

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3864330号
(P3864330)

(45) 発行日 平成18年12月27日(2006.12.27)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006.10.13)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 75/04 (2006.01)	CO8L 75/04
B29C 39/10 (2006.01)	B29C 39/10
B29C 43/24 (2006.01)	B29C 43/24
B60R 13/02 (2006.01)	B60R 13/02
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18
	B
	CF F
	請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-37838 (P2002-37838)	(73) 特許権者	000000550
(22) 出願日	平成14年2月15日 (2002.2.15)		オカモト株式会社
(65) 公開番号	特開2003-238796 (P2003-238796A)		東京都文京区本郷3丁目27番12号
(43) 公開日	平成15年8月27日 (2003.8.27)	(74) 代理人	100089406
審査請求日	平成17年2月10日 (2005.2.10)		弁理士 田中 宏
		(74) 代理人	100096563
			弁理士 樋口 榮四郎
		(74) 代理人	100110168
			弁理士 宮本 晴視
		(72) 発明者	川井 晴英
			静岡県榛原郡吉田町神戸1番地 オカモト株式会社静岡工場内
		(72) 発明者	野寺 哲生
			愛知県名古屋市東区徳川1丁目901番地 オカモト株式会社名古屋営業所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真空成形又は圧空成形用シート状成形材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ショアA硬度が65～95の熱可塑性ポリウレタン50～95重量%とアクリル系軟質樹脂50～5重量%との混合樹脂に、メタクリル酸メチルと炭素数2～8のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルとの分子量50万～500万の共重合体、及び炭酸カルシウムを配合した後、カレンダー加工してシートに成形することを特徴とする真空成形又は圧空成形用シート状成形材料の製造方法。

【請求項2】

混合樹脂に、更に、可塑剤を配合することを特徴とする請求項1記載の真空成形又は圧空成形用シート状成形材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に自動車の内装材料の素材に用いる、熱可塑性ポリウレタンとアクリル系軟質樹脂との混合樹脂を用いた真空成形又は圧空成形用シート状成形材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

自動車の車両内装材、例えば、インストルメントパネル、ドアなどには、従来軟質ポリ塩化ビニルが一般的に使用されている。この軟質ポリ塩化ビニルは様々な硬さのものがあ

って、一般的なフィルム用途の場合はポリ塩化ビニル100重量部に可塑剤（フタル酸ジエチルヘキシル）を30～50重量部配合した硬さのものであるが、自動車の車両内装材に用いる場合は可塑剤を70～100重量部配合したときの硬さのもの、すなわち相当に軟らかいものが求められことがある。近年リサイクル問題で、軟質ポリ塩化ビニルに代えて、ランダムポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル樹脂、水素添加スチレン-ブタジエンラバーなどのポリオレフィン系樹脂の使用が提案されている。

【0003】

そして、自動車用のインストルメントパネルの場合、柔らかい感触で、手触りの良い、高級感のあるインストルメントパネルはスラッシュ成形によって成形するのが普通である。すなわち、スラッシュ成形によって先ず表皮層を成形し、骨材を設置し、表皮材と骨材の間にポリウレタンなどの発泡原液を注入し発泡させてインストルメントパネルを製造している。このように、スラッシュ成形を用いるのは、カレンダー成形や押出成形で成形したシートを用いて製造したのでは感触の良いインストルメントパネルを得るのが困難なことによる。そのため、ポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニルとABS樹脂との混合物で成形したシートにポリプロピレン発泡体を一体化させてなるインストルメントパネルは、主に中級の自動車のインストルメントパネルに用いられている。硬質の合成樹脂素材で作られ発泡体層がないインストルメントパネルもあるが、これは主に、低価格の自動車のインストルメントパネルに用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、真空成形又は圧空成形に適した、軟質ポリ塩化ビニルに代わるシート状成形材料の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、ショアA硬度が65～95の熱可塑性ポリウレタン50～95重量%とアクリル系軟質樹脂50～5重量%との混合樹脂に、メタクリル酸メチルと炭素数2～8のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルとの分子量50万～500万の共重合体、及び炭酸カルシウムを配合した後、カレンダー加工してシートに成形することを特徴とする真空成形又は圧空成形用シート状成形材料の製造方法である。この混合樹脂には、更に、可塑剤を配合するのが好ましい。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のシート状成形材料は、熱可塑性ポリウレタン50～95重量%とアクリル系軟質樹脂50～5重量%との混合樹脂からなる。この熱可塑性ポリウレタンは、ジイソシアネート化合物と、ヒドロキシル基を2個以上有する化合物とを反応させて得ることができる。中でも、長鎖ポリオール、ジイソシアネート、鎖伸長剤から構成された、いわゆるソフトセグメントとハードセグメントからなるポリウレタン系熱可塑性エラストマー(TPU)が好ましく使用できる。これらはショアA硬度で65～95の樹脂硬度、特に70～80の樹脂硬度を有するものが好ましい。

