

(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2010-17657

(P2010-17657A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/00 (2006.01)	B05D 7/00 K	4D075
C08J 7/04 (2006.01)	C08J 7/04 CESA	4F006
C08G 18/67 (2006.01)	C08G 18/67	4F100
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00 D	4J034
C09D 175/04 (2006.01)	C09D 5/00 Z	4J038
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-180543 (P2008-180543)	(71) 出願人	000002820
(22) 出願日	平成20年7月10日 (2008.7.10)		大日精化工業株式会社
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
		(71) 出願人	000238256
			浮間合成株式会社
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
		(74) 代理人	100098707
			弁理士 近藤 利英子
		(74) 代理人	100077698
			弁理士 吉田 勝広
		(74) 代理人	100146042
			弁理士 梶原 克哲
		(72) 発明者	佐藤 浩正
			東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号
			大日精化工業株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 車輦内装材およびプライマー層形成用塗料

(57) 【要約】

【課題】ソフトタッチで耐摩耗性や真空成型性が非常に向上した塗膜を有し、その製造に際しては、揮発性有機溶剤（VOC）の排出削減を考慮した環境対応型の車輦内装材と、該車輦内装材の製造に適合したプライマー層形成用塗料を提供すること。

【解決手段】プラスチック系基材シートと、該基材シートの一方向の面にプライマー層を介して表面処理層を設けてなる車輦内装材において、上記プライマー層が電子線または紫外線硬化型（光硬化型）ウレタン系樹脂（１）と、ポリウレタンゲル粒子（３）と、水系架橋剤（４）とを含有する塗料から形成され、上記表面処理層が光硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂（２）と、ポリウレタンゲル粒子（３）と、水系架橋剤（４）とを含有する塗料から形成されていることを特徴とする車輦内装材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチック系基材シートと、該基材シートの一方の面にプライマー層を介して表面処理層を設けてなる車輛内装材において、上記プライマー層が、電子線または紫外線硬化型ウレタン系樹脂(1)と、ポリウレタンゲル粒子(3)と、水系架橋剤(4)とを含有する塗料から形成され、上記表面処理層が、電子線または紫外線硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂(2)と、ポリウレタンゲル粒子(3)と、水系架橋剤(4)とを含有する塗料から形成されていることを特徴とする車輛内装材。

【請求項 2】

前記電子線または紫外線硬化型ウレタン系樹脂(1)が、分子内に少なくとも1個の活性水素含有基と水酸基以外の親水性基とを有する化合物(a)0.01~30質量%と、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の不飽和基を有する化合物(b)0.01~30質量%と、ポリオールおよび/またはポリアミン(c)(a~cの合計が100質量%になる量)と、ポリイソシアネート(e)とを、化合物a~cの合計の全活性水素含有基と化合物eのイソシアネート基とを当量比0.9~1.1で反応させて得られる樹脂であり、数平均分子量が2,000~500,000である請求項1に記載の車輛内装材。

10

【請求項 3】

前記電子線または紫外線硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂(2)が、分子内に少なくとも1個の活性水素含有基と水酸基以外の親水性基とを有する化合物(a)0.01~30質量%と、少なくとも1個の活性水素含有基と少なくとも1個の不飽和基を有する化合物(b)0.01~30質量%と、ポリオールおよび/またはポリアミン(c)(a~dの合計が100質量%になる量)と、少なくとも1個の活性水素含有基を有するポリシロキサン(d)0.01~50質量%と、ポリイソシアネート(e)とを、化合物a~dの合計の全活性水素含有基と化合物eのイソシアネート基とを当量比0.9~1.1で反応させて得られる樹脂であり、数平均分子量が2,000~500,000である請求項1に記載の車輛内装材。

20

【請求項 4】

前記ポリウレタンゲル粒子(3)が、少なくともいずれか一方が3官能以上である、ポリイソシアネートと、分子内に活性水素含有基を有する化合物とを共重合してなる三次元架橋したポリウレタンゲル粒子(粒子A)と、該粒子Aの表面を被覆している、ポリウレアカロイド非水溶媒溶液から析出したポリウレアカロイド粒子(粒子B)とからなるポリウレタンゲル粒子(粒子C)である請求項1に記載の車輛内装材。

30

【請求項 5】

前記粒子Bが、溶媒に対して溶媒和されている部分と非溶媒和部分とから構成されており、非溶媒和部分の粒子径が0.01 μ m~1.0 μ mであり、油脂変性ポリオールとポリイソシアネートとポリアミン化合物との反応で得られるポリウレアカロイド粒子であって、非溶媒和部分がウレア結合の水素結合からなっている請求項1に記載の車輛内装材。

【請求項 6】

前記粒子Cの粒子径が、0.5~100 μ mの範囲である請求項1に記載の車輛内装材。

40

【請求項 7】

前記水系架橋剤(4)が、電子線または紫外線硬化型水系架橋剤および/または水分散性反応性希釈剤である請求項1に記載の車輛内装材。

【請求項 8】

表面処理層形成用塗料が、さらにポリイソシアネート系架橋剤(ブロック型を含む)、メラミン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、シラノール系架橋剤、無機系架橋剤またはビニルエーテル系架橋剤を含有する請求項1に記載の車輛内装材。

【請求項 9】

50

電子線または紫外線硬化型ウレタン系樹脂（１）と、ポリウレタンゲル粒子（３）と、水系架橋剤（４）とを水性媒体中に含有してなることを特徴とするプライマー層形成用塗料。

【請求項１０】

前記電子線または紫外線硬化型ウレタン系樹脂（１）と、ポリウレタンゲル粒子（３）と、水系架橋剤（４）との合計量を１００質量％としたとき、上記樹脂（１）が１０～８０質量％、上記ゲル粒子（３）が１０～８０質量％、上記水系架橋剤が０．１～５０質量％である請求項９に記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【０００１】

本発明は、車輦内装材（自動車内装材）およびプライマー層形成用塗料（以下単に「塗料」という場合がある）に関し、さらに詳しくはプライマー層を、電子線または紫外線硬化型（以下「光硬化型」という場合がある）ウレタン系樹脂と、ポリウレタンゲル粒子と、水系架橋剤（特に光硬化型水系架橋剤および／または水分散性反応性希釈剤）とからなる塗料で形成し、表面処理層を、光硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂と、ポリウレタンゲル粒子と、水系架橋剤（特に光硬化型水系架橋剤および／または水分散性反応性希釈剤）とからなる塗料で形成した車輦内装材に関する。特に前記樹脂が光照射により硬化反応することで、樹脂とプラスチック基材との密着性が向上し、かつ成型品である上記内装材の耐熱性、耐光性、耐スクラッチ性、耐温水性、耐薬品性などが向上するのが特徴である。

20

【背景技術】

【０００２】

一般的な車輦内装材としては、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、グローブボックスなどが挙げられ、従来、柔軟性、難燃性、意匠性、真空成型性およびコストバランスのよい材料である塩化ビニル樹脂が、上記内装材の素材として数多く使用されていた。

【０００３】

しかし、近年、環境保護の観点からダイオキシン対策（脱ハロゲン）やリサイクルを推進する目的として、塩化ビニル樹脂に代えてＴＰＯと称される熱可塑性ポリオレフィンやスラッシュ成型用熱可塑性ポリウレタンが多く使用されている。

30

【０００４】

塩化ビニル樹脂系成型品は、焼却による有毒ガス発生、可塑剤のブリードアウトによる環境や人体への負荷や物性の変化による耐久性の低下などがあり、自動車素材市場は、脱塩化ビニル系樹脂に転換してきている。それに加え、環境規制の整備や国内設備投資を背景に、熱可塑性ポリオレフィンやスラッシュ成型用熱可塑性ポリウレタン市場の拡大が続くとともに、自動車用素材としての実績が信頼性に繋がり、さらなる塩化ビニル樹脂の代替需要獲得が旺盛となっている。

【０００５】

熱可塑性ポリオレフィン（ＴＰＯ）は、自動車用素材に適合した諸物性（耐候性、耐薬品性など）を有し、柔軟性で密度が低いため軽量化が可能であり（低燃費化）、リサイクル性などに優れる素材のため、塩化ビニル樹脂の代替素材として有望とされている。しかしながら、熱可塑性ポリオレフィンからなる車輦内装材は、運転者が安全に走行するために防眩性を必要とし、フルマット（艶消し）調を付与することを目的に、意匠性のある艶消し用表面塗料を塗工する必要がある。さらに上記内装材は、耐摩耗性や耐油性（人間の皮脂や化粧品など）が劣り、その対策を施さなければならない。

40

【０００６】

そこで、前記二項目の対策と意匠性を高めるために、熱可塑性ポリオレフィン基材を溶剤型ウレタン系樹脂塗料で処理した後、該処理基材を真空成型によって車輦内装材が作製されている。さらに詳しく述べると、熱可塑性ポリオレフィン基材表面に、塩素化ポリブ

50

ロピレン層を形成した後、溶剤型艶消しタイプのウレタン系樹脂塗料で処理したものを成型基材とし、これを車輦内装材に成型加工している。

【 0 0 0 7 】

一方、スラッシュ成型用熱可塑性ポリウレタンは、インストルメントパネルなどの表皮材料として設計されており、該ポリウレタンは、環境に優しく、意匠性、機械特性、耐摩耗性、熱安定性、寸法安定性、低温特性、屈曲性、耐薬品性などに優れるとともに、加工適性（流動性や熱溶融性）にも優れている。その成型シートは、車輦内装材としての意匠性や諸物性が良好なため、後工程とされる表面処理加工が不要であるが、加工の際に金型が必要であり、様々な意匠性への対応や低コスト化が困難である。

【 0 0 0 8 】

10

また、成型品に艶消し塗料を塗布したり、意匠性を施した金型に艶消し塗料をスプレー処理した後に、樹脂（ウレタン系樹脂、ポリプロピレンなど）をモールド成型する手法もある。しかしながら、ウレタン系樹脂をモールド成型用の素材として選定した場合には、艶消し塗料との密着性には問題はないが、コストメリットのあるポリプロピレンを選定した場合、ポリプロピレンとの密着性を高めるために特殊なプライマーを介したり、特殊な製造方法が必要とされる。また、前記の通り、金型を使用することで様々な意匠性への対応や低コスト化が問題となる。

【 0 0 0 9 】

表面処理を施していないＴＰＯシートに対して、塩素化ポリオレフィンとアクリルエマルジョンを配合した車輦内装材用塗料を塗布するという提案がある。この提案は、前処理を施さない１コートシステムの考えであり、前処理工程の省略と工程の簡略化でＣＯ₂削減などの効果は認められるが、塩素化ポリオレフィンを使用するため、焼却により有毒ガスを発生するため、環境保護の観点から好ましくない（特許文献１）。

20

【 0 0 1 0 】

また、耐熱性に優れた塩化ビニル系樹脂を表皮とする素材と発泡ポリウレタンとからなる車輦内装材が提案されている。該内装材は、焼却により有毒ガスを発生するため、環境保護の観点から好ましくない（特許文献２）。

【特許文献１】特開２００１－２９７７公報

【特許文献２】特開平６－２９７６２４号公報

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

したがって本発明の目的は、上記課題を解決し、ソフトタッチで耐摩耗性や真空成型性が非常に向上した塗膜を有し、その製造に際しては、揮発性有機溶剤（ＶＯＣ）の排出削減を考慮した環境対応型の車輦内装材と、該車輦内装材の製造に適合したプライマー層形成用塗料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

上記目的は下記の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、プラスチック系基材シートと、該基材シートの一方の面にプライマー層を介して表面処理層を設けてなる車輦内装材において、上記プライマー層が電子線または紫外線硬化型（光硬化型）ウレタン系樹脂（１）（以下「本発明の樹脂１」という場合がある）と、ポリウレタンゲル粒子（３）と、水系架橋剤（４）とを含有する塗料から形成され、上記表面処理層が光硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂（２）（以下「本発明の樹脂２」という場合がある）と、ポリウレタンゲル粒子（３）と、水系架橋剤（４）とを含有する塗料から形成されていることを特徴とする車輦内装材を提供する。

40

【 0 0 1 3 】

上記本発明においては、前記本発明の樹脂１が、分子内に少なくとも１個の活性水素含有基と水酸基以外の親水性基とを有する化合物（ａ）（以下「化合物ａ」という場合がある）０．０１～３０質量％と、少なくとも１個の活性水素含有基と少なくとも１個の不飽

50

和基を有する化合物 (b) (以下「化合物 b」という場合がある) 0.01 ~ 30 質量%と、ポリオールおよび / またはポリアミン (c) (以下「化合物 c」という場合がある) (a ~ c の合計が 100 質量%になる量) と、ポリイソシアネート (e) (以下「化合物 e」という場合がある) とを、化合物 a ~ c の合計の全活性水素含有基と化合物 e のイソシアネート基とを当量比 0.9 ~ 1.1 で反応させて得られる樹脂であり、数平均分子量が 2,000 ~ 500,000 であることが好ましい。

【0014】

また、上記本発明においては、前記本発明の樹脂 2 が、化合物 a 0.01 ~ 30 質量%と、化合物 b 0.01 ~ 30 質量%と、化合物 c (a ~ d の合計が 100 質量%になる量) と、少なくとも 1 個の活性水素含有基を有するポリシロキサン (d) (以下「化合物 d」という場合がある) 0.01 ~ 50 質量%と、化合物 e とを、化合物 a ~ d の合計の全活性水素含有基と化合物 e のイソシアネート基とを当量比 0.9 ~ 1.1 で反応させて得られる樹脂であり、数平均分子量が 2,000 ~ 500,000 であることが好ましい。

10

【0015】

また、上記本発明においては、前記ポリウレタンゲル粒子 (3) が、少なくともいずれか一方が 3 官能以上である、ポリイソシアネートと、分子内に活性水素含有基を有する化合物とを共重合してなる三次元架橋したポリウレタンゲル粒子 (粒子 A) と、該粒子 A の表面を被覆している、ポリウレアコロイド非水溶媒溶液から析出したポリウレアコロイド粒子 (粒子 B) とからなるポリウレタンゲル粒子 (粒子 C) であることが好ましい。

