

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231887

(P2004-231887A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 183/06

B05D 7/02

B05D 7/24

C08J 7/04

C09D 5/02

F I

C09D 183/06

B05D 7/02

B05D 7/24 3O2Y

C08J 7/04 CEQK

C08J 7/04 CER

テーマコード (参考)

4DO75

4FOO6

4JO38

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-24767 (P2003-24767)

(22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(74) 代理人 100094190

弁理士 小島 清路

(74) 代理人 100111752

弁理士 谷口 直也

(72) 発明者 中井 壮元

東京都中央区京橋1丁目18番1号 テク

ノポリマー株式会社内

(72) 発明者 柏木 浩樹

東京都中央区京橋1丁目18番1号 テク

ノポリマー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理剤及び塗装された成形品

(57) 【要約】

【課題】塗装後の成形品に優れた光沢と傷つき防止性を与える表面処理剤及びこの表面処理剤が塗装された成形品を提供する。

【解決手段】本発明の表面処理剤は、ヒドロキシ基を有するポリシロキサン〔A〕と、ウレタン系重合体、アクリル系重合体、エポキシ系重合体等の水系媒体に分散あるいは溶解可能な重合体〔B〕と、を含有する。また、本発明の成形品は、上記表面処理剤がゴム強化ビニル系樹脂、又は、該ゴム強化ビニル系樹脂と、他の樹脂とからなるアロイ系樹脂等の材料より得られる被塗装体の表面に塗装され、皮膜が形成されたものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

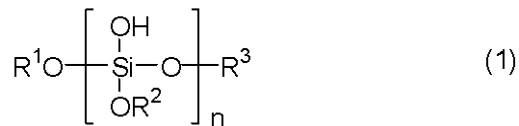
【請求項 1】

ヒドロキシル基を有するポリシロキサン〔A〕と、水系媒体に分散あるいは溶解可能な重合体〔B〕と、を含有することを特徴とする表面処理剤。

【請求項 2】

上記ポリシロキサン〔A〕は、下記一般式（1）で表されるポリシロキサンを含む請求項 1 に記載の表面処理剤。

【化 1】



10

（式中、 n は 3 以上の整数であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基から選ばれる。）

【請求項 3】

上記重合体〔B〕は、ウレタン系重合体、アクリル系重合体及びエポキシ系重合体から選ばれる請求項 1 又は 2 に記載の表面処理剤。

20

【請求項 4】

上記重合体〔B〕は、カルボキシル基及びスルホン酸基から選ばれる官能基を有する請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 5】

上記ポリシロキサン〔A〕及び上記重合体〔B〕の含有割合は、該ポリシロキサン〔A〕を 100 質量部とした場合、該重合体〔B〕が 100 ～ 5000 質量部である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の表面処理剤。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の表面処理剤が被塗装体に塗装され、皮膜が形成されたことを特徴とする成形品。

30

【請求項 7】

上記被塗装体は、ゴム強化ビニル系樹脂、又は、該ゴム強化ビニル系樹脂と、他の樹脂とからなるアロイ系樹脂からなる請求項 6 に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、塗装後の成形品に優れた光沢と傷つき防止性を与える表面処理剤及びこの表面処理剤が塗装された成形品に関する。本発明の表面処理剤は、自動二輪車等のハンドルカバーやカウル、小型船舶、雪上車等のエンジンカバー等の樹脂成形品に有用である。

【0002】

40

【従来の技術】

熱可塑性樹脂は、多種多様な分野の成形材料として有用であり、目的に応じてその成形品に表面処理が施されて製品として用いられている。

近年、構造物や屋外物品に汚れを防止するための表面処理を施す方法が検討されている。例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 には、オルガノシリケートの加水分解生成物を、建築構造物、土木構造物用の産業機械等の上塗り塗膜表面に塗装し、付着する塵埃や油性成分等に起因する汚れを防止する塗装方法が開示されている。また、特許文献 3 には、シラノール基を有するシラン化合物等を含む表面処理剤を、疎水性合成樹脂塗膜に塗装し、薄膜を形成する方法が開示されている。更に、特許文献 4 には、オルガノシリケート等を含むケイ素含有液状組成物を、建築構造物、土木構造物の表面に塗布し、汚れを防止する塗装

