

熱可塑性プラスチック用 IMCの実用化研究

A Study of In-Mold Coating Process for
Thermoplastics

技術本部 技術開発第一部
Technical Research & Development 1st Division



米持建司
Kenji YONEMOCHI



大田賢治
Kenji OOTA



徳富学路
Gakuji TOKUTOMI

要 旨

熱可塑性プラスチック射出成形に適用できる金型内塗装(IMC)プロセスを開発した。この新しいプロセスは、IMC用に設計された射出成形機、成形用金型およびインジェクタのついた注入機からなる。

本研究は自動車外装部品に適用可能なIMC剤の開発に関し、顔料特性とIMC剤の硬化性との関係について検討した。また、IMC成形品のリサイクル性についても検討した。

その結果、以下のことが明らかになった。

- (1) IMC成形品の機械的強度及び塗膜性能を損なうことなく、20%リサイクルすることが可能であった。
- (2) カーボンブラックのpHが低くなるにしたがってポットライフおよびゲル化時間が長くなった。
- (3) 塩基性処理をしたフタロシアニンプールはレドックス反応によって著しくポットライフを短縮した。

Abstract

In-mold coating process for thermoplastics injection molding was developed. This novel process is constituted by the injection machine designed for the in-mold coating, specially designed mold die and coating unit provided with the injector.

This study is related to the development of the IMC materials which is suitable for the automobile exterior parts. The relationship between pigment properties and curing ability of the IMC materials was examined. In addition, the recycling possibility of the IMC molded articles was examined.

Conclusion

- (1) It was possible to recycle 20% of IMC molded articles without losing the mechanical properties and paint film performance.
- (2) As pH of carbon black became low, pot life and gel time became long.
- (3) Phthalocyanine blue treated by basic processing shortend pot life by redox reaction remarkably.

1. はじめに

熱硬化性プラスチックの圧縮成形分野では、金型内加飾技術として、成形後にその同一金型内に無溶剤型塗料を注入し、塗装成形品を得るインモールドコーティング(IMC)法が実用化されており、塗装工程の短縮、塗装コストの低減に大きく寄与している。¹⁾

一方、熱可塑性プラスチック射出成形分野では、あらかじめ印刷したフィルムを金型内に装着した後、熱可塑性プラスチックを射出し一体化するフィルムINSERT成形や、2色成形、サンドイッチ成形を応用した方法などが知られているが、コストや表面品質等自動車外装用途での汎用技術にはなり得ていない。

筆者らは、熱可塑性プラスチック射出成形法におけるIMC技術の基本プロセスを宇部興産(株)および宇部興産機械(株)と共同で完成させ、このプロセスを「Imprest(インプレスト)」として商標登録した。^{2),3),4)}

本報告では、自動車外装部品に適用可能なIMC剤の開発において、顔料がIMC剤の硬化性、塗膜性能に与える影響を明らかにした。また、IMC塗装成形品のリサイクル性についても検討したのでその結果を報告する。

2. 開発の内容

2.1 射出成形法用IMCの基本プロセスの開発

射出成形法用IMCの基本プロセスについて概説

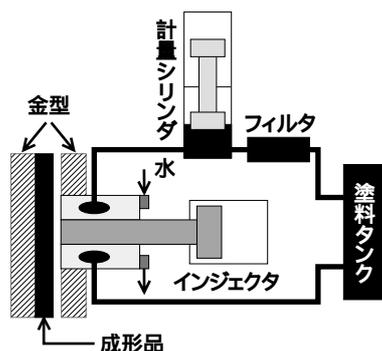


図-1 IMC剤注入機と金型概念図

する。図-1にIMC剤注入のための注入機と金型の概略を示す。

無溶剤のIMC剤を注入するために金型にインジェクタと呼ばれるIMC剤注入口の開閉装置を取り付けている。このインジェクタは計量シリンダと塗料タンクに接続されており、通常はタンク中に投入されたIMC剤は計量シリンダで計量された後、計量シリンダの前進動作でインジェクタを経由してタンク内に戻るよう循環している。IMC剤注入時にはインジェクタが開き、計量シリンダで計量された