【0016】

また、上記本発明においては、前記粒子 B が、溶媒に対して溶媒和されている部分と非溶媒和部分とから構成されており、非溶媒和部分の粒子径が 0.01 μm ~ 1.0 μm であり、油脂変性ポリオールとポリイソシアネートとポリアミン化合物との反応で得られるポリウレアコロイド粒子であって、非溶媒和部分がウレア結合の水素結合からなっていること; 前記粒子 C の粒子径が、0.5 ~ 100 μm の範囲であること; 前記水系架橋剤 (4) が、光硬化型水系架橋剤および / または光硬化型水分散性反応性希釈剤であること; および前記表面処理層形成用塗料が、さらにポリイソシアネート系架橋剤 (ブロック型を含む)、メラミン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、シラノール系架橋剤、無機系架橋剤またはビニルエーテル系架橋剤を含有することが好ましい。

20

30

【0017】

また、上記本発明は、前記本発明の樹脂 1 と、ポリウレタンゲル粒子 (3) と、水系架橋剤 (4) とを水性媒体中に含有してなることを特徴とするプライマー層形成用塗料を提供する。該塗料においては、前記本発明の樹脂 1 と、ポリウレタンゲル粒子 (3) と、水系架橋剤 (4) との合計量を 100 質量%としたとき、上記樹脂 (1) が 10 ~ 80 質量%、上記ゲル粒子 (3) が 10 ~ 80 質量%、上記水系架橋剤が 0.1 ~ 50 質量%であることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

上記本発明の車輦内装材の表面に形成されている塗膜は、意匠性、ソフトタッチおよび防眩性が高く、かつ機械的特性、耐屈曲性、滑り性、耐熱性、低温特性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、耐光性、耐加水分解性、耐スクラッチ性、撥水性、耐水性、防汚染性に優れており、特にソフトタッチで耐摩耗性や真空成型性が非常に向上している。

40

また、本発明で用いる塗料は、前記事項に加え、塗装の際に使用する有機溶剤などの揮発性有機溶剤 (VOC) の排出削減を考慮した環境対応型の車輦内装材に適合した艶消し塗料であり、前記従来技術の課題が解決されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

次に発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明に使用する本発明の樹脂 1 は、化合物 a (水酸基以外の親水性基とは、例えば、完全にま

50

たは部分的に中和されたカルボキシル基またはスルホン酸基、完全にまたは部分的に中和された第3級アミノ基である)と、化合物bと、化合物cと、化合物eとを反応させて得られる。また、本発明の樹脂2は、化合物aと、化合物bと、化合物cと、化合物dと化合物eとを反応させて得られる。

【0020】

前記本発明の樹脂1において化合物a～cの使用量は、化合物aを0.01～30質量%、好ましくは1～15質量%、化合物bを0.01～30質量%、好ましくは1～15質量%、化合物cをa～cの合計が100質量%になる質量%とし、かつ化合物eは、化合物a～cの合計の全活性水素含有基と化合物eのイソシアネート基とを当量比が0.9～1.1、好ましくは1.0となる使用量である。なお、上記化合物a～cは、上記範囲内でかつ化合物a～cの合計量が100質量%になる比率にして使用する。

10

【0021】

また、前記本発明の樹脂2において化合物a～dの使用量は、化合物aを0.01～30質量%、好ましくは1～15質量%、化合物bを0.01～30質量%、好ましくは1～15質量%、化合物cをa～dの合計が100質量%になる質量%とし、化合物dを0.01～50質量%、好ましくは1～20質量%、かつ化合物eは、化合物a～dの合計の全活性水素含有基と化合物eのイソシアネート基とを当量比が0.9～1.1、好ましくは1.0となる使用量である。なお、上記化合物a～dは、上記範囲内でかつ化合物a～dの合計量が100質量%になる比率にして使用する。

20

【0022】

本発明の樹脂1においては、該樹脂全体を100質量%としたときに上記化合物aからなるセグメントの含有量が0.01～30質量%であることが好ましい。より好ましくは1～15質量%である。該含有量が0.01質量%未満では、樹脂の乳化安定性や基材との密着性などの点で不十分であり、一方、上記含有量が30質量%を超えると樹脂の耐水性の低下などを引き起こす。また、樹脂全体を100質量%としたときに上記化合物bからなるセグメントの含有量が0.01～30質量%であることが好ましい。より好ましくは1～15質量%である。該含有量が0.01質量%未満では、光照射して分子内・分子間架橋や、架橋剤と硬化反応した場合に目的とする塗膜性能にならず、一方、上記含有量が30質量%を超えると架橋密度が高まり、該塗膜を有するプラスチック基材を真空成型した場合において塗膜にクラックが発生する。

30

【0023】

また、本発明の樹脂2においては、該樹脂全体を100質量%としたときに上記化合物aからなるセグメントの含有量が0.01～30質量%であることが好ましい。より好ましくは1～15質量%である。該含有量が0.01質量%未満では、樹脂の乳化安定性が不十分であり、一方、上記含有量が30質量%を超えると樹脂の耐水性の低下などを引き起こす。また、樹脂全体を100質量%としたときに上記化合物bからなるからなるセグメントの含有量が0.01～30質量%であることが好ましい。より好ましくは1～15質量%である。該含有量が0.01質量%未満では、光照射して分子内・分子間架橋や、架橋剤と硬化反応した場合に目的とする塗膜性能にならず、一方、上記含有量が30質量%を超えると架橋密度が高まり、該塗膜を有するプラスチック基材を真空成型した場合において塗膜にクラックが発生する。

40

【0024】

また、本発明の樹脂2においては、該樹脂全体を100質量%としたときに上記化合物dからなるポリシロキサンセグメントの含有量が0.01～50質量%であることが好ましい。より好ましくは1～20質量%である。該含有量が0.1質量%未満では、樹脂の滑性や耐ブロッキング性などの点で不十分であり、一方、上記含有量が50質量%を超えるとプライマー形成塗膜に密着不良やシロキサン成分の移行による汚染性などの原因になる場合がある。

【0025】

なお、前記本発明の樹脂1の上記a～cのセグメントの含有量は、上記範囲内でかつ化

50

合物 a ~ c の合計量が 100 質量%になる比率にして使用する。また、上記樹脂 1 の数平均分子量 (GPC 測定、標準ポリスチレン換算) は、2,000 ~ 500,000 であることが好ましい。より好ましくは、10,000 ~ 200,000 である。該分子量が 2,000 未満では、樹脂 1 からなる被膜の耐水性や耐候性に劣る点などが不十分であり、一方、上記分子量が 500,000 を越えると、密着不良が生起する。

【0026】

また、前記本発明の樹脂 2 においては、上記範囲内でかつ化合物 a ~ d の合計量が 100 質量%になる比率にして使用する。また、上記樹脂 2 の数平均分子量 (GPC 測定、標準ポリスチレン換算) は、2,000 ~ 500,000 であることが好ましい。より好ましくは、10,000 ~ 200,000 である。該分子量が 2,000 未満では、樹脂 2 からなる塗膜の耐水性や耐候性に劣る点などが不十分であり、一方、上記分子量が 500,000 を越えると、本発明の樹脂 2 を塗料化したときに塗料としての塗装適性などが劣るとともに硬化不良を引き起こす。

10

【0027】

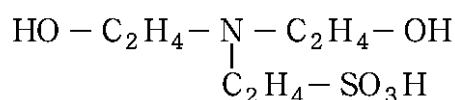
上記化合物 a としては、スルホン酸系、カルボン酸系、燐酸系、アミン系などの化合物を用いることができる。該化合物 a は、本発明の樹脂 1 のプラスチック基材への密着性付与効果を有するとともに、本発明の樹脂 1、2 に水中への分散性および自己乳化性を与える。

【0028】

スルホン酸系の化合物 a としては、下記化合物およびその誘導体などが挙げられる。

20

【0029】



N,N-ビス (2-ヒドロキシエチル)
-2-アミノエタンスルホン酸

【0030】

また、カルボン酸系の化合物 a としては、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸およびそれらのアルキレンオキシド低モル付加物 (数平均分子量 500 未満) やこれらの化合物の γ -カプロラクトン低モル付加物 (数平均分子量 500 未満)、酸無水物とグリセリンから誘導されるハーフエステル類、水酸基と不飽和基を含有するモノマーとカルボキシル基と不飽和基を含有するモノマーとをフリーラジカル反応により誘導される化合物などが挙げられる。特に好ましい化合物 a は、ジメチロールプロパン酸やジメチロールブタン酸、N,N-ビス (2-ヒドロキシエチル) -2-アミノエタンスルホン酸 (本発明の樹脂 1、2 の酸価の範囲が 5 ~ 40 mg KOH / g になる範囲で使用する) が好ましい) である。

30

【0031】

以上は本発明において使用される好ましい化合物 a の例示であって、本発明はこれらの例示の化合物に限定されるものではない。したがって、上述の例示化合物のみならず、その他現在市販されていて、市場から容易に入手できる化合物 a は、いずれも本発明に使用することができる。

40

【0032】

上記化合物 a のセグメントを含む本発明の樹脂 1、2 は、使用に際し当該樹脂の水中分散または乳化のために、化合物 a のセグメントが、アニオン性 (スルホン酸系、カルボン酸など) である場合には、例えば、有機アミン類 (アンモニア、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノールなど)、アルカリ金

50

属（リチウム、カリウム、ナトリウムなど）、無機アルカリ類（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）などによって中和され、また、化合物 a のセグメントがカチオン性（3級アミン系）である場合には、例えば、有機酸、例えば、蟻酸、乳酸、酢酸などによって中和される。

【0033】

前記化合物 b としては、特に制限されず、公知のものから 1 種以上のものを使用することができる。化合物 b の活性水素含有基が水酸基である場合は、例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリンモノア릴エーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセリンモノメタクリレートなどが挙げられる。特に好ましい化合物は、1 個の不飽和基と 2 個の水酸基を有する化合物である。

10

【0034】

また、化合物 b の活性水素含有基がアミノ基である場合は、例えば、アリルアミン、ジアリルアミン、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸などが挙げられる。

【0035】

前記化合物 c としてのポリオールとしては、好ましくはポリウレタン製造に従来から使用されている短鎖ジオール、多価アルコールおよび高分子ポリオールなどの従来公知のものが、また、ポリアミンとしてはポリウレタン製造に従来から使用されている短鎖ジアミンなどが使用できる。これらは特に限定されない。以下に使用するそれぞれの化合物について説明する。

20

【0036】

前記短鎖ジオールとしては、例えば、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、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキサメチレングリコールおよびネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物（数平均分子量 500 未満）、1, 4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンおよび 2 - メチル - 1, 1 - シクロヘキサジメタノールなどの脂環式系グリコール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物（数平均分子量 500 未満）、キシリレングリコールなどの芳香族グリコール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物（数平均分子量 500 未満）、ビスフェノール A、チオビスフェノールおよびスルホンビスフェノールなどのビスフェノール類およびそのアルキレンオキサイド低モル付加物（数平均分子量 500 未満）、および C1 ~ C18 のアルキルジエタノールアミンなどのアルキルジアルカノールアミン類などの化合物が挙げられる。

30

【0037】

また、多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリス - (2 - ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、1, 1, 1 - トリメチロールエタンおよび 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらは単独或いは 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

40

【0038】

前記高分子ポリオールとしては、例えば、以下のものが例示される。

(1) ポリエーテルポリオール、例えば、アルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）および / または複素環式エーテル（テトラヒドロフランなど）を重合または共重合して得られるものが例示され、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール - ポリテトラメチレングリコール（ブロックまたはランダム）、ポリテトラメチレンエーテルグリコールおよびポリヘキサメチレングリコールなど、

50

【 0 0 3 9 】

(2) ポリエステルポリオール、例えば、脂肪族系ジカルボン酸類（例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸およびアゼライン酸など）および／または芳香族系ジカルボン酸（例えば、イソフタル酸およびテレフタル酸など）と低分子量グリコール類（例えば、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、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールおよび1, 4 - ビスヒドロキシメチルシクロヘキサンなど）とを縮重合したものが例示され、具体的にはポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン／ブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペートジオール、ポリ - 3 - メチルペンタンアジペートジオールおよびポリブチレンイソフタレートジオールなど、

10

【 0 0 4 0 】

(3) ポリラクトンポリオール、例えば、ポリカプロラクトンジオールおよびポリ - 3 - メチルバレロラクトンジオールなど、

(4) ポリカーボネートジオール、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリテトラメチレンカーボネートジオールなど、

(5) ポリオレフィンポリオール、例えば、ポリブタジエングリコールおよびポリイソプレングリコール、または、その水素化物など、

(6) ポリメタクリレートジオール、例えば、 α , ω - ポリメチルメタクリレートジオールおよび α , ω - ポリブチルメタクリレートジオールなどが挙げられる。

20

【 0 0 4 1 】

これらのポリオールの構造および分子量は特に限定されないが、通常数平均分子量は500 ~ 4, 000程度が好ましく、これらのポリオールは単独或いは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 4 2 】

前記ポリアミンとして好ましいポリアミンは、例えば、短鎖ジアミン、脂肪族系、芳香族系ジアミン、長鎖ジアミン類およびヒドラジン類などが挙げられる。短鎖ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンおよびオクタメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン化合物、フェニレンジアミン、3, 3' - ジクロロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - メチレンビス（フェニルアミン）、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルおよび4, 4' - ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ジアミン化合物、シクロペンタンジアミン、シクロヘキシルジアミン、4, 4 - ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサンおよびイソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン化合物などが挙げられる。