【0008】

熱可塑性ポリウレタンを合成するためのジイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどが用いられる。

【0009】

また、ヒドロキシル基を2個以上有する化合物としては、アジピン酸、フタル酸等の二塩基酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコールとの縮合反応物であるポリエステル系ポリオール；エチレンカーボネート等のカーボネートとグリコーとの反応物であるポリカーボネート系ポリオール；ポリエチレングリコール、ポリプロピレン

10

20

30

40

50

グリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール等のポリエーテル系ポリオール等が用いられる。本発明のシート状成形材料においては、その物性からポリエーテル系ポリオールを用いるのが好ましい。また、ポリエーテル系ポリオールを原料とする熱可塑性ポリウレタンは、耐老化性、カレンダー加工性が良いので、この観点からも好ましい。

【 0 0 1 0 】

鎖伸長剤としては、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ブタン1, 2ジオール、ブタン1, 3ジオール、ブタン1, 4ジオール、ブタン2, 3ジオール、ヘキサンジオールなどの低分子多価アルコール、或いはジアミン、水が用いられる。

【 0 0 1 1 】

本発明で用いるアクリル系軟質樹脂は、常温で軟質ポリ塩化ビニルの如く柔軟性を示す樹脂である。このアクリル系軟質樹脂は、多層構造重合体、すなわち2種以上のアクリル系重合体がコア - シェル型の多層構造を形成している重合体が好ましい。これらのアクリル系軟質樹脂は、常温で良好な柔軟性を示し、屈曲耐久性を有し、耐候性に優れている。

【 0 0 1 2 】

本発明で用いるアクリル系軟質樹脂の一例を示す。炭素数1 ~ 12のアルキル基を持つ少なくとも一種のアクリル酸アルキルエステル30 ~ 99.9重量%、炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つ少なくとも一種のメタクリル酸アルキルエステル0 ~ 70重量%、共重合可能な不飽和単量体0 ~ 30重量%、多官能架橋性単量体及び/又は多官能性グラフト単量体0.1 ~ 10重量%からなる単量体混合物を重合してなるTgが30以下である少なくとも1層の重合体層[A]10 ~ 90重量部と、炭素数1 ~ 12のアルキル基を持つ少なくとも一種のアクリル酸アルキルエステル30 ~ 99重量%、炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つ少なくとも一種のメタクリル酸アルキルエステル1 ~ 70重量%、共重合可能な不飽和単量体0 ~ 30重量%からなる単量体混合物を重合してなるTgが-20 ~ 50である少なくとも1層の重合体層[B]90 ~ 10重量部との組合せからなる多層構造重合体であり、且つ最外層が重合体層[B]であるアクリル系軟質多層構造樹脂である。

【 0 0 1 3 】

アクリル系軟質樹脂の他の例を示す。炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル60 ~ 99.5重量%、共重合可能ビニル基を1個有する単官能性単量体0 ~ 39.5重量%、及びビニル基又はビニリデン基を少なくとも2個有する多官能性単量体0.5 ~ 5重量%を重合して得られるゴム層30 ~ 80重量部と、メタアクリル酸メチル40 ~ 100重量%、炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル0 ~ 60重量%、及び共重合可能なビニル基又はビニリデン基を有する単量体0 ~ 20重量%を重合して得られる硬質樹脂層20 ~ 70重量部とから構成され、且つ最外層が硬質樹脂層であるアクリル系軟質多層構造樹脂である。