50

方法が開示されている。

【０００３】

【特許文献１】

特開平７－１３６５８３号公報

【特許文献２】

特開平１０－２０２１７７号公報

【特許文献３】

特開平８－１２９２２号公報

【特許文献４】

特開２０００－３２７９９６号公報

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

樹脂材料からなる成形品は、その成形材料によっては、わずかな接触で発生する傷が外観を悪化させることがある。上記特許文献は、いずれも主としてケイ素含有成分による汚れ防止を目的としたものであり、構造物や屋外物品の外観性、例えば、光沢、傷つき防止性等は全く検討されていないのが実情である。このような要求は、成形品への着色材等の塗装等により達成されることがあるが、近年、それ自体が着色している成形品を容易に製造できるため、表面処理による解決が望まれている。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、鋭意検討した結果、塗装後の成形品に優れた光沢と傷つき防止性を与える表面処理剤及びこの表面処理剤が塗装された成形品を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

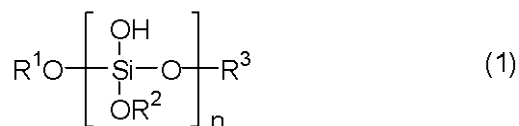
【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の通りである。

- １．ヒドロキシル基を有するポリシロキサン〔Ａ〕と、水系媒体に分散あるいは溶解可能な重合体〔Ｂ〕と、を含有することを特徴とする表面処理剤。
- ２．上記ポリシロキサン〔Ａ〕は、下記一般式（１）で表されるポリシロキサンを含む上記１に記載の表面処理剤。

【化２】



（式中、 n は３以上の整数であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ、水素原子、炭素数１～４のアルキル基から選ばれる。）

- ３．上記重合体〔Ｂ〕は、ウレタン系重合体、アクリル系重合体及びエポキシ系重合体から選ばれる上記１又は２に記載の表面処理剤。

- ４．上記重合体〔Ｂ〕は、カルボキシル基及びスルホン酸基から選ばれる官能基を有する上記１乃至３のいずれかに記載の表面処理剤。

- ５．上記ポリシロキサン〔Ａ〕及び上記重合体〔Ｂ〕の含有割合は、該ポリシロキサン〔Ａ〕を１００質量部とした場合、該重合体〔Ｂ〕が１００～５０００質量部である上記１乃至３のいずれかに記載の表面処理剤。

- ６．上記１乃至５のいずれかに記載の表面処理剤が被塗装体に塗装され、皮膜が形成されたことを特徴とする成形品。

- ７．上記被塗装体は、ゴム強化ビニル系樹脂、又は、このゴム強化ビニル系樹脂と、他の樹脂とからなるアロイ系樹脂からなる上記６に記載の成形品

【０００６】

【発明の効果】

本発明の表面処理剤によれば、被塗装体に対する接着性に優れた皮膜を形成し、塗装後の成形品に優れた光沢と傷つき防止性を与えることができる。

重合体〔B〕として、ウレタン系重合体、アクリル系重合体及びエポキシ系重合体から選ばれるものを用いた場合は、上記ポリシロキサン〔A〕との相容性が十分であり、被塗装体への高い接着性を与えることができる。特に、カルボキシル基及びスルホン酸基から選ばれる官能基を有する重合体〔B〕を用いた場合には、上記性質に著しく優れる。

【0007】

本発明の成形品は、被塗装体に対して、表面処理剤からなる皮膜が強固に接着しており、優れた光沢と傷つき防止性を備えたものとして提供することができる。また、表面の親水性が高いので、汚れが付着した場合でも水によって容易に洗い流すことができ、初期の光沢を十分に維持することもできる。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

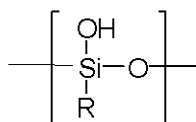
以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に関わる「ポリシロキサン〔A〕」は、ヒドロキシル基を有するものであれば特に限定されない。ヒドロキシル基を有するポリシロキサンとしては、下記一般式で表される単位を含むものが好ましい。