30

【 0 0 4 3 】

長鎖ジアミンとしては、アルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど）を重合または共重合して得られるものが例示され、具体的にはポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミンなどが挙げられる。また、ヒドラジン、カルボヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドおよびフタル酸ジヒドラジドなどのヒドラジン類が挙げられる。これらは単独で或いは2種類以上を組み合わせ使用することができる。ポリオールおよびポリアミンとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドなどのポリエーテル系のジオール化合物およびジアミン化合物が好ましい。

40

【 0 0 4 4 】

前記化合物 d は、本発明の樹脂 2 中にポリシロキサンセグメントとして含有され、該ポリシロキサンセグメントは、樹脂 2 の主鎖中に含有或いは分岐した状態で含有されている。すなわち、原料としての化合物 d が両末端反応型であれば、化合物 d のセグメントは、樹脂 2 の主鎖である幹部分に、化合物 d が、片末端或いは分岐反応型であれば樹脂 2 の主鎖から分岐した状態で含有されることとなる。

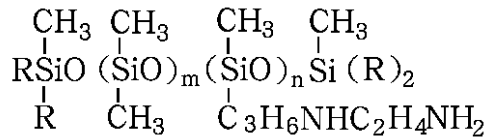
50

【 0 0 4 5 】

本発明で使用する前記化合物 d としては、例えば、以下のような化合物が挙げられる。
このなかには活性水素含有基を利用して変性されたエポキシ変性ポリシロキサンも含んでいるが、イソシアネート基と反応してポリウレタン系樹脂中に含有されることとなるので含めている。

【 0 0 4 6 】

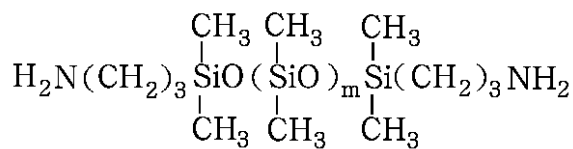
(1) アミノ変性ポリシロキサン



10

($m = 1 \sim 10$, $n = 2 \sim 10$, $\text{R} = \text{CH}_3$ または OCH_3)

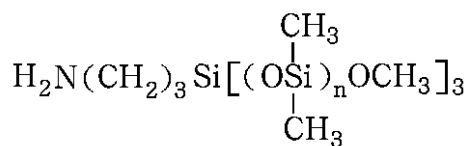
【 0 0 4 7 】



($m = 0 \sim 200$)

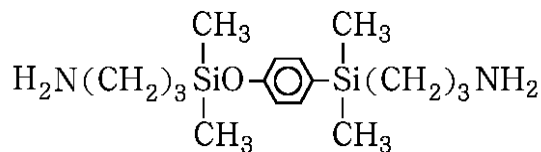
20

【 0 0 4 8 】



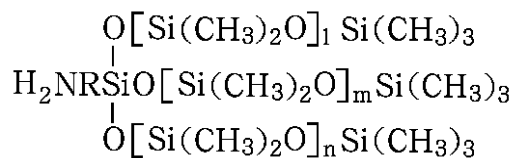
($n = 2 \sim 10$)

【 0 0 4 9 】



30

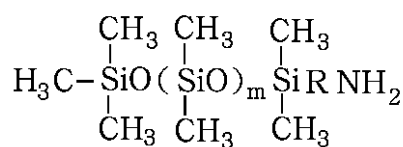
【 0 0 5 0 】



(分岐点 = 2~3、 $\text{R} =$ 低級アルキル基、
 $1 = 2 \sim 200$, $m = 2 \sim 200$, $n = 2 \sim 200$)

40

【 0 0 5 1 】

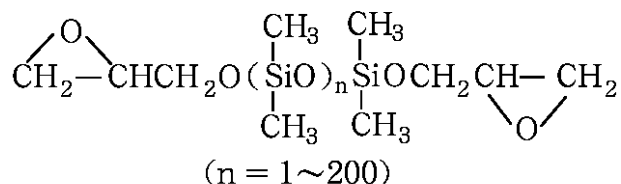


($m = 1 \sim 200$, $\text{R} =$ 低級アルキル基)

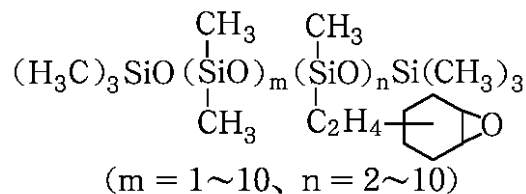
【 0 0 5 2 】

50

(2) エポキシ変性ポリシロキサン

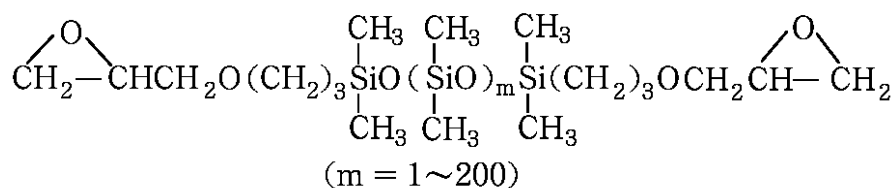


【 0 0 5 3 】



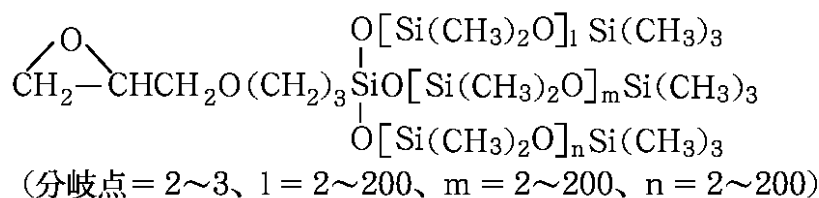
10

【 0 0 5 4 】

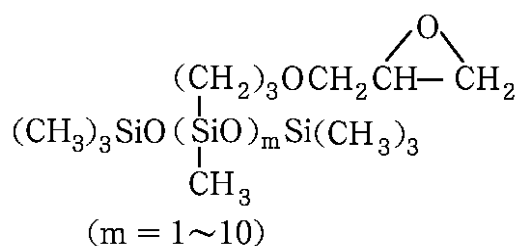


20

【 0 0 5 5 】

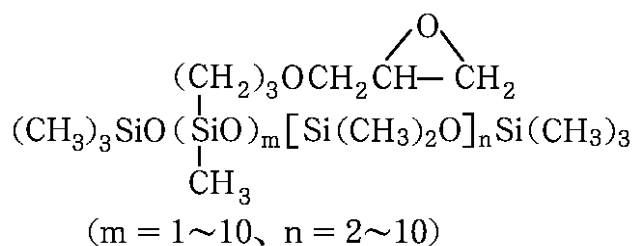


【 0 0 5 6 】



30

【 0 0 5 7 】



40

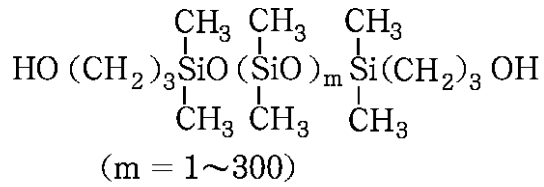
【 0 0 5 8 】

上記のエポキシ化合物はポリオール、ポリアミド、ポリカルボン酸などと反応させ末端活性水素含有基を有するようにして使用することができる。

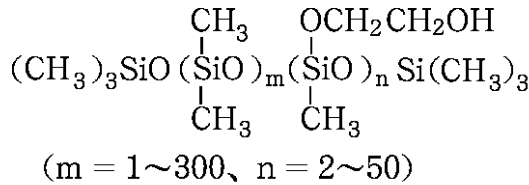
【 0 0 5 9 】

50

(3) アルコール変性ポリシロキサン

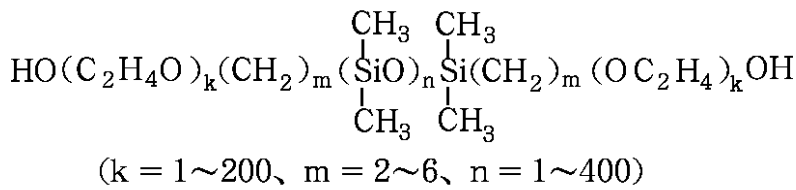


【 0 0 6 0 】



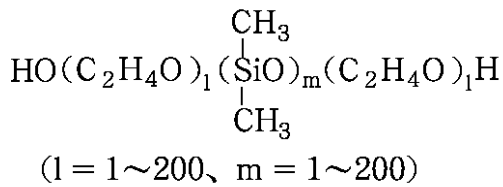
10

【 0 0 6 1 】

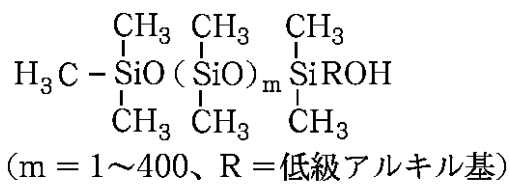


20

【 0 0 6 2 】

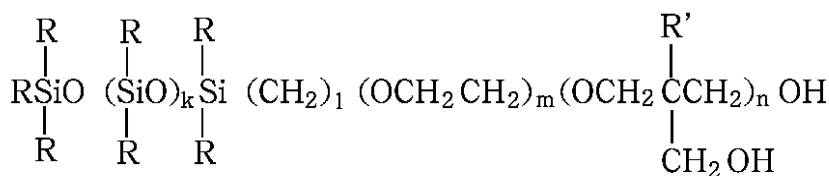


【 0 0 6 3 】



30

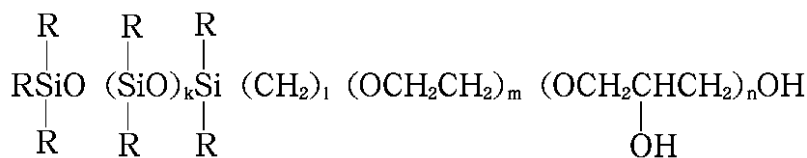
【 0 0 6 4 】



40

(R = CH₃ 又は OCH₃、R' = 水素原子又はアルキル基、k = 1~250、
l = 0~5、m = 0~50、n = 1~3)

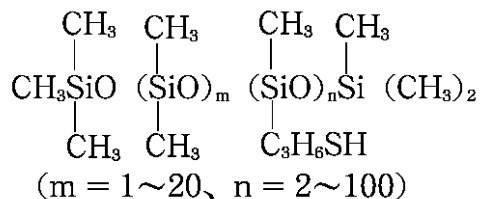
【 0 0 6 5 】



(R = CH₃ 又は OCH₃、k = 1~250、l = 0~5、m = 0~50、n = 1~3)

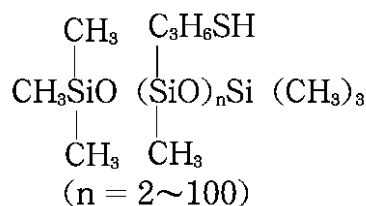
【 0 0 6 6 】

(4) メルカプト変性ポリシロキサン



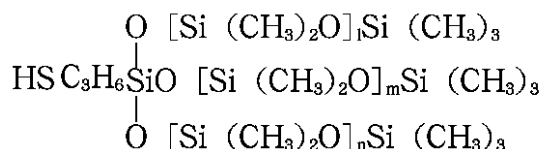
10

【 0 0 6 7 】



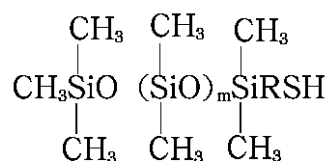
20

【 0 0 6 8 】



(分岐点 = 2~3、l = 2~200、m = 2~200、n = 2~200)

【 0 0 6 9 】



(m = 1~300、R = 低級アルキル基)

30

【 0 0 7 0 】

以上列記した活性水素含有基を有するポリシロキサンは本発明において使用する好ましい化合物であるが、本発明はこれらの例示の化合物に限定されるものではない。列記したポリシロキサンはジメチルポリシロキサン化合物を挙げているが、その他のフェニル系ポリシロキサン化合物や光で硬化するビニルポリシロキサンも使用できる。したがって上述の例示の化合物のみならず、その他現在市販されており、市場から容易に入手し得る化合物はいずれも本発明において使用することができる。これらの他にも本発明において特に好ましい化合物は 2 個の水酸基またはアミノ基を有するポリシロキサンである。

40

【 0 0 7 1 】

これらの他にもポリシロキサンをラクトンで変性したポリラクトン (ポリエステル) - ポリシロキサンや、アルキレンオキサイドで変性したポリアルキレンオキサイド - ポリシロキサンなども好ましく使用される。ここで使用する好ましいラクトンは、β - プロピオラクトン、γ - ブチロラクトン、δ - バレロラクトン、ε - カプロラクトン、7 - ヘプタノリド、8 - オクタノリド、γ - バレロラクトン、γ - カプロラクトンおよび δ - カプロラクトンなどである。また、上記アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキ

50

サイド、プロピレンオキサイド、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキサイドなどが挙げられる。

【0072】

前記化合物 e としては、従来公知のポリウレタンの製造に使用されているものがいずれも使用でき特に限定されない。ポリイソシアネート化合物として好ましいものは、例えば、トルエン-2,4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-イソプロピル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-クロル-1,3-フェニレンジイソシアネート、4-ブトキシ-1,3-フェニレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアネートジフェニルエーテル、4,4'-メチレンビス(フェニレンジイソシアネート)(MDI)、ジュリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ベンジジンジイソシアネート、o-ニトロベンジジンジイソシアネートおよび4,4'-ジイソシアネートジベンジルなどの芳香族ジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートおよび1,10-デカメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加MDIおよび水素添加XDIなどの脂環式ジイソシアネートなど、或いはこれらのジイソシアネート化合物と低分子量のポリオールやポリアミンを末端がイソシアネートとなるように反応させて得られるポリウレタンプレポリマーなども当然使用することができる。

