供給ボックスの側面図である。

【図4】実施例で使用した粉末スラッシュ成形装置の金型の平面図である。

【図5】実施例で使用した粉末スラッシュ成形装置の金型の立面図である。

【図6】実施例で使用した粉末スラッシュ成形装置の金型の側面図である。

【図7】参考例 - 1 ~ 7、比較参考例 - 1 ~ 4の動的粘弾性の測定結果を表わしたグラフである。

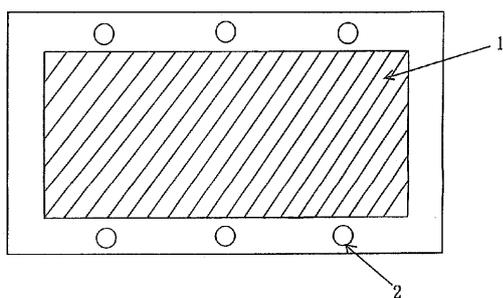
【符号の説明】

- 1 開口部
- 2 クリップ
- 3 一軸回転装置（ハンドル）
- 4 開口部
- 5 金型内縄目模様部
- 6 金型内皮シボ模様部

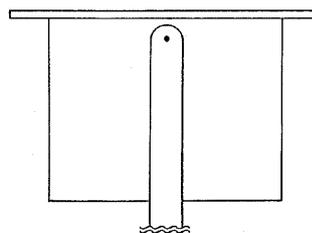
10

20

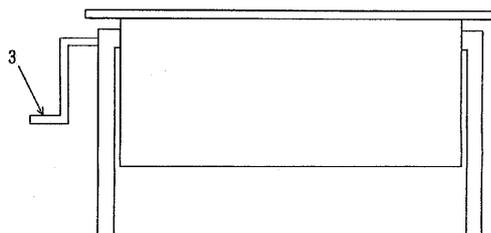
【図1】



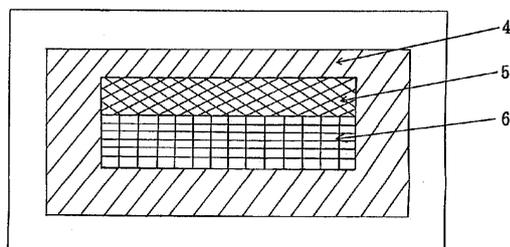
【図3】



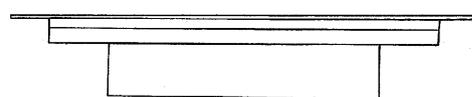
【図2】



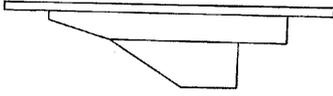
【図4】



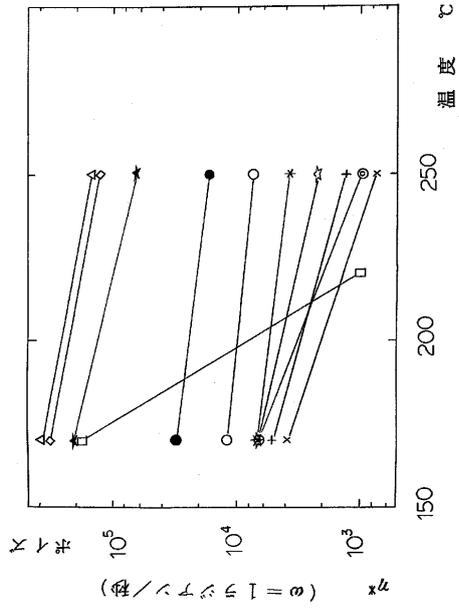
【図5】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 日笠 忠  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
- (72)発明者 浜中 達郎  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
- (72)発明者 五十嵐 敏郎  
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
- (72)発明者 辰巳 雅之  
大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

合議体

審判長 高梨 操  
審判官 菊地 則義  
審判官 野村 康秀

- (56)参考文献 特開平4 - 25517 (JP, A)  
特開平5 - 5050 (JP, A)  
特開平5 - 306354 (JP, A)  
特開平3 - 87215 (JP, A)  
特開平4 - 345637 (JP, A)  
欧州公開第482778 (EP, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
B29C 41/18