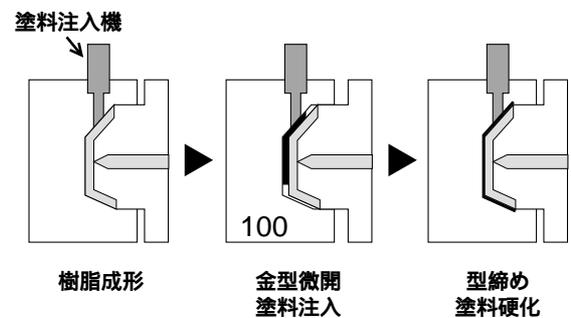


図-2 IMC剤注入と金型の動き

IMC剤が金型内へ注入される。図-2に基本的なIMC剤注入と金型の動きについて示す。

第1ステップとして金型を閉じ可塑性溶解された熱可塑性樹脂を金型内に射出する。第2ステップとして熱可塑性樹脂がIMC剤の注入圧力に耐える程度に冷却固化した段階(IMC剤注入タイミング)でわずかに金型を開き、樹脂と金型表面の隙間にIMC剤を注入する。第3ステップとしてIMC剤注入後速やかに金型を閉じ、その圧力でIMC剤を成形品表面に押し広げ、金型の熱でIMC剤を硬化させた後塗装された成形品を金型から取り出す。

IMCの品質安定性確保のために以下のことが要求される。

射出成形機の型開閉動作の応答性、再現性および精度

IMC剤注入の精度

IMC剤を塗装部分以外に漏らさない金型の構造

また、IMC剤は熱硬化性であり温度に非常に敏感であるため金型温度の制御も重要である。

2.2 自動車外装部品に適したIMC剤の開発

IMC技術(金型内塗装技術)は、成形と同時に同一金型内で最終塗装仕上げが可能であり、環境対応、コスト低減の観点からも時代の要求にマッチし、製造工程の革新につながる技術である。

自動車部品に適用するためには塗膜性能だけでなく色調、量産安定性、リサイクル性を満足させなければならない。

IMC剤に要求される項目は以下の通りである。

製品全面をカバーするのに十分なゲルタイムを有し、且つ成形サイクルは出来る限り延ばさないで短時間で硬化すること。

密閉された金型内で硬化させるため100%固形分に転換されること。

金型内での流動性と注入機内を循環できるような粘度は5,000mPa・s以下であり、ポットライフは8時間以上(30)あること。

プラスチックの種類、特性に応じた変性が容易であること。

3. 実 験

3.1 試 料

3.1.1 顔料評価用試料

各種特性の異なるカーボンブラックとフタロシアニンプルーについて、表-1および表-2に示した組成でIMC剤を調整した。

硬化剤として、bis(4-t-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate(商品名:パーカドックス16、化薬アクゾ社製)をあらかじめ等量のDBP(di-n-butyl phthalate)でペースト状にしておいた。IMC剤100重量部に対し、上記硬化剤ペースト3重量部を加え、IMC剤中に気

表-1 カーボンブラック評価IMC組成

組 成	[単位:重量部]
ウレタンアクリレートオリゴマー	47.0
アクリルモノマー	47.5
顔料分散剤	2.0
内部離型剤	1.5
カーボンブラック	2.0

表-2 フタロシアニンプルー評価IMC組成

組 成	[単位:重量部]
ウレタンアクリレートオリゴマー	43.0
アクリルモノマー	46.0
顔料分散剤	2.0
内部離型剤	2.0
フタロシアニンプルー	7.0

泡が巻き込まれないように、自転・公転方式ミキサーを用いて均一に混合し試料とした。

3.1.2 リサイクル用試料

IMC塗膜が付着したままの塗装品をバージン材に20質量部加えてリペレット化し、バージン材と同一成形条件にて成形を行い試料とした。

3.2 成形条件

IMC塗装「Imprest」により成形品を得た。成形条件は以下の通りである。

IMC剤: プラグラス#8000ブラック

ABS樹脂: パルクサム IMC-5(UMG ABS(株)製)

樹脂温度: 240 (可塑化温度)

金型温度: 可動側/固定側 = 95/95 ()