10

20

30

【0073】

前記化合物 a ~ e を用いる本発明の樹脂 1、2 の製造方法については特に限定されず、従来公知のポリウレタンの製造方法を用いることができる。例えば、分子内に活性水素含有基を含まない有機溶剤の存在下、または不存在下に、樹脂 1 の場合は、前記化合物 a と化合物 b と化合物 c と化合物 e とを、樹脂 2 の場合は、前記化合物 a と化合物 b と化合物 c と化合物 d と化合物 e とを、イソシアネート基と活性水素含有基との当量比が、通常、1.0 またはその前後(0.9 ~ 1.1)となる配合で、ワンショット法、または多段法により、通常、20 ~ 150、好ましくは60 ~ 110 で、生成物が理論NCO%となるまで反応し、生成した樹脂 1、2 を水と中和剤で乳化した後、低分子ジアミンで鎖伸長してイソシアネート基が殆どなくなるまで反応させ、必要に応じて脱溶剤工程を経て本発明の樹脂 1、2 (またはその水中乳化体)を得ることができる。

40

40

【0074】

本発明では、上記ウレタン合成において、必要に応じて触媒を使用できる。例えば、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレート、スタナスオクトエート、オクチル酸鉛、テトラ n-ブチルチタネートなどの金属と有機および無機酸の塩、および有機金属誘導体、トリエチルアミンなどの有機アミン、ジアザビスクロウンデセン系触媒などが挙げられる。

【0075】

なお、本発明の樹脂 1、2 は無溶剤で合成しても、必要であれば有機溶剤を用いて合成してもよい。有機溶剤として好ましい溶剤としては、イソシアネート基に不活性であるか、または反応成分よりも低活性なものが挙げられる。例えば、ケトン系溶媒(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど)、芳香族系炭化水素溶剤(トルエン、キシレン、スワゾール(コスモ石油株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)、ソルベッソ(エクソン化学株式会社製の芳香族系炭化水素溶剤)など)、脂肪族系炭化水素溶剤(n-ヘキサンなど)、アルコール系溶剤(メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなど)、エーテル系溶剤(ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、エステル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなど)、グリコールエーテルエステル系溶剤(エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピ

50

レングリコールメチルエーテルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネートなど）、アミド系溶剤（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、ラクタム系溶剤（N - メチル - 2 - ピロリドンなど）が挙げられる。これらの内、好ましくは、溶媒回収、ウレタン合成時の溶解性、反応性、沸点、水への乳化分散性を考慮すれば、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アセトン、およびテトラヒドロフランなどがよい。

【0076】

本発明では、樹脂合成工程においては、ポリマー末端に、イソシアネート基が残った場合、イソシアネート末端の停止反応を加えてもよい。例えば、モノアルコールやモノアミンのように単官能性の化合物ばかりでなく、イソシアネートに対して異なる反応性をもつ2種の官能基を有するような化合物であっても使用することができ、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコールなどのモノアルコール；モノエチルアミン、n - プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、ジ - n - ブチルアミンなどのモノアミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどが挙げられ、このなかでもアルカノールアミン類が反応制御しやすいという点で好ましい。

10

【0077】

本発明の樹脂1、2の製造に当たり、必要に応じて添加剤を加えてもよい。例えば、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系など）、光安定剤（ヒンダードアミン系など）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系など）、ガス変色安定剤（ヒドラジン系など）、金属不活性剤などやこれら2種類以上が挙げられる。

20

【0078】

次に、本発明に使用するポリウレタンゲル粒子（（3）、または粒子C）について説明する。該粒子Cにおいては、粒子Aを被覆している前記粒子Bが、溶媒に対して溶媒和されている部分と非溶媒和部分とから構成されており、非溶媒和部分の粒子径が0.01 μm ~ 1.0 μmであること、前記粒子Bが、油脂変性ポリオールとポリイソシアネートとポリアミンとの反応で得られる粒子であって、非溶媒和部分がウレア結合の水素結合からなっていることが好ましく、また、前記粒子Cは、その粒子径が0.5 ~ 100 μmの範囲であることが好ましい。

30

【0079】

以上の粒子Cは、その原材料であるポリイソシアネート（以下「化合物e'」という場合がある）と活性水素含有基を有する化合物（以下「化合物c'」という場合がある）とを、ポリウレアコロイド溶液（粒子Bの分散液）を分散剤として、不活性溶媒中に乳化分散させて重合することで得られる。この際、上記ポリウレアコロイド溶液が、原料である化合物e'と化合物c'とを不活性溶媒中に容易に粒子状に乳化することが重要である。

【0080】

また、この状態で化合物e'と化合物c'とを重合反応して、粒子Aを生成し、生成した粒子Aの周囲には、上記ポリウレアコロイド溶液から析出した粒子Bが均一に付着しており、粒子Cを分散溶媒から分離した状態において、粒子Aが上記粒子Bによって均一に被覆されている。

40

【0081】

さらに、従来の粒子AまたはCの合成過程においては、通常著しい粘度上昇が発生するが、ポリウレアコロイド溶液の存在下に上記粒子Aを合成すると、合成過程において重合液の著しい粘度上昇は発生せず、生成した粒子Cが凝集することなく、優れた分散安定性を維持するという特徴がある。この作用は従来公知の有機系乳化剤や分散安定剤とは根本的に異なる作用である。

【0082】

本発明で使用する粒子Cは上記方法によって得られるが、好ましい方法は、ポリウレア

50

コロイド溶液を、攪拌機や乳化機付きのジャケット式合成釜中の不活性溶媒中に仕込み、このなかに少なくともいずれか一方が3官能以上である化合物e'と化合物c'とを、不活性溶媒溶液に添加および乳化し、これらの合成原料を反応させて粒子Cを合成する方法や、少なくとも一方が3官能以上である化合物e'と化合物c'とを夫々別個に、ポリウレアコロイド溶液の存在下に不活性溶媒中に乳化させ、これらを反応させる方法などが挙げられる。

【0083】

上記合成方法における合成温度は特に限定されないが、好ましい温度は40 ~ 140である。また、合成時に使用するポリウレアコロイド溶液は、その固形分としての使用量は、少なくともいずれか一方が3官能以上である化合物e'と化合物c'とを夫々100質量部当たり0.01質量部以上を使用することができ、好ましくは0.1 ~ 20質量部である。使用量が0.01質量部未満では生成する粒子Cの安定性が不十分で、合成過程で粒子Aの大きい凝集塊が発生し、目的とする粒子Cの分散体を得難い。一方、使用量が20質量部を越えると、ポリウレタンの原料(化合物e'と化合物c')の乳化性には問題はなく、粒子Cの分散体は製造することができるが、乳化剤としての作用として過剰な量であり特に利点はない。化合物e'と化合物c'の不活性溶媒中における濃度は、低い程小さい粒径の粒子Cが得られ易いが、生産性から好ましい濃度は20 ~ 70質量部である。

10

【0084】

粒子Aの合成に使用される化合物c'としてのポリオールとしては、前記化合物cと同様な短鎖ジオール、多価アルコールおよび高分子ポリオールなどの従来公知のものが挙げられる。これらのポリオールの分子量は特に限定されないが、化合物e'と反応するものは全て使用可能であり、通常数平均分子量は500 ~ 3,000程度が好ましい。また、これらのポリオールは単独或いは2種類以上を組み合わせ使用することができる。ポリオールとしては、活性水素含有基が2個以上のポリオールが好ましく、特に好ましいのは3個以上の活性水素含有基を有するポリオールである。

20

【0085】

また、化合物c'としてのポリアミンとしては前記化合物cと同様な短鎖ジアミン、高分子ポリアミンなどが使用できる。これらのポリアミンとしては、活性水素含有基が2個以上のポリアミンが好ましく、特に好ましいのは3個以上の活性水素含有基を有するポリアミンである。

30

【0086】

前記粒子Aの合成に使用する化合物e'としては、前記化合物eと同様のものがいずれも使用でき特に限定されない。また、化合物e'をイソシアヌレート体、ビュレット体、アダクト体、ポリメリック体とした多官能のイソシアネート基を有するもので従来から使用されている公知のものが使用でき特に限定されない。例えば、2,4-トルイレンジイソシアネートの二量体、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス-(p-イソシアネートフェニル)チオフォスファイト、多官能芳香族イソシアネート、多官能芳香族脂肪族イソシアネート、多官能脂肪族イソシアネート、脂肪酸変性多官能脂肪族イソシアネート、ブロック化多官能脂肪族イソシアネートなどのブロック型ポリイソシアネート、ポリイソシアネートプレポリマーなどが挙げられる。

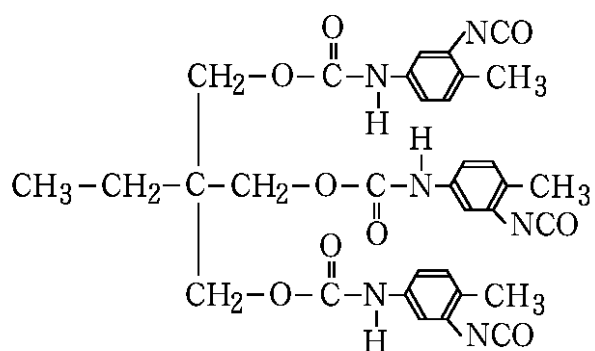
40

【0087】

これらのうち、芳香族系或いは脂肪族系のどちらでも使用可能であり、好ましくは芳香族系ではジフェニルメタンジイソシアネートおよびトリレンジイソシアネート、脂肪族系ではヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートなどの変性体であり、分子中にイソシアネート基を3個以上含むものが好ましく、前記ポリイソシアネートの多量体や他の化合物との付加体、さらには低分子量のポリオールやポリアミンとを末端イソシアネートになるように反応させたウレタンプレポリマーなども好ましく使用される。それらを下記に構造式を挙げて例示するが、これらに限定されるものではない。

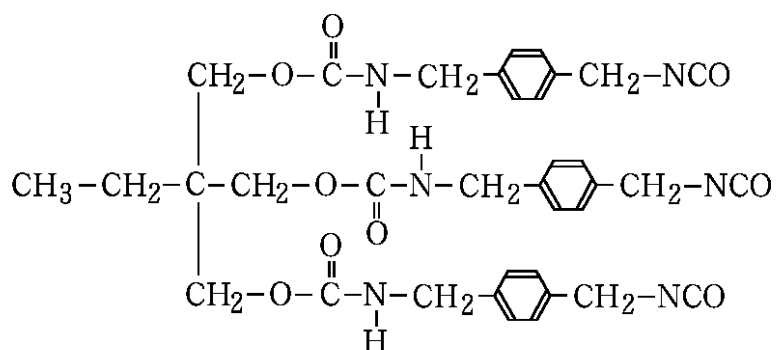
50

【0088】



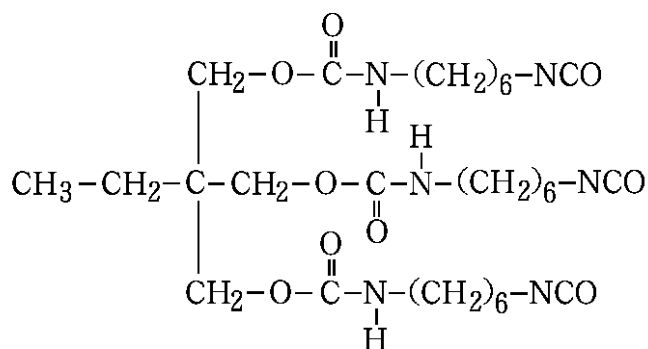
10

【 0 0 8 9 】



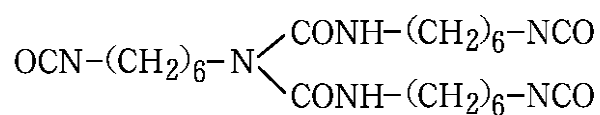
20

【 0 0 9 0 】



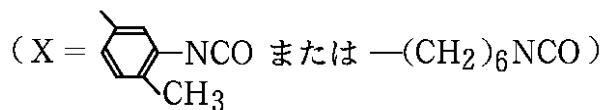
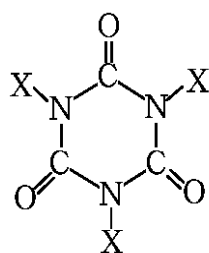
30

【 0 0 9 1 】



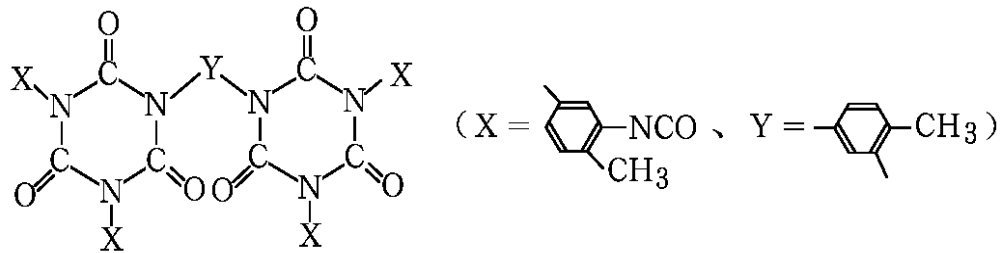
40

【 0 0 9 2 】

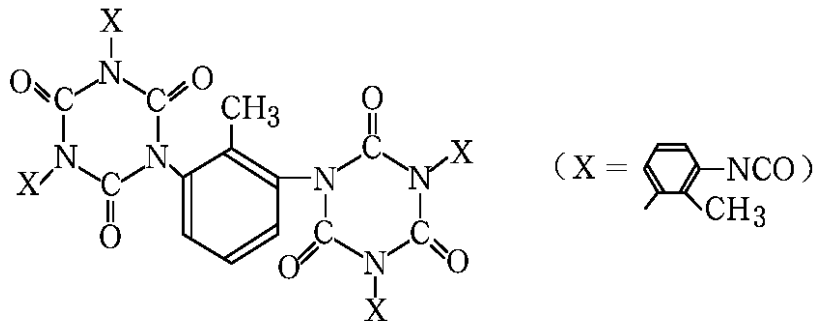


50

【 0 0 9 3 】



【 0 0 9 4 】



10

【 0 0 9 5 】

20

上記の化合物 e' と化合物 c' の種類、使用量および使用比率は、得られる粒子 C の使用目的によって決定されるが、いずれか一方の成分が 3 官能以上であることが必要である。例えば、化合物 e' が 2 官能である場合には、化合物 c' が 3 官能以上であり、また、化合物 c' が 2 官能である場合には、3 官能以上の化合物 e' が必要であり、使用目的に応じて使用する官能基数を使い分ける。勿論、全ての成分が 3 官能以上であってもよい。また、NCO / OH 比は、使用する前記原料化合物と得られる粒子 C に要求される性能によって決定されるが、好ましくは 0.5 ~ 1.2 の範囲である。