【0009】

【化3】

20



（式中、Rは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基及びヒドロキシル基から選ばれる官能基である。）

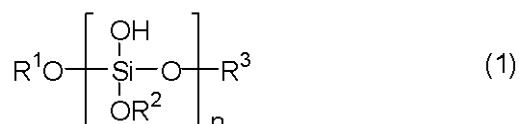
上記ポリシロキサン〔A〕は、上記一般式で表される単位の1種のみからなるものであってもよいし、2種以上の組み合わせからなるものであってもよい。尚、ポリシロキサンの末端基の種類は特に限定されない。

30

上記一般式で表される単位を有するポリシロキサンのうち、下記一般式（1）で表されるものが好ましい。

【0010】

【化4】



40

（式中、nは3以上の整数であり、R¹、R²及びR³は、それぞれ、水素原子、炭素数1～4のアルキル基から選ばれる。）

【0011】

上記一般式（1）で表されるポリシロキサンとしては、R²が水素原子であることが好ましく、R¹、R²及びR³のすべてが水素原子であることが特に好ましい。尚、上記一般式（1）のR²は、隣り合う繰り返し単位において同じ官能基であってもよいし、異なる官能基であってもよい。

50

また、本発明の表面処理剤を構成するポリシロキサン〔A〕としては、同じ構造のポリシロキサンを単独で用いてもよいし、異なる構造のポリシロキサンの2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】

本発明に関わる「水系媒体に分散あるいは溶解可能な重合体〔B〕」は特に限定されず、上記ポリシロキサン〔A〕と混合することによって、ゲルが生成する、発色する等性状が変化することのないものであることが好ましい。例えば、ウレタン系重合体、アクリル系重合体、エポキシ系重合体、ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらはエマルジョンとして用いてもよい。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。上記例示した重合体のうち、

10

ウレタン系重合体（好ましくは脂肪族ウレタン）、アクリル系重合体及びエポキシ系重合体が好ましい。
また、上記例示した重合体は、より親水性を高め、本表面処理剤の塗工性を向上させるために、カルボキシル基、スルホン酸基、ヒドロキシル基、アミノ基等の官能基を有することが好ましい。上記重合体〔B〕として特に好ましいものは、カルボキシル基、スルホン酸基を有するウレタン系重合体である。

【0013】

上記重合体〔B〕は、皮膜を形成する主成分となり得るものであり、その性状（平均分子量、ガラス転移温度、粘度等）等は特に限定されない。また、重合体が粒子状である場合、その形状、大きさ等も特に限定されよい。更に、本表面処理剤に含まれる他の成分と反応して皮膜を形成させるための反応性を有してもよい。

20

【0014】

上記重合体〔B〕を分散あるいは溶解する水系媒体も特に限定されず、例えば、水、水と、アルコール、多価アルコール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ケトンから選ばれる成分とを含む混合媒体等が挙げられる。

【0015】

上記アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等が挙げられる。

上記多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

30

上記アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル等が挙げられる。

また、ケトンとしては、アセトン等が挙げられる。

その他、*N*-メチルピロリドン等の含窒素化合物等を含有してもよい。

【0016】

本発明の表面処理剤に含有される上記ポリシロキサン〔A〕及び上記重合体〔B〕の含有割合は、上記ポリシロキサン〔A〕の含有量を100質量部とした場合、上記重合体〔B〕の含有量が、好ましくは100～5000質量部、より好ましくは150～3000質量部、更に好ましくは300～2000質量部である。上記重合体〔B〕の含有量が100質量部未満では、本表面処理剤が塗装された箇所の光沢、鮮映性が劣る傾向にある。また、上記重合体〔B〕の含有量が、5000質量部を超えると、傷つき防止性が劣る傾向にある。

40

【0017】

本発明の表面処理剤には、各種添加剤等を配合することができる。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤（有機顔料、有機染料、無機顔料等）、耐候（耐光）剤、抗菌剤、防カビ剤、沈降防止剤、たれ防止剤、はじき防止剤、消泡剤等が挙げられる。また、上記重合体〔B〕と反応させる成分（硬化剤等）を配合することもできる。