IMC注入タイミング: 30秒

IMC剤硬化時間: 40秒

3.3 評価方法

3.3.1 ポットライフ

液状不飽和ポリエステル樹脂試験方法 JIS K 6901 4.8常温ゲル化時間の方法に準じて測定した。

3.3.2 プレートゲルタイム

90±1 に保持した熱盤上にウエット膜厚200μmとなるようアプリーケーターで塗布し、連続的にスパチュラでIMC剤を掻き取り、引っかかりのできる点をプレートゲルタイムとした。

3.3.3 鏡面光沢度

塗料一般試験方法 JIS K 5600 4.7に従い、入射角度60°で測定した。

3.3.4 引っかかり硬度(鉛筆法)

塗料一般試験方法 JIS K 5600 5.4 に従い、鉛筆硬度を測定した。

3.3.5 最小硬化時間

上下 90 ± 1 に保持した熱盤の間で硬化する最小の時間を10秒間隔で測定した。

3.3.6 付着性(クロスカット法)

塗料一般試験方法 JIS K 5600 5.4 に従い、耐熱ABS樹脂板上で、上記3.3.5の方法で得られた硬化塗膜の付着性を測定した。

4. 結果および考察

本研究では、IMC剤による1コート仕上げを目的としており、外観および耐候性の観点からIMC剤のビヒクル成分は、非黄変ウレタンアクリレートオリゴマー/アクリルモノマーとし、有機過酸化物の熱分解によるラジカル反応で硬化させるタイプとした。着色顔料については、特にラジカル反応に対して大きく影響を及ぼすとされている、カーボンブラックおよび銅フタロシアニンブルーを選択した。評価結果を表-3および表-4に示す。

4.1 カーボンブラックがIMC剤の特性に与える影響

ポットライフ速度比(カーボンブラックを含有しない系と含有する系のポットライフの比率)およびプレートゲルタイム速度比(カーボンブラックを含有しない系と含有する系のプレートゲルタイムの比率)とカーボンブラックのpHとの関係(図-3)から明らかなように、pHの低いカーボンブラックほどポットライフおよびプレートゲルタイムが長くなった。

カーボンブラックがポットライフを長くする原因については、有機過酸化物が硬化反応に寄与するラジカル分解だけではなく、イオン分解も起こしているものと考えられる。また、最小硬化時間、ABS樹脂との付着性への影響については、カーボンブラック表面活性による禁止反応も考慮する必要がある。⁵⁾

4.2 銅フタロシアニンブルーがIMC剤の特性に与える影響

塩基性(アミン)処理はアミンによるレドックス反応により過酸化物を分解し、活性ラジカルの発生

表-3 カーボンブラックがIMC剤特性に与える影響

項目		1	2	3	4	5	6
カーボンブラックの特性値	種類	-	A	B	C	D	E
	pH	-	2.5	2.5	3.0	6.5	8.0
	揮発度(%)	-	20	10	8	8	8
	粒子径(nm)	-	13	13	13	13	13
IMC剤中の含有量(質量%)		0	2	2	2	2	2
IMC剤特性値	ポットライフ(時間)	8	>96	72	24	9	9
	プレートゲルタイム(秒)	7	37	27	26	25	21
	鏡面光沢度	91	90	90	91	91	91
	引っかき硬度	HB	HB	HB	<6B	<6B	HB
	最小硬化時間(秒)	30	90	90	>180	>180	60
	付着性(クロスカット法)	0	0	0	3	5	4

表-4 フタロシアニンブルーがIMC剤特性に与える影響

項目		1	7	8	9	10	11
フタロシアニンの特性値	種類	-	F	G	H	I	J
	処理	-	塩基性	未処理	酸性	未処理	未処理
	フリーの銅量(ppm)	-	-	-	-	1500	50
IMC剤中の含有量(質量%)		0	7	7	7	7	7
IMC剤特性値	ポットライフ(時間)	8	1	8	15	24	48
	プレートゲルタイム(秒)	7	16	22	28	20	22
	鏡面光沢度	91	90	89	90	91	91
	引っかき硬度	HB	B	HB	HB	HB	HB
	最小硬化時間(秒)	30	90	60	60	60	60
	付着性(クロスカット法)	0	3	0	0	0	0