【 0 0 9 6 】

上記粒子 C の合成反応に使用し、生成する粒子 C の分散体の連続相を形成する不活性溶媒は、生成する粒子 A に対して実質的に非溶媒でありかつ活性水素含有基を有しないものである。その例として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、石油スピリット、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、脂環族炭化水素の構造を有するエチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどの炭化水素、ジメチルポリシロキサンなどの単独または混合物が挙げられ、これらの不活性溶媒は、該不活性溶媒と合成された粒子 C の分離工程の生産性の点からは 150 以下の沸点を有するものが好ましい。前記粒子 A の合成に際しては公知の触媒を使用すれば低温でもよいが、作業面から 40 以上の反応温度が好ましい。

30

【 0 0 9 7 】

上記粒子 A の合成時に乳化剤として使用するポリウレアコロイド溶液中の粒子 B は、溶媒に対して溶媒和されている部分と非溶媒和部分とから構成されており、非溶媒和部分の粒子径が好ましくは 0.01 μm ~ 1.0 μm の粒子であり、かかるポリウレアコロイド溶液は、例えば、非水溶媒中で、油脂変性ポリオールと化合物 e' (またはこれらの化合物からなる末端 NCO プレポリマー) とポリアミンとの反応で得られる。

40

【 0 0 9 8 】

この反応では、反応が進むにつれて、ウレア結合同士の水素結合により、溶媒中に不溶解のウレアドメインが形成され、同時に油脂変性ポリオール鎖が溶媒中で溶媒和されることにより、非溶解性のウレアドメインの凝集などによる粒子 B の巨大化が防止され、安定なポリウレアコロイド溶液が容易に得られる。

【 0 0 9 9 】

さらに、使用する油脂変性ポリオールが、非水溶媒中での結晶性が少なく、反応が進む

50

につれて生じる高分子化の過程でも、溶媒中で油脂変性ポリオールを主体とするポリマー鎖がある程度自由に動き得るために、非溶解性結晶部分と溶解性非結晶部分の分離が容易に行われ、ウレア結合同士の水素結合による非溶解性結晶部分を粒子Bの中心とするウレアドメインを形成し、その周囲に溶媒和されたポリマー鎖が規則正しく外向きに配向される。これは従来のミセル下に重合することにより得られる公知のコロイド溶液の製造方法における界面活性剤とは根本的に異なる作用である。

【0100】

上記ポリウレアコロイド溶液の製造方法をさらに具体的に説明する。先ず、最初に油脂変性ポリオールと化合物e'とを非水溶媒中または無溶媒で反応させ、NCO基を有するプレポリマーを合成する。次にこのプレポリマーを攪拌機付きのジャケット式合成釜に仕込み、濃度が5～70質量%になるように非水系溶媒を添加して濃度を調整する。この溶液を攪拌しながら、予め1～20質量%の濃度に調整したポリアミンの溶液を徐々に添加し反応を行い、ポリウレア化反応においてポリウレアコロイド溶液を製造する。

10

【0101】

ポリアミンの添加方法は、上記の方法の他にポリアミン溶液に前記プレポリマーまたはその溶液を添加する方法でもよい。ポリマー合成のための温度は特に限定されないが、好ましい温度は20～120である。ポリマー合成のための反応濃度、温度、攪拌機の形態、攪拌力、ポリアミン溶液およびプレポリマーまたはその溶液の添加速度などは特に限定されないが、ポリアミンとプレポリマーのイソシアネート基との反応は速いので、急激な反応が行われないように、反応を制御することが好ましい。

20

【0102】

ポリウレアコロイド溶液の製造に使用する油脂変性ポリオールは、官能基が2個以下のポリオールであって、好ましい分子量は700～3,000であるが、これに限定されない。油脂変性ポリオールの具体例としては、例えば、各種の油脂を低級アルコールやグリコールを用いてアルコリス化する方法、油脂を部分鹸化する方法、水酸基含有脂肪酸をグリコールによりエステル化する方法などによって、油脂に約2個以下の水酸基を含有させたものが好ましく、上記の水酸基含有脂肪酸としては、例えば、リシノレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ヒマシ油脂肪酸、水添ヒマシ油脂肪酸などが挙げられる。

【0103】

油脂変性ポリオールと化合物e'との反応は、 $1 < \text{NCO} / \text{OH} < 2$ の条件で行い、溶媒和されるプレポリマー鎖の分子量をコントロールする。このように合成されるプレポリマーの分子量は、特に限定されないが、好ましい範囲は約500～15,000である。上記で使用される化合物e'としては、公知のポリイソシアネートの全てが挙げられる。特に好ましいものはヘキサメチレンジイソシアネート、水添加TDI、水添加MDI、イソホロンジイソシアネート、水添XDIなどの脂肪族または脂環族系ジイソシアネートである。

30

【0104】

ポリウレアコロイド溶液の製造に使用する非水系溶媒としては、使用原料である油脂変性ポリオール、ジイソシアネートおよびポリアミンを溶解するもので、活性水素含有基を有さない全ての非水系溶媒を使用することができる。特に好ましいものはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、石油スピリット、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、脂環族炭化水素の構造を有するエチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなどの炭化水素、ジメチルポリシロキサンなどの単独または混合物が挙げられる。なお、本発明において「溶解」とは常温および高温下での溶解の両方を包含する。

40

【0105】

ポリウレアコロイド溶液の製造に使用するポリアミンとして、前記本発明の樹脂または粒子Aの製造に使用するポリアミンが挙げられ、これらは単独で或いは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0106】

50

ポリウレアコロイド溶液の製造に使用する油脂変性ポリオール、ポリイソシアネート、ポリアミン、得られるプレポリマーの種類、使用量および使用比率は、使用する溶媒中の粒子Bの大きさおよび安定性などを制御する目的で決定される。すなわち、前記のポリウレアコロイド溶液中の粒子Bは、溶媒中で溶媒和されない結晶部分のウレアドメインと、そのウレアドメインから伸びて溶媒中で溶媒和されたポリマー鎖により形成されている。

【0107】

ポリウレアコロイド溶液中の粒子Bのウレアドメインの大きさおよび溶媒和されたポリマー鎖の大きさと形態がポリウレアコロイド溶液の性質を左右する。このように、ウレアドメインと溶媒和されたポリマー鎖とで形成された粒子Bは、溶媒中で安定なポリウレアコロイド溶液であり、その溶液中の粒子Bのウレアドメインの粒径は、通常0.01~1.0 μm であり、溶媒和されているポリマー鎖の1個の分子量は約500~15,000であり、両者の質量比はウレアドメイン（ウレア結合またはポリアミン）/ポリマー鎖が0.5~30の範囲が好ましい。ウレア結合の割合が上記範囲未満であると、得られる粒子B中の非溶媒和性ウレアドメインが形成されにくく、粒子Bが非水溶媒に溶解し易くなり、良好なポリウレアコロイド溶液が生成されない。一方、ウレア結合の割合が上記範囲を越えると、非溶媒和性ウレアドメインが大きくなり、得られるポリウレアコロイド溶液の安定性が低下し、粒子Bの凝集が生じ易くなる。

10

【0108】

本発明で使用する粒子Bの溶媒中における形態は、図1に示すようなものと想像される。この粒子Bの粒径の制御については、溶媒和したポリマー部分とウレアドメインを含んだ粒子B全体の大きさと、溶媒和したポリマー部分とウレアドメインのそれぞれの大きさについて、両者ともに制御が可能である。なお、先に記載の粒子Bの粒径は、ウレアドメイン部分を表現している。

20

【0109】

安定に制御されたポリウレアコロイド溶液を製造するためには、図1のように、溶媒和したポリマー部分とウレアドメイン部分が明瞭に相分離しているのが望ましく、そのためには溶媒和されるポリマー鎖と結晶部分のウレアドメインとが混在しないように製造することが必要である。このためには、合成過程で溶媒和したポリマー部分とウレアドメイン部分が分離しやすい合成条件が要求される。

30

【0110】

ポリウレアコロイド溶液の合成は、NCO基を有するプレポリマーの溶液およびポリアミンの溶液の両方の濃度が低く、一方の溶液に他方の溶液を添加する添加速度が遅いほど良好な結果が得られ、攪拌はプロペラミキサー攪拌で充分である。また、原料溶液の濃度が高い場合や溶液の添加速度が速い場合には、ホモジナイザーなどの使用による高剪断力の混合を行いながら合成することが好ましい。反応温度は使用する溶媒の種類と、その溶媒に対するウレアドメインの溶解度により決まるが、好ましい温度は合成を制御し易い20~120であるが、この温度範囲に特に限定されない。ウレアドメインの形成は合成過程で形成する方法、或いは高温で合成したものを冷却過程で形成する方法でもよい。

40

【0111】

ポリウレアコロイド溶液中の粒子Bの重要な因子は、その表面基の種類および濃度であり、さらには不活性溶媒中における分散性と分散粒径である。すなわち、ポリウレアコロイド溶液の乳化剤としての作用は、W/O、O/O型の乳化剤であり、ポリイソシアネート、活性水素含有基を有する化合物の親水性、疎水性の強さと不活性溶媒との相関性で作用する。これらの条件を加味して検討を加えた結果として、ポリイソシアネート、活性水素含有基を有する化合物に対するポリウレアコロイド溶液の添加量の調整で、粒子Cの粒径をコントロールすることが可能であり、前記の範囲で添加量が多い程粒径は小さくなり、少ない程粒径が大きくなる。

【0112】

以上の如き原材料から得られた粒子Cの分散溶液から、常圧または減圧下で不活性溶媒

50

を分離することによって、前記の粒子Cが得られる。粒子化に用いる装置としてスプレイドライヤー、濾過装置付き真空乾燥機、攪拌装置付き真空乾燥機、棚式乾燥機など公知のものがいずれも使用でき、好ましい乾燥温度は不活性溶媒の蒸気圧、ゲル粒子の軟化温度、粒径などに影響されるが、好ましくは減圧下40～130である。

【0113】

このようにして製造された粒子Cの粒径は、 $0.5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ で円形度が0.9～1.0の真球状である。粒径のコントロールは、ポリウレタンの組成が同一の場合、合成釜の乳化型式（プロペラ式、錨型式、ホモジナイザー、螺旋带式など）および攪拌力の大小に左右されるが、特に不活性溶媒中のポリイソシアネートと活性水素含有基を有する化合物の濃度、ポリウレアコロイド溶液の種類および添加量に影響される。ポリイソシアネートと活性水素含有基を有する化合物を乳化するための機械的攪拌や剪断力は乳化の初期段階で決定され、これが強力な程分散体の粒径が小さくなる。その後の攪拌および剪断力は大きくは影響しない。かえってその力が強すぎると分散体同士の凝集を促進することになり好ましくない。

10

【0114】

これらの粒子Cは、図2の電子顕微鏡写真（倍率500倍）に示すように、ほぼ完全に真球状の粒子であり、図3の想像図に示す如く個々の粒子Aの表面にはポリウレアコロイド溶液から析出した粒子Bが付着或は被覆されており、かつ粒子Bが非粘着性と耐熱性に優れているため、該粒子Cを分散溶媒から単に除去するのみで極めて流動性に富んだ粒子Cとなり、粒子化に当たっては従来技術における如き煩雑かつコスト高な粉碎工程や分級操作を何ら要しないなどの種々の利点を有している。

20

【0115】

さらに、粒子Cは、 $[\text{円形度} = \text{円相当径から求めた円の周囲長} / \text{粒子投影の周囲長}]$ で示される円形度が0.9～1.0であることが好ましい。ここで円形度は、株式会社セイシン企業の粒子形状画像解析装置PITA-1により上記式で算出されるものであり、円形度を円相当径（実際に撮像された周囲長と同じ投影面積をもつ真円の直径）から算出された周囲長を実際に撮像された粒子の周囲長で割った値として定義し、真円で1になり、形状が複雑になるほど小さい値となる。このため、円形度は0.9以上の極めて球状性が高い粒子が好ましく、粒子を水などに分散した分散体は、電荷的反発により、極めて安定的に分散しており、製品に使用した際には分散安定性、増粘効果を有する。なお、円形度が0.9より小さい粒子Cの場合には球形でなくなり、安定的な分散性を喪失するとともに、該粒子Cを含む塗料組成はざらつき感が生じる。

30

【0116】

さらに、粒子Cの圧縮強度は0.01から1.0MPaであり、回復率が60から100%の範囲であることが好ましい。圧縮強度は、粒子Cは、粒子Aが粒子Bによって被覆されたポリウレタンゲル粒子であることから、0.01MPa以上で十分なさらさら感を得ることができ、ソフトタッチ感、滑り性、ヌメリ感を得る観点から粒子Cの圧縮強度は1MPa以下が好ましい。

【0117】

さらに、粒子Cの回復率は、圧力により変形した場合、力が解放されると同時に、元の形状に復元することが求められ、60から100%の範囲であることが好ましい。ここで圧縮強度および回復率とは、樹脂粒子を株式会社島津製作所の微小圧縮試験機MCT-W500にて圧縮試験を行った場合に、粒子径に対して10%変形したときの荷重と粒子径から式 $[\text{圧縮強度}(\text{MPa}) = 2.8 \times \text{荷重}(\text{N}) / \{\pi \times \text{粒子径}(\text{mm}) \times \text{粒子径}(\text{mm})\}]$ によって算出される値である。