【 0 0 1 4 】

更に、アクリル系軟質樹脂の他の例を示す。(A)メチルメタクリレート80 ~ 98.99重量%、炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル1 ~ 20重量%、多官能性グラフト剤0.01 ~ 1重量%及び多官能性架橋剤0 ~ 0.5重量%からなる単量体混合物を重合してなる最内層の硬質重合体層5 ~ 30重量部；(B)炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル70 ~ 99.5重量%、メチルメタクリレート0 ~ 30重量%、多官能性グラフト剤0.5 ~ 5重量%及び多官能性架橋剤0 ~ 5重量%からなる単量体混合物を重合してなる中間層の硬質重合体層20 ~ 45重量部；(C)メチルメタクリレート90 ~ 99重量%及び炭素数1 ~ 8のアルキル基を持つアクリル酸アルキルエステル10 ~ 1重量%からなる単量体混合物を重合してなる最外層の硬質重合体層50 ~ 75重量部からなり、平均粒度が0.01 ~ 0.3 μmのアクリル系軟質多層構造樹脂である。

【 0 0 1 5 】

本発明のシート状成形材料においては、熱可塑性ポリウレタンとアクリル系軟質樹脂と

10

20

30

40

50

の配合割合は、熱可塑性ポリウレタン50～95重量%、アクリル系軟質樹脂60～5重量%、好ましくは熱可塑性ポリウレタン60～90重量%、アクリル系軟質樹脂40～10重量%、より好ましくは熱可塑性ポリウレタン70～90重量%、アクリル系軟質樹脂30～10重量%である。熱可塑性ポリウレタンが50重量%未満では引裂強度が十分でなく、裂けやすく、一方熱可塑性ポリウレタンが95重量%を越えると硬い感触となり好ましくなく、またカレンダー加工の加工温度が高くなり分解する支障がある。

【0016】

熱可塑性ポリウレタンとアクリル系軟質樹脂との混合樹脂に可塑剤を配合すると、シートの柔軟性、手触りを改善できる。また、可塑剤の配合は混合樹脂のカレンダー加工の加工温度を下げることができ、そのため熱可塑性ポリウレタンの加工時の分解を抑制できる。可塑剤としては、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸イソブチル、フタル酸ジイソデシルなどのフタル酸エステル；トリメリット酸トリ-2エチルヘキシルなどのトリメリット酸エステル；ジ-2エチルヘキシルアジペート、ジ-イソノニルアジペート、ジ-2エチルヘキシルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ブチルなどのエポキシ系可塑剤、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル系、アセチルクエン酸トリブチルなどのクエン酸エステルなどが用いられる。このうち、可塑化効率が高く、且つブリード等の問題が少ないという観点から、特に、フタル酸エステル、トリメリット酸エステルなどの芳香族カルボン酸エステルが好ましく用いられる。可塑剤の配合量は、混合樹脂100重量部に対し0～50重量部、好ましくは3～20重量部である。大量に配合すると移行、ブリードを起こすので好ましくない。

【0017】

混合樹脂には、更に必要に応じて、通常合成樹脂の配合に使用される滑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、抗菌剤などが配合されていてもよい。滑剤としてはステアリン酸のカルシウム、マグネシウム、亜鉛、バリウムなどの脂肪族金属塩、ポリエチレンワックス、ステアリン酸、アルキレンビス脂肪酸アミドなどが用いられる。紫外線吸収剤としては2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等が用いられる。光安定剤としてはビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどのヒンダードアミン系光安定剤等が用いられる。抗菌剤としては銀系無機抗菌剤などが用いられる。

【0018】

本発明のシート状成形材料は次のようにして製造する。すなわち、例えば、熱可塑性ポリウレタンとアクリル系軟質樹脂とを所定の割合で混合し、添加剤を配合し、良く混練し、その後カレンダー成形によって0.1～1.0mmの厚さのシートに成形する。次いで、必要に応じて、マーブルプリントしたり、シリコーン変性ポリカーボネートポリウレタン系などのつや消し処理剤を塗布したり、絞ロールによる絞付処理してもよい。