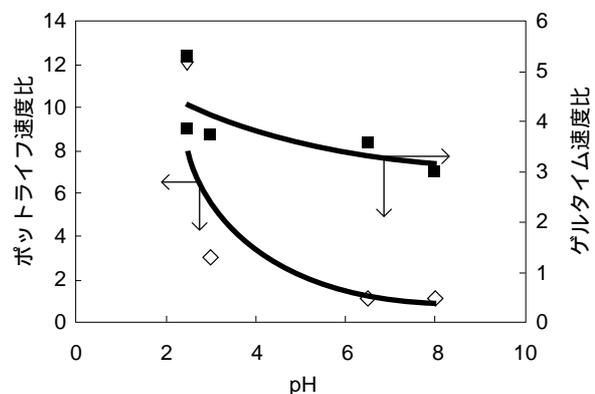


図-3 カーボンブラックpHと硬化性の関係

を促進し、著しくポットライフを短くする一方最終硬化を阻害し塗膜硬さ、付着性を低下させた。一般に銅化合物は量によってラジカル反応に対し遅延作用を及ぼすと云われており⁵⁾⁶⁾、その他に顔料表面処理剤、不純物も顔料選択に当たっては注意する必要がある。

4.3 リサイクルABS材の機械的特性

IMC塗膜が付着したままの塗装品をバージン材に20重量部加えてリペレット化し、バージン材と同一成形条件にて成形を行い得られた成形品について機械的強度等を比較評価した。結果を表-5に示す。

表-5 リサイクルABS樹脂成形品とバージン材との比較

試験項目	試験方法 ISO	条 件	単 位	20% リサイクル品	バージン材
ロックウェル硬さ	2039	23	Rスケール	111	111
シャルピー衝撃強さ	179	23	KJ/m ²	11	12
引っ張り降伏応力	527	23	MPa	46	47
曲げ強さ	178	23	MPa	80	81
曲げ弾性率	178	23	MPa	2,600	2,650
荷重たわみ温度	75	1.82MPa		92	92
密 度	1183	23	/	1	1
マルチボリュームレート	1133	230 98N	/10min	9	8

表-5から明らかなように、プラグラス#8000の塗膜が付着したままのIMC塗装成形品を20重量部リサイクルしてもABS樹脂成形品の機械的特性、成形性は変わらない。写真-1、2にIMC塗装成形品および2液ウレタン塗装品の断面顕微鏡写真を示す。

この写真からもIMC塗装成形品はABS樹脂とプラグラス#8000の界面では両材料の混合層が形成され明確な界面が認められない。これに対し2液ウレタン塗装品ではABS樹脂と塗料との界面が明確である。このことはIMC剤とABS樹脂との優れた相溶性のためであり、プラグラス#8000がABS樹脂とのリサイクル性に優れている理由でもあると考えられる。