40

【0118】

さらに、粒子Cの回復率は、粒子に50mNの圧力をかけ、変位した距離(L1)と圧力を解放したときに変位した距離(L2)から式 $[\text{回復率}(\%) = L2 / L1 \times 100]$ によって計算される値である。なお、樹脂粒子の圧縮強度および回復率は、粒子Aの構成成分である化合物e'および化合物c'の種類と配合量を制御することにより調節できる

50

。

【0119】

次に、本発明で使用する水系架橋剤（４）について説明する。該水系架橋剤（４）は、本発明におけるプライマー層および表面処理層を架橋させるものである。該架橋は、以上の本発明の樹脂１、２に、さらに反応性希釈剤および／または光硬化型架橋剤と、光重合開始剤（紫外線硬化システムの場合のみ）とを配合し塗布した後、光を照射して塗膜を硬化させて行うことができる。

【0120】

ここで使用する反応性希釈剤および／または光硬化型架橋剤としては、ラジカル重合系の単官能アクリレート化合物類、多官能アクリレート化合物類またはカチオン重合系化合物類などがあるが、水溶性のラジカル重合系の単官能アクリレート化合物類が好ましく、例えば、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ビニルカプロラクタム、エチルカルビトールアクリレート、N-ビニルホルムアミド、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフルル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、フェニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、グリセリンモノア릴エーテルなどが挙げられる。また、市販されている疎水性のラジカル重合系の単官能アクリレート化合物類も使用できる。

10

20

【0121】

また、水溶性の多官能アクリレート化合物類としては、例えば、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、疎水性の多官能アクリレート化合物類としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタトリスリトールテトラ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また、カチオン重合系希釈剤としては、例えば、エポキシ化合物、オキサセン化合物、ビニルエーテル化合物などが挙げられる。

30

【0122】

また、多官能ポリイソシアネートと活性水素基含有（メタ）アクリレートとを反応させた光硬化型架橋剤や、一分子鎖中に親水基と１個以上の不飽和基を含有する光硬化型ウレタン系架橋剤も使用できる。本発明の樹脂１、２の１００質量部に対して１２０質量部以下、好ましくは１～５０質量部の範囲内である。

【0123】

さらに、光硬化型架橋剤と併用して熱硬化型の架橋剤も使用できる。例えば、ポリイソシアネート系架橋剤（ブロック型を含む）、メラミン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、無機系架橋剤、カチオン重合系架橋剤（エポキシ、オキサタン、ビニルエーテル系架橋剤）などが挙げられる。特に本発明では、ウレタン基および／またはカルボキシル基などの親水性基の反応性を利用した架橋方法が好ましいが、特に限定されない。

40

【0124】

ウレタン基を利用する架橋方法としては、例えば、ポリイソシアネート架橋剤による架橋が挙げられるが、ポリイソシアネート架橋剤としては、従来から使用されている公知のものが使用でき特に限定されない。例えば、水分散型多官能芳香族イソシアネート、水分散型多官能脂肪族イソシアネート、水分散型脂肪酸変性多官能脂肪族イソシアネート、水分散型ブロック化多官能脂肪族イソシアネートなどのブロック型ポリイソシアネート、水分散型ポリイソシアネートプレポリマーなどが挙げられる。これらのポリイソシアネート

50

架橋剤は、適量であれば塗膜とプラスチック基材との密着性が向上し有効であるが、使用量が多すぎると未反応イソシアネートが残留して問題となるため、これらの架橋剤を併用する場合は、前記水系架橋剤（４）の１００質量部に対して０．５～５０質量部の範囲内であることが好ましい。

【０１２５】

親水性基、例えば、カルボキシル基を利用する架橋方法としては、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、オキセタン系架橋剤、ビニルエーテル系架橋剤または金属錯体系架橋剤などの従来から使用されている公知のものが使用でき、特に限定されない。例えば、エポキシ系架橋剤としては、「エピコート」（油化シェルエポキシ社製）などの従来公知の市販されているエポキシ樹脂が挙げられる。カルボジイミド系架橋剤としては、「カルボジライト」の商品名（日清紡社製）の市販品を入手して使用することができる。前記架橋剤は、カルボジイミド基とカルボキシル基が反応してＮ－アシルウレアを形成し塗膜性能が向上する。オキサゾリン系架橋剤としては、「エポクロス」の商品名（日本触媒社製）、WS－３００、WS－５００、W－７００、WS－Ｒ１０などの市販品を入手して使用することができる。これらの架橋剤は、架橋剤のオキサゾリン基と樹脂のカルボキシル基が反応してアミドエステルを形成し架橋構造をとる。

10

【０１２６】

また、オキセタン系架橋剤としては、「エタナコール」の商品名（宇部興産社製）の市販品を入手して使用することができる。ビニルエーテル系架橋剤としては、BASF社、アイエスピー・ジャパン社、丸善石油化学社、日本触媒社など、市販品を入手して使用することができる。前記架橋剤は、カチオン重合で反応したり、マイケル付加反応にてアルコキシエステル体を形成する。

20

以上の架橋剤を併用する場合は、前記水系架橋剤（４）の１００質量部に対して０．５～５０質量部の範囲内であることが好ましい。

【０１２７】

金属錯体系架橋剤としては、チタン有機化合物系、「オルガチックス」の商品名（松本製薬工業社製）で市販されているジルコニウム有機化合物系が入手可能であり、アルミニウム、クロム、コバルト、銅、鉄、ニッケル、バナジウム、亜鉛、インジウム、カルシウム、マグネシウム、マンガン、イットリウム、セリウム、ストロンチウム、パラジウム、バリウム、モリブデニウム、ランタン、「ナーセム」の商品名（日本化学産業社製）で市販されているスズのアセチルアセトン錯体が入手して使用できる。

30

【０１２８】

また、シラノール系架橋剤（シリル型架橋剤）においては自己縮合により塗膜性能が向上する。該シランカップリング架橋剤としては、「KBM－、KBE－シリーズ」の商品名（信越化学社製）で市販されている。

以上の架橋剤を併用する場合は、前記水系架橋剤（４）の１００質量部に対して０．５～５０質量部の範囲内であることが好ましい。

【０１２９】

また、本発明において紫外線硬化システムの場合のみ光重合開始剤を使用する。該光重合開始剤としては、光によりラジカルを発生しラジカルが重合性不飽和化合物と反応するものが望ましい。特に限定するものではないが、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、２，４－ジメチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、エチルアントラキノン、４，４’－ビスジメチルアミノベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、ベンジルメチルケタノールなどが挙げられる。また、カチオン系重合開始剤としては、例えば、ジアゾニウム塩型化合物、スルホニウム塩型化合物、ヨードニウム塩型化合物などが挙げられる。これら化合物の配合は併用してもかまわない。ただし、水系にも使用できる構造のものや液状のものが使用し易い。

40

【０１３０】

50

本発明で用いるプライマー層形成用塗料および表面処理層用塗料は、好ましくは水系媒体中、より好ましくは、イオン交換水中に前記本発明の樹脂 1 または 2、前記ポリウレタンゲル粒子および前記水系架橋剤を添加して溶解または分散することで得られる。該塗料固形分中における前記成分の含有量は、本発明の樹脂 1、2 が、10～80 質量%、より好ましくは 20～70 質量%、前記ポリウレタンゲル粒子 C が 10～80 質量%、好ましくは 15～75 質量%、および水系架橋剤が 0.1～50 質量%、好ましくは 1～40 質量% である。なお、調製した塗料の固形分は、特に限定されないが、通常、1～95 質量% 程度である。

【0131】

本発明で用いる塗料の必須成分は上記の通りであるが、本発明の目的達成を妨げない範囲で、従来公知の樹脂や各種の添加剤、例えば、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系、ホスファイト系、チオエーテル系など）、光安定剤（ヒンダードアミン系など）、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系など）、ガス変色安定剤（ヒドラジン系など）、金属不活性剤などやこれら 2 種類以上の併用が挙げられる。さらに意匠性付与剤（有機微粒子、無機微粒子）、防黴剤、難燃剤やその他の添加剤を適宜使用することができる。有機微粒子、無機微粒子としては、例えば、シリカ、シリコン樹脂微粒子、フッ素樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子、ウレタン系樹脂微粒子、シリコン変性ウレタン系樹脂微粒子、ポリエチレン微粒子、反応性シロキサンなどを含み得る。

【0132】

本発明の車輦内装材は、前記プライマー層形成用塗料を、車輦内装材用の基材シート（原反）の一方の表面にスプレー塗装やグラビア塗装により固形分として 0.1～20 μm の厚みに塗布および乾燥させた後、その表面に前記表面処理層用塗料をスプレー塗装やグラビア塗装により固形分として 1～50 μm の厚みに塗布および乾燥させた後、光照射してプライマー層および表面処理層を同時に硬化させ、該得られた車輦内装材用の基材シートを、単独でまたは原反と張り合わせて真空成型などの公知の方法で、所望の形状、例えば、インストルメントパネル、ドアトリム、コンソールボックス、グローブボックスなどの形状に成型することで得られる。

【0133】

上記においてプライマー層の厚みが 0.1 μm 未満であると樹脂の基材（TPO など）に対する密着性などの点で不十分であり、一方、プライマー層の厚みが 20 μm を超えると真空成型した場合において塗膜のクラックが発生するなどの点で好ましくない。また、前記表面処理層の厚みが 1 μm 未満であると耐水性や耐候性に劣るなどの点で不十分であり、一方、表面処理層の厚みが 50 μm を超えると真空成型した場合において塗膜のクラックが発生するなどの点で好ましくない。

また、上記の如く内装材用基材シートに、前記プライマー層用塗料および表面処理層用塗料を直接塗工する方法に代えて、真空成型用金型面上に前記プライマー層用塗料および表面処理層用塗料を前記と同様な厚みにスプレー塗装後に、内装材用基材シートを上記金型に入れて成型するモールド成型法などによっても本発明の車輦用内装材が得られる。

【0134】

上記車輦内装材用の素材としては、主に厚みが 0.05～2 mm のプラスチックシートであり、プラスチックとしては、例えば、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン系など）、エチレンプロピレンジエン系樹脂、スチレンアクリロニトリル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ノルボルネン系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルホルマール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル、エンジニアプラスチック、生分解性プラスチックなどの従来公知の各種のプラスチックが挙げられ、特に従来車輦内装材として使用されている熱可塑性ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリプロピレンなどのプラスチックが好ましい。

【 0 1 3 5 】

以上で使用する各塗料は、塗装の際に使用する有機溶剤などの揮発性有機溶剤（VOC）を含んでおらず、環境対応型の車輦内装材に適合した塗料である。しかしながら、公知の如き、塗装性や乾燥性を向上させる目的として有機溶剤を併用することも可能である。また、以上の如くして得られた本発明の車輦用内装材は、前記塗料からなる塗膜によって低摩擦性、ブロッキング防止性、摺動性、弾性、耐摩耗性、低温特性、耐候性が良好であり、かつ機械的特性、伸縮性、回復性、基材との密着性、耐屈曲性、滑り性、耐熱性、低温特性、耐溶剤性、耐薬品性、耐加水分解性、耐スクラッチ性、撥水性、耐水性、防汚染性、断熱性に優れており、特に光硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂とポリウレタンゲル粒子とを組み合わせた表面処理層によりソフトタッチで、ブロッキング防止性、耐摩耗性や摺動性、耐水性、耐薬品性、耐スクラッチ性、低温特性、弾性、変形回復が非常に向上している車輦内装材が提供される。

10

【 実施例 】

【 0 1 3 6 】

以下に合成例、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、以下の文中の「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

【 0 1 3 7 】

[合成例 1 ~ 9]

本発明に使用する電子線または紫外線硬化型ウレタン系樹脂（樹脂 1）および電子線または紫外線硬化型シロキサン変性ウレタン系樹脂（樹脂 2）の合成例 1 ~ 9 を示す。

20

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素吹き込み管およびマンホールを備えた反応容器を窒素ガスで置換した後、親水基含有化合物（化合物 a）、不飽和基含有化合物（化合物 b）、高分子ジオール（化合物 c）、および両末端または片末端に水酸基を有するポリシロキサン（化合物 d）（樹脂 1 では使用しない）、およびアセトン在所定量加え、均一に溶解させ、溶液濃度を調節した。続いてヘキサメチレンジイソシアネート（化合物 e）を所定量（ $\text{NCO} / \text{OH} = 2.0$ ）の当量比加えて 80 で反応を行い、所定の NCO% となるまで反応を行い、50 に冷却し、固形分に対し 20% となるイオン交換水と、中和剤を所定量（親水基 - COOH と当量となる量）加え、系内を均一に乳化させ、エチレンジアミン成分（残存 NCO% と当量となる量）を投入して鎖伸長した。最後に、系内のアセトンを真空脱気して回収した。上記得られた樹脂 1、2 の原料組成配合を表 1、表 2 に示す。

30

【 0 1 3 8 】

表1；樹脂1の合成例

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
化合物a	a-1	a-1	a-2	a-2
化合物b	GMAE	GMA	GMAE	GMA
化合物c	PCD	PCD	PBD	PBD
配合比率	8/7/85	12/3/85	20/1/79	15/2/83
化合物e	HDI	HDI	HDI	HDI
ジアミン	EDA	EDA	EDA	EDA
外観	微濁溶液	白色溶液	白色溶液	白色溶液
不揮発分	30%	30%	30%	30%
粘度 (mPa・s)	120	80	180	200

10

20

【0139】

表2；樹脂2の合成例

	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9
化合物a	a-1	a-1	a-2	a-2	a-1
化合物b	—	GMAE	GMA	GMAE	GMA
化合物c	PCD	PCD	PBD	PCD	PCD
化合物d	—	d-1	d-1	d-2	d-1
配合比率	7/0/93/0	8/7/75/10	15/1/75/9	15/3/75/7	8/7/75/10
化合物e	HDI	HDI	HDI	HDI	HDI
ジアミン	EDA	EDA	EDA	EDA	EDA
外観	微濁溶液	白色溶液	白色溶液	白色溶液	白色溶液
不揮発分	30%	30%	30%	30%	30%
粘度 (mPa・s)	120	80	180	200	65

