

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6036111号

(P6036111)

(45) 発行日 平成28年11月30日 (2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日 (2016.11.11)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 9 D 175/04 (2006.01)

C O 9 D 175/04

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

C O 9 D 123/12 (2006.01)

C O 9 D 123/12

C O 9 D 5/00 (2006.01)

C O 9 D 5/00

Z

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2012-216513 (P2012-216513)
 (22) 出願日 平成24年9月28日 (2012.9.28)
 (65) 公開番号 特開2014-70128 (P2014-70128A)
 (43) 公開日 平成26年4月21日 (2014.4.21)
 審査請求日 平成27年8月4日 (2015.8.4)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 佐藤 盛緒
 愛知県小牧市大字下末字流151番地の1
 D I C株式会社 小牧工場内
 (72) 発明者 坂井 美代
 愛知県小牧市大字下末字流151番地の1
 D I C株式会社 小牧工場内
 審査官 西澤 龍彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性表面処理剤及びそれを用いた物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル基及び／又は水酸基を有する水性ポリウレタン (A)、溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス (B) 及び架橋剤 (C) を含有する水性表面処理剤であって、前記ポリオレフィンワックス (B) がポリプロピレンワックスであることを特徴とする水性表面処理剤。

【請求項 2】

前記水性ポリウレタン (A) が、ポリカーボネート系水性ポリウレタンである請求項 1 記載の水性表面処理剤。

【請求項 3】

前記架橋剤 (C) が、カルボジイミドである請求項 1 又は 2 記載の水性表面処理剤。

【請求項 4】

さらに、マット剤 (D) を含有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の水性表面処理剤。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の水性表面処理剤の塗膜を有することを特徴とする物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

本発明は、各種物品の表面に様々な意匠性を付与することのできる水性表面処理剤及びそれを用いた成形品に関する。

【背景技術】

【0002】

各種物品は、意匠性の向上、高級感の付与を目的として、その表面に塗料が塗装されることが多い。例えば、家電製品の筐体、パソコン、携帯電話、スマートフォン等の電子機器の筐体、自動車内外装材などのプラスチック成形品の表面を艶消し処理して、高級感のある意匠性を付与するために、表面処理剤が用いられている。この表面処理剤として、従来は溶剤系のものが多かったが、揮発性有機化合物（以下、「VOC」と略記する。）を発生して環境負荷が大きいことから、VOCの排出量の削減が求められ、表面処理剤の水

10

【0003】

しかしながら、水性表面処理剤は、溶剤系表面処理剤と比較して、耐薬品性、特に耐溶剤性に劣り、水性表面処理剤の塗膜表面を、アルコール等の溶剤を含む洗浄剤で拭き取る等を行うとその拭き取った痕が目立つという問題があった。

【0004】

そこで、塗膜表面が溶剤と接触してもその痕が目立たない水性表面処理剤が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0005】

【特許文献1】特開2003-342549号公報

【特許文献2】特開2006-176615号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、各種物品の表面に様々な意匠性を付与するとともに、塗膜表面が溶剤と接触してもその痕（以下、「溶剤痕」と略記する。）が目立たない水性表面処理剤及びそれを用いた物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する水性ポリウレタン、特定の溶融範囲を有するポリオレフィンワックス及び架橋剤を含有する水性表面処理剤は、物品の表面に様々な意匠性を付与できるとともに、塗膜表面が溶剤と接触しても溶剤痕が目立たないことを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する水性ポリウレタン（A）、溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス（B）及び架橋剤（C）を含有する水性表面処理剤であって、前記ポリオレフィンワックス（B）がポリプロピレンワックスであることを特徴とする水性表面処理剤及びそれを用いた物品に関する。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明の水性表面処理剤は、物品の表面に様々な意匠性を付与できるとともに、塗膜表面が溶剤と接触しても溶剤痕が目立たないため、各種物品の表面処理剤として用いることができる。特に、プラスチック成形品に好適に用いることができ、プラスチック成形品の中でも熱可塑性オレフィン（Thermoplastic Olefin；以下、「TPO」と略記する。）の成形品であるTPOレザーやTPOシートにより好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

50

本発明の水性表面処理剤は、カルボキシル基及び／又は水酸基を有する水性ポリウレタン（Ａ）、ポリプロピレンワックス（Ｂ）及び架橋剤（Ｃ）を含有するものである。

【００１１】

前記水性ポリウレタン（Ａ）は、カルボキシル基及び／又は水酸基を有するポリウレタンで、水性媒体中に分散可能なものである。この水性ポリウレタン（Ａ）のうち、水酸基を有するポリウレタンの製造方法としては、例えば、過剰量のポリオール及び／又はグリコールとポリイソシアネートとを反応させて末端に水酸基を有するポリウレタンを得る方法、イソシアネート基末端のウレタンプレポリマーに２－アミノエタノール、２－アミノエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール、アミノフェノール等を反応させて水酸基を有するポリウレタンを得る方法等が挙げられる。一方、カルボキシル基を有するポリウレタンの製造方法としては、例えば、カルボキシル基を有する化合物を原料としてウレタン化反応の際に使用する方法が挙げられる。