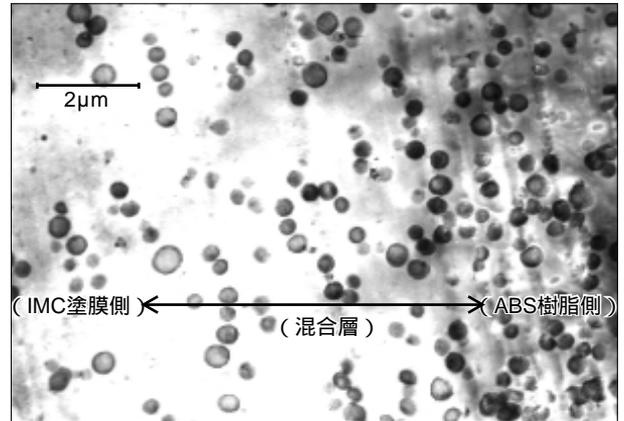


写真-1 IMC成形品の断面顕微鏡写真

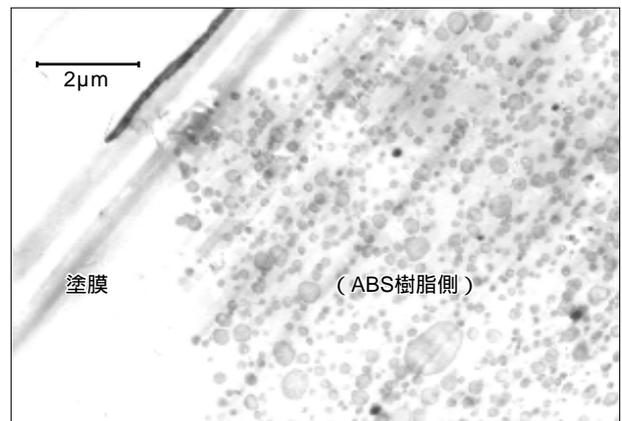


写真-2 2液ウレタン塗料スプレー塗装品の断面顕微鏡写真

4.4 IMC塗装成形品の塗膜性能

3.2に示した条件で得られたIMC塗装成形品、4.3に示したりサイクルABS樹脂と同様にIMC塗装したもの、比較として自動車樹脂部品に使用されている2液ウレタン塗装品について塗膜性能を評価した。結果を表-6に示す。

表-6から明らかなように、IMC塗装成形品の塗膜性能はABS樹脂成形材料が20%リサイクル品でもバージン材と同等であった。また2液ウレタン塗装品との比較において、特に耐擦り傷性に優れており、外装用途に使用可能な塗膜性能を有している。

表-6 金型内塗装成形品と2液ウレタン塗装品の塗膜性能

項目		金型内塗装成形品		2液ウレタン	
塗料硬化温度、時間		95 x 40秒	95 x 40秒	80 x 30分	
ABS樹脂成形材料		IMC - 5	20%リサイクル材	IMC - 5	
外 観		良好	良好	良好	
引っかかり硬度(鉛筆法)		HB	HB	HB	
鏡面光沢度(60度)		90	90	92	
付 着 性	1mm巾25マス	0	0	0	
耐擦り傷性	試験後の光沢保持率(%)	89	88	80	
耐おちり落下性	デュボン式(500 x 30)	合格	合格	合格	
耐 水 性	40 x 240時間	合格	合格	合格	
耐 湿 性	50・98%RH x 240時間	合格	合格	合格	
耐 酸 性	0.1N硫酸、25 x 24時間	合格	合格	合格	
耐アルカリ性	0.1N-NaOH、55 x 4時間	合格	合格	合格	
	ギヤー油、20 x 1時間	合格	合格	合格	
耐ガソリン性	1号ガソリン、20 x 1時間	合格	合格	合格	
促進耐候性	キセノンランプ法	色差(E)	0.9	0.9	0.8
	2000時間		光沢保持率(%)	88.3	85.9

5. まとめ

IMC剤に使用する顔料のうち、特にラジカル反応に大きく影響を及ぼすカーボンブラックおよびフタロシアニンブルーについてその挙動を明らかにした。その結果、金型内塗装システム「Imprest」に使用するIMC剤に適切な顔料の選定、成形条件を確立し、1コートで自動車樹脂外装部品に適用できるIMC塗装システムを確立した。また、IMC塗装成形品のリサイクル性についても塗膜剥離する必要がないことを確認した。

以上の結果から、本システムは現代の市場ニーズに合致した塗装システムである。「Imprest」は用途によってはすぐにも実用化できる技術レベルに到達しているものである。

本報告は、色材協会主催の2003年度色材研究発表会において発表したものに加筆したものである。

文 献

- 1)米持建司、大田賢治：DNTコーティング技報、No2, p.26(2002)
- 2)荒井俊夫、小林和明、岡原悦雄、米持建司：成形加工シンポジウム'02, p.57, 2002(社)プラスチック成形加工学会(2002)
- 3)米持建司、大田賢治、荒井俊夫：色材協会創立75周年記念国際会議講演要旨集 p.37(2002)
- 4)岡原悦雄、米持建司：プラスチックス p.61(2003年5月号別冊)
- 5)小方、沢木、坂西、森本：有機過酸化物の化学、南江堂(1971)
- 6)滝山栄一郎：ポリエステル樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社(1988)