30

40

【0140】

註)

化合物a

- ・ a-1：ジメチロールブタン酸
- ・ a-2：ジメチロールプロパン酸

化合物b

- ・ GMAE：グリセリンモノアリルエーテル（ダイソー社製）

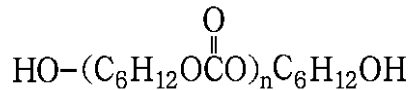
50

・ GMA : グリセリンモノメタクリレート (日本油脂社製)

【 0 1 4 1 】

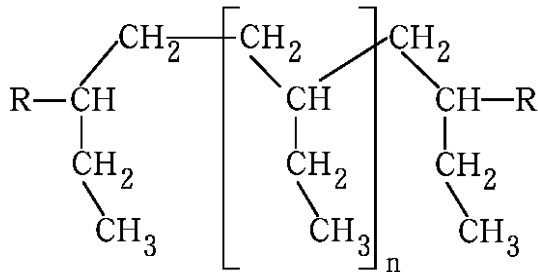
化合物 c

・ PCD : プラクセルCD220、ポリカーボネートジオール (ダイセル化学工業社製、
平均分子量 2 , 0 0 0)



・ PBD : NISSO PB GI 1000、水添加型ポリブタジエンジオール (日本曹
達製、平均分子量 1 , 5 0 0)

10



R : GI シリーズ = -CH₂-CH₂-OH
CI シリーズ = -COOH
BI シリーズ = -H

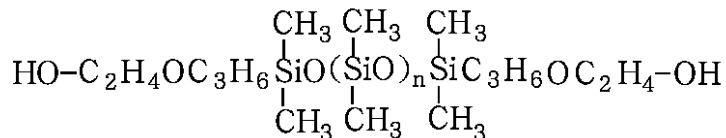
20

水素添加型PB樹脂

【 0 1 4 2 】

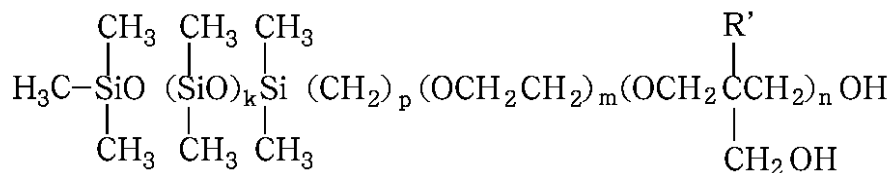
化合物 d

・ d - 1 : (両末端ポリシロキサンジオール、n は整数、平均分子量 1 , 9 0 0)



30

・ d - 2 : (片末端ポリシロキサンジオール、n は整数、平均分子量 3 , 0 0 0)



(k = 1~300、p = 0~5、m = 0~50、n = 1~3、
R' = 水素原子又はアルキル基)

40

【 0 1 4 3 】

TEA : トリエチルアミン

HDI : ヘキサメチレンジイソシアネート

EDA : エチレンジアミン

【 0 1 4 4 】

本発明に使用するウレタンゲル粒子の合成例 10 ~ 13 を示す。

(ポリウレアコロイド溶液の作成)

[合成例 10]

水酸基価 119 . 5 の 2 官能の油脂変性ポリオール (伊藤製油 (株) 製 U R I C Y 50

- 202) 100部とn-オクタン100部とを攪拌機付き合成釜に仕込み上記ポリオールを溶解した。攪拌しながら温度を50 に制御し、 $\text{NCO/OH} = 2$ になるように予め用意したイソホロンジイソシアネート47.3部を1時間かけて徐々に添加し、この条件で3時間反応を続け、さらに80、3時間の反応を行い合成した。次にn-オクタンで濃度50%に調整し、 NCO 基を3.0%含有するプレポリマー溶液(P P - 1)を得た。このものの分子量は1,383である。

【0145】

上記のP P - 1の40部と、n-オクタン60部を攪拌機付き合成釜に仕込み溶解した、攪拌しながら温度を70 に制御しながら、予め用意したイソホロンジアミンのn-オクタンの10%溶液24.3部を5時間かけて徐々に添加し反応を完結して、(ポリアミン(ウレア結合部)/プレポリマー鎖) $\times 100 = 12.15\%$ のポリウレアコロイド溶液(固形分18.0%)(C - 1)を得た。この溶液は青い乳光色の安定な溶液であった。

10

【0146】

[合成例11]

水酸基価119.5の2官能の油脂変性ポリオール(伊藤製油(株)製 U R I C Y - 202) 100部とn-オクタン100部とを攪拌機付き合成釜に仕込み上記ポリオールを溶解した。攪拌しながら温度を50 に制御し、 $\text{NCO/OH} = 1.1$ になるように予め用意したイソホロンジイソシアネート26.0部を1時間かけて徐々に添加し、この条件で3時間反応を続け、さらに80、4時間の反応を行い合成した。次にn-オクタンで濃度50%に調整し、 NCO 基を0.36%含有するプレポリマー溶液(P P - 2)を得た。このものの分子量は11,834である。

20

【0147】

上記のP P - 2の20部とn-オクタン80部とを攪拌機付き合成釜に仕込み上記プレポリマーを溶解した。攪拌しながら温度を70 に制御しながら、予め用意したイソホロンジアミンのn-オクタンの1%溶液14.4部を8時間かけて徐々に添加し反応を完結して、(ポリアミン/プレポリマー鎖) $\times 100 = 1.44\%$ のポリウレアコロイド溶液(固形分8.9%)(C - 2)を得た。この溶液は青い乳光色の安定な溶液であった。

【0148】

(ポリウレタンゲル粒子Cの製造)

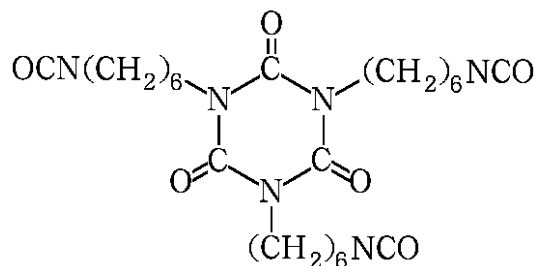
30

[合成例12]

平均分子量1,000のポリブチレンアジペート20部を60 で溶解し、さらに下記の構造式で示されるヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートポリイソシアネート(旭化成工業(株)製 デュラネートTPA - 100、 $\text{NCO}\% = 23.1$) 7.3部を添加し均一に混合した。このものを予め1リットルのステンレス容器に準備した合成例10のポリウレアコロイド溶液(C - 1) 5.0部とn-オクタン25部の混合液のなかに徐々に加え、ホモジナイザーで15分間乳化した。この乳化液は分散質の平均分散粒子径が5 μm で分離もなく安定な乳化液であった。

【0149】

40



【0150】

次にこれを錨型攪拌機付き反応釜に仕込み、400rpmの回転をさせながら温度を8

50

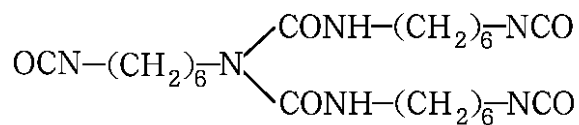
0 まで上げ、6時間の反応を終了しポリウレタンゲル粒子（粒子C）の溶液を得た。この溶液を100 Torrで真空乾燥を行ってn-オクタンを分離し粒子C（1）を得た。このものは平均粒子径が5 μmで円形度が0.92の真球状の白色粉末状であった。圧縮強度は、0.35 MPaで回復率は89%であった。

【0151】

[合成例13]

500ミリリットルのセパラブルフラスコに、ポリウレアコロイド溶液（C-2）4部とイソオクタン150部とを仕込み混合した。次にこの液をホモキサーで混合しながら予め50 に加温した平均分子量785の3官能のポリラクトンポリオール100部を徐々に添加して乳化させた。さらに下記の構造式で示されるヘキサメチレンジイソシアネート 10

【0152】



【0153】

次にホモキサーを回転しながら、温度を80 に上げ、3時間の反応後に反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.005部を加え、さらに4時間の反応を行い、粒子Cの分散液を得た。この分散液から前記例と同様にして粒子C（2）を得た。このものは平均粒子径が15 μmで円形度が0.94の真球状の白色粉末状であった。圧縮強度は、0.60 MPaで回復率は92%であった。

【0154】

前記合成例で得た樹脂1または樹脂2と粒子Cと架橋剤とを下記表3、表4に記載の割合でイオン交換水中にて配合し、それぞれ固形分20%のプライマー層形成用塗料1～5（表3）および表面処理層用塗料6～10（表4）を得た。塗料5、9は非光硬化型の水系塗料であり、他は光硬化型の水系塗料である。

【0155】

表3；プライマー層形成用塗料配合

	塗料1	塗料2	塗料3	塗料4	塗料5
樹脂1	合成例1 100部	合成例2 100部	合成例3 100部	合成例4 100部	非ウレタンプライマー100部
粒子C	粒子C（1） 10部	粒子C（2） 10部	粒子C（1） 10部	粒子C（2） 10部	—
水系架橋剤	S-1 2部	S-2 2部	S-3 2部	S-2 2部	—
イオン交換水	適量	適量	適量	適量	適量
開始剤	4部	—	—	—	—
備考	紫外線 硬化塗料	電子線 硬化塗料	電子線 硬化塗料	電子線 硬化塗料	—

【0156】

非ウレタンプライマー

・塩素化 P P	1 0 0 部
・イオン交換水	2 0 0 部
合計	3 0 0 部

塩素化 P P ; ハードレン E Z - 2 0 0 0 (東洋化成工業製、N V = 3 0 %)
【 0 1 5 7 】

表 4 ; 表面処理層用塗料配合

	塗料 6	塗料 7	塗料 8	塗料 9	塗料 10
樹脂 2	合成例 6 100 部	合成例 7 100 部	合成例 8 100 部	合成例 5 100 部	合成例 9 100 部
粒子 C	粒子 C (1) 30 部	粒子 C (2) 30 部	粒子 C (1) 30 部	粒子 C (2) 30 部	—
水系架橋剤	S - 3 4 部	S - 1 4 部	S - 2 4 部	S - 4 8 部	S - 3 4 部
イオン交換水	適量	適量	適量	適量	適量
開始剤	4 部	—	—	—	—
備考	紫外線 硬化塗料	電子線 硬化塗料	電子線 硬化塗料	熱硬化塗料	電子線 硬化塗料

10

20

【 0 1 5 8 】

開始剤 ; ベンゾフェノン

水系架橋剤 ;

- ・ S - 1 ; 水分散型イソシアネート W B 4 0 - 1 0 0 (旭化成ケミカルズ社製、N C O % = 1 6 . 5、不揮発分 = 1 0 0 %) に、全 N C O % に対し 4 0 % 当量比を 2 - ヒドロキシブチルアクリレートと反応させ、残りの N C O をエタノールと反応させた後、不揮発分が 3 0 % となる水媒体中に分散した架橋剤。
- ・ S - 2 ; T E G D B E ; トリエチレングリコールジビニルエーテル
- ・ S - 3 ; P T M G D A ; ポリテトラメチレングリコールジアクリレート
- ・ S - 4 ; 水分散型イソシアネート W B 4 0 - 1 0 0 (旭化成ケミカルズ社製、N C O % = 1 6 . 5、不揮発分 = 1 0 0 %)

30

【 0 1 5 9 】

(実施例 1)

コロナ放電処理にて表面改質 (5 0 m N / m) をした硬度 (J I S - A) 7 5 のオレフィン系熱可塑性 (T P O) シート (厚み 0 . 5 m m : 原反) 上に、前記塗料 1 をスプレー塗装 (塗布量 ; 3 μ m $\cdot$ d r y) し、9 0 で 9 0 秒間乾燥し、さらに、前記塗料 6 をスプレー塗装 (塗布量 ; 1 0 μ m $\cdot$ d r y) で塗工した後に、9 0 で 9 0 秒間乾燥した。次に、塗布面上からメタルハライドランプを、ピーク照度 3 8 0 m W / c m ² (照射強度 = 4 2 5 m j / c m ²) 条件下で紫外線を照射して塗膜を硬化させた。該塗膜を形成したシートと未処理原反とを 2 3 0 に加温したロールで (表面側 ; 塗装済み原反 / 未処理原反 ; 裏側) をラミネートして積層シートを作製する。さらに、シボ (模様) の入った金型で 2 2 0 で 1 0 秒間の条件下で雌引き成型して得られた成型物 (車輛内装材 : インス

40

【 0 1 6 0 】

50

(実施例 2)

コロナ放電処理にて表面改質 (50 mN/m) をした硬度 (JIS-A) 75 のオレフィン系熱可塑性 (TPO) シート (厚み 0.5 mm: 原反) 上に、前記塗料 2 をグラビアコーティング塗装 (塗布量; 3 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) し、90 で 90 秒間乾燥し、さらに、前記塗料 7 をグラビアコーティング塗装 (塗布量; 10 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) で塗工した後に、90 で 90 秒間乾燥した。次に、塗布面上から EB 設備にて加速電圧 100 KV の条件下で電子線を照射して塗膜を硬化させた。該塗膜を形成したシートと未処理原反とを 230 に加温したロールで (表面側; 塗装済み原反 / 未処理原反; 裏側) をラミネートして積層シートを作製する。さらに、該積層シートを、シボ (模様) の入った金型で 220 で 10 秒間の条件下で雌引き成型して得られた成型物 (車輦内装材: ドアトリム) について各種評価試験を行った。

10

【0161】

(実施例 3)