10

【００１２】

前記水性ポリウレタン（Ａ）の原料として用いるポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオールなどが挙げられる。これらの中でも、耐久性が優れていることから、ポリカーボネートポリオールが好ましい。また、カルボキシル基を有するポリウレタンの原料として用いるカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、２，２’－ジメチロールプロピオン酸、２，２’－ジメチロールブタン酸、２，２’－ジメチロール酪酸、２，２’－ジメチロール吉草酸等が挙げられる。これらの中でも、２，２’－ジメチロールプロピオン酸が好ましい。

20

【００１３】

上記の製造方法により得られる前記水性ポリウレタン（Ａ）の中でも、ポリカーボネートポリオールを原料として用いたポリカーボネート系水性ポリウレタンは、塗膜強度が高いことから好ましい。また、前記水性ポリウレタン（Ａ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００１４】

前記ポリオレフィンワックス（Ｂ）は、ポリプロピレンワックスを用いる。また、その溶融範囲は、１４０～１８０℃であるが、１４５～１７５℃がより好ましく、１５０～１７０℃がさらに好ましい。このようなポリオレフィンワックス（Ｂ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。なお、本発明において、ポリオレフィンワックス（Ｂ）として、２種以上のものを併用した場合、その溶融範囲は、混合物での溶融範囲とする。また、溶融範囲は、ＪＩＳ試験方法Ｋ００６４－１９９２に準拠して測定したものである。

30

【００１５】

上記のポリオレフィンワックス（Ｂ）として、ポリプロピレンワックスを用いると、溶剤痕を低減できることから好ましい。また、前記ポリオレフィンワックス（Ｂ）の使用量としては、溶剤痕の低減効果と塗膜強度を高めることができるから、前記水性ポリウレタン（Ａ）の樹脂分１００質量部に対して、０．１～２０質量部の範囲が好ましく、３～１５質量部の範囲がより好ましい。

40

【００１６】

前記架橋剤（Ｃ）としては、オキサゾリン、カルボジイミド、ポリイソシアネート、ブロックイソシアネート、エポキシ、ポリシロキサン、アジリジン、アルキル化メラミン等の尿素樹脂系架橋剤、ヒドラジド系架橋剤などが挙げられる。これらの中でも、架橋性能と安全性の面から、カルボジイミドが好ましい。また、これらの架橋剤（Ｃ）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。前記架橋剤（Ｃ）の使用量としては、塗膜強度の観点から、前記水性ポリウレタン（Ａ）の樹脂分１００質量部に対して、０．５～３０質量部の範囲が好ましく、２～２５質量部の範囲がより好ましい。

50

【0017】

本発明の水性表面処理剤のうち、上記の成分(A)～(C)を含有するものを物品に塗工すると、いわゆるクリア塗料となり、物品の表面に光沢性を付与することができる。また、物品の表面に高級感を付与するためマット調の意匠を付与したい場合には、上記の成分(A)～(C)に加えて、マット剤(D)を本発明の水性表面処理剤に配合することが好ましい。

【0018】

前記マット剤(D)としては、例えば、シリカ粒子、有機ビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、タルク、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、カオリン、雲母、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、アルミナシリケート等が挙げられる。

10

【0019】

前記シリカ粒子としては、乾式シリカ、湿式シリカ等が挙げられる。これらの中でも、散乱効果が高く光沢値の調整範囲が広くなること、溶剤痕の低減効果が高くなることから、乾式シリカが好ましい。また、組成物中に分散しやすくなることから、有機化合物で表面修飾した乾式シリカがより好ましい。これらシリカ粒子の平均粒子径としては、2～14 μmの範囲が好ましく、3～12 μmの範囲がより好ましい。

【0020】

前記シリカ粒子の使用量としては、所望のマット調の意匠が得られる光沢値が達成できることから、前記水性ポリウレタン(A)の樹脂分100質量部に対して、0.1～40質量部の範囲が好ましく、10～30質量部の範囲がより好ましい。