【0019】

上記の混合樹脂をシートに成形するにはカレンダー加工によるのが好ましいが、混合樹脂に(メタ)アクリル系重合体を配合することによってカレンダー加工時の熔融張力が調整でき、カレンダー加工を円滑にすることができる。この(メタ)アクリル系重合体は、分子量50～500万のメタクリル酸メチルと炭素数2～18のアルコールの(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体である。例えば、メタクリル酸メチル50～95重量%と、炭素数2～18のアルコールのメタクリル酸エステル又は炭素数2～18のアルコールのアクリル酸エステル50～5重量%を共重合して得られる分子量50～500万の共重合体である。この(メタ)アクリル系重合体の配合量は、混合樹脂100重量部に対し0～30重量部、好ましくは2～10重量部である。

【0020】

更に、混合樹脂に、炭酸カルシウムを配合することにより、カレンダー加工時の粘着性を低下させて、カレンダー加工を円滑にすることができる。炭酸カルシウムのほかに、酸化アンチモン、コロイド状シリカ、ケイ酸マグネシウム、水酸化マグネシウムなどの無機物質粉末も使用できる。炭酸カルシウムの配合量は、混合樹脂100重量部に対し、好ま

10

20

30

40

50

しくは5～20重量部である。また、転写成形（熱転写、成形同時転写など）で絞転写性が低い場合には、水素添加NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、ABS（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）などの常温で柔軟あり高温で溶融張力の高い樹脂を配合することにより絞転写性を改良できる。

【0021】

本発明の真空成形又は圧空成形用シート状成形材料は、真空成形、圧空成形で成形するのに適する。そして、自動車などの車両内装（座席、ヘッドレスト、トノカバー、サンバイザー、ドア、天井など）、室内の内装材、二輪車のサドルの表皮材、家具（椅子、ソファなど）の表皮材などに用いられる。特に、自動車のインストルメントパネルの製造に適する。すなわち、本発明のシート状成形材料を真空成形によってインストルメントパネルの形状に成形し、ポリウレタン発泡体、ポリオレフィン発泡体などの発泡体を介して骨材と一体化してインストルメントパネルを製造する。このインストルメントパネルは、柔らかい感触で、手触りが良く、高級感があり、スラッシュ成形によって成形したインストルメントパネルと同等の製品である。

10

【0022】

【実施例】

次に実施例、比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1～5

実施例1～5として、熱可塑性ポリウレタン（UHE-75A：三菱化学株式会社製、特殊エーテル系ポリオールを使用したポリウレタン、ショアA硬度75）、熱可塑性ポリウレタン（UE-80：三菱化学社製、エーテル系ポリオール使用、ショアA硬度80）、アクリル系軟質樹脂（SA-10000P：株式会社クラレ製）、メタクリル酸メチル-アクリル酸アルキル共重合体（メタプレンプ-530A：三菱レイヨン株式会社製）、炭酸カルシウム（NS-A：日東粉化工業社製）、抗酸化剤（PEP-36：旭電化工業株式会社製）、可塑剤（#124：花王株式会社製、フタル酸エステル）、滑剤（ポリエチレンワックス）、紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール系）、光安定剤（HALS）及び顔料を表1に示す割合（数字は重量部を示す）で配合し、カレンダー成形によって厚さ0.4mmのシートを成形した。真空成形性の良いシートが得られた。

20

また、比較例1、2として、熱可塑性ポリウレタン（UHE-75A：三菱化学株式会社製、特殊エーテル系ポリオールを使用したポリウレタン、ショアA硬度75）単独使用の場合と、アクリル系軟質樹脂単独使用の場合を示した。表1の割合で配合し、カレンダー成形によって厚さ0.4mmのシートを成形した。