コロナ放電処理にて表面改質 (50 mN/m) をした硬度 (JIS-A) 75 のオレフィン系熱可塑性 (TPO) シート (厚み 0.5 mm: 原反) 上に、前記塗料 3 をスプレー塗装 (塗布量; 3 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) し、90 で 90 秒間乾燥し、さらに、前記塗料 8 をスプレー塗装 (塗布量; 10 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) で塗工した後に、90 で 90 秒間乾燥した。次に、塗布面上から EB 設備にて加速電圧 100 KV の条件下で電子線を照射して塗膜を硬化させた。該塗膜を形成したシートと未処理原反とをラミネートして積層シートを形成させた。該積層シートを 220 に加温したシボ (模様) の入ったエンボスロールで皮革調の模様を付けた後に、金型で 160 で 10 秒間の条件下で雄引き成型して得られた成型物 (車輦内装材: ドアトリム) について各種評価試験を行った。

20

【0162】

(実施例 4)

コロナ放電処理していない硬度 (JIS-A) 75 のオレフィン系熱可塑性 (TPO) シート (厚み 0.5 mm: 原反) 上に、塗料 4 をグラビアコーティング塗装 (塗布量; 3 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) し、90 で 90 秒間乾燥し、さらに、前記塗料 7 をグラビアコーティング塗装 (塗布量; 10 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) で塗工した後に、90 で 90 秒間乾燥した。次に、塗布面上から EB 設備にて加速電圧 100 KV の条件下で電子線を照射して塗膜を硬化させた。該塗膜を形成したシートと未処理原反とを 230 に加温したロールで (表面側; 塗装済み原反 / 未処理原反; 裏側) をラミネートして積層シートを作製する。さらに、該積層シートを、シボ (模様) の入った金型で 220 で 10 秒間の条件下で雌引き成型して得られた成型物 (車輦内装材: インストルメントパネル) について各種評価試験を行った。

30

【0163】

(実施例 5)

コロナ放電処理していない硬度 (JIS-A) 75 のオレフィン系熱可塑性 (TPO) シート (厚み 0.5 mm: 原反) 上に、前記塗料 3 をスプレー塗装 (塗布量; 3 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) し、90 で 90 秒間乾燥し、さらに、前記塗料 8 をスプレー塗装 (塗布量; 10 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) で塗工した後に、90 で 90 秒間乾燥した。次に、塗布面上から EB 設備にて加速電圧 100 KV の条件下で電子線を照射して塗膜を硬化させた。該塗膜を形成したシートと未処理原反とを積層して積層シートを形成させた。該積層シートに 220 に加温したシボ (模様) の入ったエンボスロールで皮革調の模様を付けた後に、金型で 160 で 10 秒間の条件下で雄引き成型して得られた成型物 (車輦内装材: ドアトリム) について各種評価試験を行った。

40

【0164】

(比較例 1)

コロナ放電処理にて表面改質 (50 mN/m) をした硬度 (JIS-A) 75 のオレフィン系熱可塑性 (TPO) シート (厚み 0.5 mm: 原反) 上に、前記塗料 5 をスプレー塗装 (塗布量; 3 $\mu\text{m} \cdot \text{dry}$) し、90 で 90 秒間乾燥し、さらに、前記塗料 9 をス

50

プレー塗装（塗布量； $10\mu\text{m}\cdot\text{dry}$ ）で塗工した後に、 90° で90秒間乾燥したシート 40° で1日熟成させた。次に、 230° に加温したロールで（表面側；塗装済み原反／未処理原反／未処理原反；裏側）ラミネートして積層シートを作製する。さらに、シボ（模様）の入った金型で 220° で10秒間の条件下で雌引き成型して得られた成型物（車輦内装材：インストルメントパネル）について各種評価試験を行った。

【0165】

（比較例2）

コロナ放電処理にて表面改質（ $50\text{mN}/\text{m}$ ）をした硬度（JIS-A）75のオレフィン系熱可塑性（TPO）シート（厚み 0.5mm ：原反）上に、前記塗料5をスプレー塗装（塗布量； $3\mu\text{m}\cdot\text{dry}$ ）し、 90° で90秒間乾燥し、さらに、前記塗料10をスプレー塗装（塗布量； $10\mu\text{m}\cdot\text{dry}$ ）で塗工した後に、 90° で90秒間乾燥した。次に、塗布面上からEB設備にて加速電圧 100KV の条件下で電子線を照射して塗膜を硬化させた。該塗膜を形成したシートと未処理原反とを積層して積層シートを形成させた。該積層シートに 220° に加温したシボ（模様）の入ったエンボスロールで皮革調の模様を付けた後に、金型で 160° で10秒間の条件下で雄引き成型して得られた成型物（車輦内装材：ドアトリム）について各種評価試験を行った。

10

【0166】

実施例1～5および比較例1、2で作製した成型品に関して以下の項目で評価した。

<接着性試験>

塗布した面々を接着剤にて貼り合せた試験片を、新東科学（株）製のHEIDON-14DRを使用して 180° 度剥離力を測定した。

20

評価基準；

×； $1\text{kg}/\text{cm}$ 未満

○； $1\text{kg}/\text{cm}$ 以上

【0167】

<磨耗性試験>

塗布した面を、平面磨耗試験機を使用して、6号帆布、荷重 500g にて外観変化するまでの磨耗回数を測定した。

評価基準；

×；1,000回未満

；1,000～2,000回未満

○；2,000回以上

30

【0168】

<真空成型性試験>

展開率 200% での真空成型前後における試料片の表面を、目視およびデジタルスコープ（ 100 倍）にて観察し、外観不良（絞の変化、白化、クラックなど）の有無を確認した。

評価基準；

×；外観不良が発生している

○；外観不良はない

40

【0169】

<光沢度>

スガ試験機社製 直読ヘーズコンピューターHGM-2DPを使用し、各シートの光沢度（ 60° 入射光／ 60° 反射光）を測定した。車輦内装材としては、光沢度は1.2以下が好ましい。

【0170】

<耐スクラッチ性試験>

各種シートの艶消し層の塗膜を約 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の荷重にてスコッチブライト（住友スリーエム（株）製）で100回擦り、表面の傷付きを目視にて確認した。

○；確認できる傷が0本以上5本未満

50

；確認できる傷が5本以上10本未満

×；確認できる傷が10本以上

【0171】

<耐候性試験>

前記条件にて積層塗料塗膜形成後、耐候性試験を行い、キセノンウェザオメーターにて耐候促進試験を行い、塗膜の外観変化を確認した。

耐候性試験条件；キセノンウェザオメーターの照射条件は、照度（50～150w/m²、300～400nm）、ブラックパネル温度90で照射時間8週間（2000kj）。

耐光性試験（外観）評価基準；

10

○；変色、チョーキング、ワレ・ヒビなどがない。

×；変色、チョーキング、ワレ・ヒビなどがある。

【0172】

<耐熱性試験>

前記条件にて車体内装材形成後、オープンにて試験条件を120で400時間とし耐熱性試験を行い、塗膜の外観変化を確認した。

耐熱性試験（外観）評価基準；

○；黄色変色、チョーキング、ワレ・ヒビなどがない

×；黄色変色、チョーキング、ワレ・ヒビなどがある

【0173】

20

<耐加水分解性試験>

前記条件にて車体内装材形成後、ジャングル試験（温度：70で相対湿度95%、8週間）後の基材との接着強度を測定し、初期強度と比較した。

○；保持率が70%以上

；70%未満～40%

×；40%未満

【0174】

表5：評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
非塩素系	○	○	○	○	○	×	×
接着性	○	○	○	○	○	○	○
磨耗性	○	○	○	○	○	×	△
真空成型性	○	○	○	○	○	×	○
光沢度	1.0 合格	1.1 合格	0.9 合格	1.0 合格	1.0 合格	1.2 合格	9.5 不合格
耐スクラッチ性	○	○	○	○	○	×	○
耐候性	○	○	○	○	○	△	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
耐加水分解性	○	○	○	○	○	△	○
塗料の組み合わせ	塗料1 塗料6	塗料2 塗料7	塗料3 塗料8	塗料4 塗料7	塗料3 塗料8	塗料5 塗料9	塗料5 塗料10

10

20

30

40

50

【0175】

・非塩素系

○；塩素を含まない。

×；塩素を含む。

【産業上の利用可能性】

【0176】

以上の通り、本発明の車輦内装材の表面に形成されている塗膜は、意匠性、ソフトタッチおよび防眩性が高く、かつ機械的特性、耐屈曲性、滑り性、耐熱性、低温特性、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、耐光性、耐加水分解性、耐スクラッチ性、撥水性、耐水性、防汚染性に優れており、特にソフトタッチで耐摩耗性や真空成型性が非常に向上している。

また、本発明で用いる塗料は、前記事項に加え、塗装の際に使用する有機溶剤などの揮発性有機溶剤（VOC）の排出削減を考慮した環境対応型の車輦内装材に適合した艶消し塗料であり、前記従来技術の課題が解決されている。

【図面の簡単な説明】

【0177】

【図1】本発明で使用するポリウレアコロイド溶液中のポリウレアコロイド粒子Bの断面の想像図。

【図2】本発明で使用するポリウレタンゲル粒子Cの写真。

【図3】本発明で使用するポリウレタンゲル粒子Cの断面の想像図。

【符号の説明】

【0178】

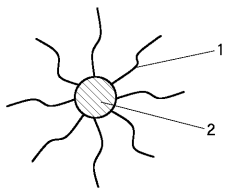
1：溶媒和されているポリマー鎖（油脂セグメント）

2：非溶媒和部分のウレアドメイン

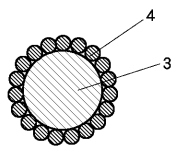
3：ポリウレタンゲル粒子A

4 : ポリウレアコロイド粒子 B

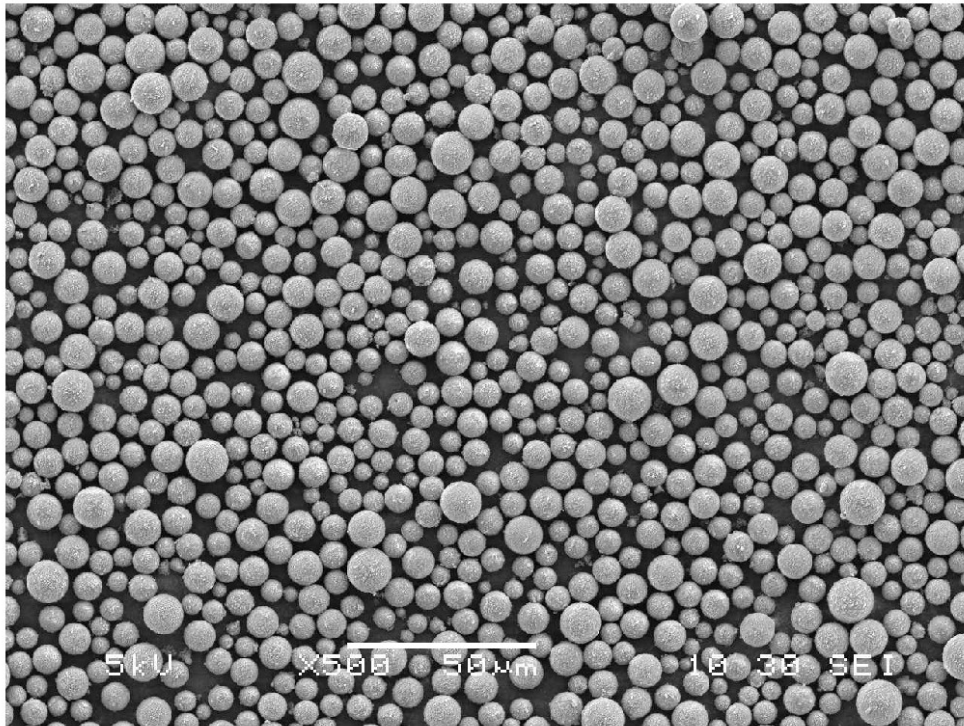
【 図 1 】



【 図 3 】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D	7/12	(2006.01)	C 0 9 D 175/04
C 0 9 D	175/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12
C 0 9 D	175/02	(2006.01)	C 0 9 D 175/12
B 0 5 D	7/02	(2006.01)	C 0 9 D 175/02
B 3 2 B	27/26	(2006.01)	B 0 5 D 7/02
			B 3 2 B 27/26

(72)発明者 廣瀬 正純
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 梅津 基昭
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内

(72)発明者 田子 哲也
東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE07 DB31 DC13 EA06 EA21 EA41 EB19 EB22 EB32
EB33 EB38 EB39 EB52 EB56 EB57
4F006 AA12 AA14 AB37 AB56 BA01 BA02 BA03 BA05 CA04 DA04
EA03
4F100 AK01A AK03 AK36B AK36C AK51B AK51C AL08C AT00A BA03 BA07
BA10A BA10C CA02B CA02C DE01B DE01C EJ65B GB33 JA07B JA07C
JB14B JB14C JK09 JL02 JL06 JM01B JM01C JM10B JM10C YY00B
YY00C
4J034 BA05 CA04 CA15 CA16 CA17 CA22 CB03 CB04 CB05 CC01
CC03 CC08 CC12 CC15 CC26 CD01 CD08 CD16 DF01 DF02
DF12 DF20 DF22 DG04 DG05 DG06 DG23 DK08 DM01 DM06
DM08 DP06 DP18 DP19 FA02 FB01 FC01 FD01 FE02 HA01
HA02 HA07 HA08 HA09 HB06 HC03 HC06 HC12 HC16 HC17
HC54 HC55 HC65 HC71 HC73 QA02 QA05 QC04 QC06 RA07
4J038 CE052 DB002 DG051 DG052 DG061 DG062 DG101 DG111 DG112 DG121
DG122 DG131 DG132 DG141 DG142 DG171 DG172 DG181 DG182 DG261
DG262 DG271 DG272 DG281 DG282 DG301 DG302 FA042 FA092 FA122
FA232 FA282 GA06 GA09 GA13 GA14 JB14 JB27 JB36 JC33
JC38 KA03 MA02 MA03 MA14 NA01 NA03 NA04 NA05 NA07
NA11 NA12 NA14 NA27 PA17 PB07 PC08