【0018】

50

上記ポリシロキサン〔A〕、上記重合体〔B〕及び添加剤を含む固形分の合計量の割合は、本表面処理剤全量に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～5質量%である。残部は、通常、水、又は、水及びアルコールの混合物である。

【0019】

本発明の表面処理剤は、各種樹脂等からなる成形品（被塗装体）の表面に塗工、乾燥されることによって、皮膜となる。

上記被塗装体を構成する材料は特に限定されないが、例えば、ゴム強化ビニル系樹脂、このゴム強化ビニル系樹脂と、他の樹脂とからなるアロイ系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、エチレン・ α -オレフィン系樹脂等）、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂（（メタ）アクリル酸エステル化合物の（共）重合体等）、フッ素樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂、アクリロニトリル・スチレン樹脂等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、これらのうち、ゴム強化ビニル系樹脂、及び、このゴム強化ビニル系樹脂と、他の樹脂とからなるアロイ系樹脂が特に好ましい。

【0020】

上記ゴム強化ビニル系樹脂としては、例えば、ポリブタジエン、スチレン・ブタジエン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体等のジエン系（共）重合体並びにそれらの水素添加物、エチレン・ α -オレフィン系ゴム、アクリル系ゴム等のゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル化合物、シアン化ビニル化合物、マレイミド系化合物、酸無水物等のビニル系単量体成分を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂をそのまま用いてもよいし、あるいは、このゴム強化ビニル系樹脂とビニル系単量体成分の（共）重合体との混合物からなるものを用いてもよい。

【0021】

上記ゴム強化ビニル系樹脂は、他の樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等とアロイとして用いることもできる。

【0022】

本発明の表面処理剤を、上記材料からなる被塗装体の表面に塗工し、乾燥することによって、光沢、傷つき防止性に優れた成形品が得られる。上記被塗装体への塗工方法は特に限定されず、拭き塗り、刷毛塗り、ローラー、スプレー、浸漬（ディッピング）、ロール、フロー、カーテン、ナイフコート、スピンコート等が挙げられる。塗工方法は、被塗装体の形状に応じて選択すればよい。また、塗膜は、20～30℃で通常、1～10分で乾燥させることができる。その後、塗膜を硬化させ、皮膜とするが、その方法は、含有される重合体〔B〕の種類あるいは本表面処理剤の物性等によって適宜選択すればよく、通常、20～50℃で0.5～3時間である。

上記被塗装体上の皮膜の厚さは、好ましくは5 μ m以下、より好ましくは0.1～3 μ mである。

本発明の表面処理剤は、ヒドロキシル基を有するポリシロキサンを含有するため、親水性が高く、被塗装体を構成する上記材料も極性を有するため、塗工後の接着性も良好である。

【0023】

上記のようにして得られた、表面処理剤からなる塗膜が形成された成形品は、被塗装体の形状、色物（着色物あるいは透明物）に限定されることなく、優れた光沢を示す。このような性質を利用し、自動二輪車等のハンドルカバーやカウル、小型船舶、雪上車等のエンジンカバー、AV機器の家電製品、看板、自動販売機等の樹脂成形品として好適である。

【0024】

【実施例】

10

20

30

40

50

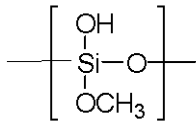
以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例及び比較例において、部及び％は特に断らない限り質量基準である。

【0025】

実施例 1

下記一般式で表される単位を含むポリシロキサンが分散したポリシロキサン分散液（商品名；「シンスイフローMS1208」、大日本色材工業社製、固形分1％）100部と、ウレタン水分散液（商品名；「R860」、三宮化学工業社製、固形分33％）50部と、水50部と、エタノール50部とを混合し、室温で攪拌し、「表面処理剤A」を調製した。

【化5】



スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水素添加のゴム状物強化ビニル樹脂（商品名；「EXCELLOY MX樹脂」、テクノポリマー社製）100部及び1.0部の黑色染料の混合物を用いて射出成形法により得られた黒色の成形体（縦150mm、横70mm、厚さ2mm）の表面に、上記「表面処理剤A」を拭き塗り塗装（塗工量；10g/m²）し、室温で2時間乾燥、硬化させた。皮膜の厚さは1.5μmであった。