30

この実施例、比較例で製造したレザーについて、表面傷付き性、耐寒性、高周波ウェルダー性、柔軟性、ロール加工性、耐熱性、耐光性を調べた。その結果を併せて表1に示す。

【0023】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
UHE-75A	90	80	70	50		100	
UE-80					80		
SA-1000P	10	20	30	50	20		100
マグリン P-530A	5	5	5	5	5	10	10
炭酸カルシウム	10	10	10	10	10	10	10
抗酸化剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
可塑剤					10		
滑剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
紫外線吸収剤	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
光安定剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
顔料	微量						
カレンダー加工温度(°C)	170	165	165	160	155	175	175
(試験)							
表面傷付き性	○	○	○	○	○	○	○
耐寒性(°C)	-50	-50	-40	-30	-50	-50	-20
高周波ウェルダ性	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性(風合)	△~○	◎	◎	○	○	△	△~×
ロール加工性	△~○	○	○	○	○	×	○
耐熱性(級)	4	5	5	5	4	4	5
耐光性(級)	4	5	5	5	4	3	5

【0024】

表1において、表面傷付き性は、JIS K 7204に準拠して測定した。但し、摩擦輪はCS-10、荷重は1kgf×2000回にした。

耐寒性は、JIS K 6772に準拠して合格する最も低い温度を示した。

高周波ウェルダ性は、市販の機械を用いて実際に溶着加工し、混合樹脂同士の接着性を剥離試験によって評価した。○は剥離時に材料破壊、×は剥離時に界面剥離を表す。

【0025】

柔軟性は、製造した各レザを手で触り、その感触を軟質ポリ塩化ビニルレザ(合成樹脂層がポリ塩化ビニル100重量部に可塑剤フタル酸ジエチルヘキシル100重量部配合したポリ塩化ビニル組成物であるレザ)と対比して評価した。○は軟質ポリ塩化ビニルレザと同等の感触を有する、◎は軟質ポリ塩化ビニルレザよりやや硬い感触を有する、×は感触が硬く、軟質ポリ塩化ビニルレザの代替不可、を表す。

ロール加工性は、カレンダー加工温度(適切な溶融温度になっている)で30分経過後の粘着性で加工性を評価した。○は適度に粘着、△はやや粘着、×は粘着、を表す。

耐熱性は、110℃で500時間放置した後の変色を測定評価した。

耐光性は、JIS-B-7751に準拠して、ブラックパネル温度83℃の紫外線カーボンアーク式耐光試験機で300時間照射後の変色を評価した。

【0026】

参考例1

実施例1で製造した厚さ0.4mmのシート2枚をラミネートし、エンボス加工し、その表面にシリコン変性ポリカーボネートポリウレタン系の艶調整剤を塗布した。このシートをインストルメントパネルの形状に真空成形し、これに骨材を配置し、成形したシ

10

20

30

40

50

トと骨材の間に発泡性ポリウレタン液を流し込み、発泡させてインストルメントパネルを製造した。ソフトな感触の高級感あるインストルメントパネルが得られた。

【 0 0 2 7 】

【 発明の効果 】

本発明の真空成形又は圧空成形用シート状成形材料は、柔軟性がよく、手触り、感触に優れており、真空成形、圧空成形しに適する。また復元性、耐熱性、耐光性、候耐寒性、耐表面傷付き性がよく、高周波ウエルダーによって溶着加工できる利点があり、従来の軟質ポリ塩化ビニルレザーに代替できるシート状成形材料として有用である。したがって、自動車の車両内装材、家具の表皮材に適し、特に自動車のインストルメントパネルの表皮材に適する。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

C 0 8 K 3/26 (2006.01)
C 0 8 L 33/00 (2006.01)
B 2 9 K 75/00 (2006.01)
B 2 9 K 105/04 (2006.01)
B 2 9 L 7/00 (2006.01)
B 2 9 L 31/58 (2006.01)

F I

C 0 8 K 3/26
C 0 8 L 33/00
B 2 9 K 75:00
B 2 9 K 105:04
B 2 9 L 7:00
B 2 9 L 31:58

審査官 松浦 新司

(56) 参考文献 特開平 0 6 - 1 9 2 5 6 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C08L75/00~75/16

C08J5/18