【0026】

得られた塗装成形品について、光沢、鮮映性、耐摩耗性、基材密着性及び耐水性を評価した。これらの評価方法を以下に示す。

（1）光沢

村上色彩研究所製デジタル光沢計（型名；「GM26D」）により60度鏡面光沢反射率を測定した。

（2）鮮映性

塗装成形品の外観を目視観察した。評価基準は以下の通りである。

○；深み感のある漆黒性を有する。

△；黒く見えるが、深み感がない。

×；表面が白っぽく見える。

【0027】

（3）耐摩耗性

東洋精機社製クロスカット試験機を用いて、荷重400gでガーゼを10回往復することにより塗装成形品の外観を観察した。評価基準は以下の通りである。

○；変化なし、光沢低下割合が0～5未満である。

△；表面が曇り、光沢低下割合が5～10未満である。

×；擦り傷が目立ち、光沢低下割合が10以上である。

【0028】

（4）基材密着性（基盤目付着性試験）

カッターナイフを用い、素地に達するように皮膜に1mm間隔で平行に、縦横11本ずつ切り込み線を入れた。形成されたマス目100個を覆うように、幅18mmの粘着テープを貼り付けた後、急激に引きはがし、素地に残っているマス目の数を数えた。

（5）耐水性

塗装成形品を60℃の温水に10時間浸漬後、室温で3時間乾燥し、外観を観察した。評価基準は以下の通りである。

○；変化なし。

△；やや白化した。

×；白化が著しい。

また、上記（４）と同様にして、密着性を評価した。

【００２９】

比較例１

表面処理剤として、実施例１で用いたポリシロキサン分散液のみを用いた以外は実施例１と同様にして評価した。

【００３０】

比較例２

表面処理剤として、実施例１で用いたウレタン水分散液のみを用いた以外は実施例１と同様にして評価した。

10

【００３１】

比較例３

表面処理剤を塗布しない、上記ＡＢＳ系樹脂からなる成形体のみについて、実施例１と同様にして評価した。

【００３２】

以上の結果を表１に示す。

【表１】

表１

		実施例１	比較例１	比較例２	比較例３
皮膜の厚さ(μm)		1.5	0.2	1.5	－
光沢反射率		87	75	88	78
鮮映性		○	△	○	△
耐摩耗性		○	○	△	×
基材密着性		100/100	100/100	75/100	－
耐水性	外観	○	○	○	○
	密着性	100/100	90/100	50/100	－

20

30

【００３３】

実施例の効果

表１から明らかなように、表面処理剤を塗布しない比較例３は、耐摩耗性が著しく劣っていた。表面処理剤としてポリシロキサン分散液のみを用いた比較例１、及びウレタン水分散液のみを用いた比較例２は、いずれも耐摩耗性が改善されたが、比較例１は表面の光沢反射率がやや低下した。比較例３は、光沢反射率は向上したが、基材密着性が低下し、耐水試験では、剥がれが発生した。

一方、実施例１は、光沢反射率、鮮映性、耐摩耗性、密着性、耐水性のすべてにおいて高度にバランスがとれていることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 133/00	C O 9 D 5/02	
C O 9 D 163/00	C O 9 D 133/00	
C O 9 D 175/04	C O 9 D 163/00	
C O 9 D 183/02	C O 9 D 175/04	
// C O 8 L 101:00	C O 9 D 183/02	
	C O 8 L 101:00	

F ターム(参考)	4D075	CA02	CA13	CA38	CB04	DA06	DA23	DB35	DB36	DB37	DB38
		DB39	DB40	DB43	DB48	DB53	DB55	DC08	DC13	DC18	DC38
		EA06	EA07	EA10	EB13	EB19	EB22	EB33	EB35	EB38	EB43
		EB47									
	4F006	AA04	AA14	AA15	AA22	AA58	AB24	AB37	AB39	BA02	CA04
	4J038	CG002	DB002	DG002	DL051	GA06	GA13	MA08	MA10	PC07	PC08