20

【0021】

前記有機ビーズとしては、例えば、アクリルビーズ、ウレタンビーズ、シリコンビーズ、オレフィンビーズ等が挙げられる。

【0022】

前記マット剤(D)は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

【0023】

本発明の水性表面処理剤には、上記の成分(A)～(D)以外に、各種界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、粘弾性調整剤、消泡剤、湿潤剤、分散剤、防腐剤、膜形成剤、可塑剤、浸透剤、香料、殺菌剤、殺ダニ剤、防かび剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、染料、顔料(例えば、チタン白、ベンガラ、フタロシアニン、カーボンブラック、パーマネントイエロー等)等の添加剤を配合しても構わない。

30

【0024】

本発明の物品は、本発明の水性表面処理剤の塗膜を有するものである。また、物品としては、例えば、家電製品(冷蔵庫、洗濯機、エアコン、テレビ等)の筐体、電子機器(パソコン、携帯電話、スマートフォン等)の筐体、楽器(ピアノ、エレクトーン、電子楽器等)の材料;自動車又は鉄道車両の内装材(インストルメントパネル、ドアトリム、ヘッドライニング、トノーカバー等)、建材又は家具材(壁紙、合板用化粧シート、鋼板用化粧シート、椅子貼り用レザー等)、包装材料(ラッピングフィルム等)などのプラスチック成形品;木質材料(合板、集成材、単層積層材等);セラミック材料(内装タイル、煉瓦等);が挙げられる。スポーツ(スキー、アーチェリー、ゴルフ、テニス等)用具材料;履物材料(靴の甲材、底、芯材、ヒール、トップリフト、中敷等);金属材料(鉄、銅、亜鉛、アルミニウム等)などが挙げられる。これらの物品の中でも、本発明の水性表面処理剤は、プラスチック成形品に好適に用いることができ、そのプラスチック成形品の中でも、TPOレザー、TPOシートに用いることが好ましい。

40

【実施例】

【0025】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0026】

(実施例1)

50

水性ポリウレタン（ＤＩＣ株式会社製「ハイドラン ＷＬＳ－２１０」、ポリカーボネート系水性ポリウレタン、不揮発分３５質量％）４７．１質量部（水性ポリウレタンとして１６．５質量部）、ポリプロピレンワックス（Ｍｉｃｒｏ Ｐｏｗｄｅｒｓ社製「ＭＩＣＲＯＭＡＴＴＥ １２１３ＵＶＷ」；溶融範囲１５０～１５６℃）１．１質量部、架橋剤（日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライト Ｅ－０４」、カルボジイミド系架橋剤）３．５質量部、ノニオン系界面活性剤（第一工業製薬株式会社製「ノイゲン ＥＡ－１５７」）０．１質量部、フッ素系界面活性剤（ＤＩＣ株式会社製「メガファック Ｆ－４４４」）０．１質量部、粘弾性調整剤（サンノブコ株式会社製「ＳＮシックナー ６１２ＮＣ」）０．９質量部及びイオン交換水４４．２質量部を均一に混合して、水性表面処理剤（１）を得た。

10

【００２７】

[評価用塗膜の作製]

上記で得られた水性表面処理剤（１）をバーコーターＮｏ．１４を用いてＴＰＯシート（厚さ０．４ｍｍ）上に塗工し、１２０℃で１分間乾燥して評価用の塗膜を得た。

【００２８】

[耐溶剤性の評価]

上記で得られた評価用塗膜の表面にエタノールを０．０５ｍｌ滴下し、そのまま３時間放置した後、エタノールの滴下痕の直径を測定した。得られた測定値から、下記の基準にしたがって耐溶剤性を評価した。

○：滴下痕の直径が２５ｍｍ未満である。

20

×：滴下痕の直径が２５ｍｍ以上である。

【００２９】

（実施例２～１１）

下記表１の配合組成にしたがって、実施例１と同様に操作して水性表面処理剤（２）～（１１）を得た。また、実施例１と同様に、得られた水性表面処理剤について、耐溶剤性の評価を行った。

【００３０】

（比較例１～９）

下記表２の配合組成にしたがって、実施例１と同様に操作して水性表面処理剤（Ｒ１）～（Ｒ９）を得た。また、実施例１と同様に、得られた水性表面処理剤について、耐溶剤性の評価を行った。

30

【００３１】

上記の実施例１～１１の水性表面処理剤（１）～（１１）の配合組成及び耐溶剤性の評価結果を表１に、比較例１～９の水性表面処理剤（Ｒ１）～（Ｒ９）の配合組成及び耐溶剤性の評価結果を表２に示す。

【００３２】

【表 1】

表1			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	
配合組成 (質量部)	水性ポリウレタン(A)		ハイドラン WLS-210	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	
	ポリオレフィン ワックス(B)	MICROMATTE 1213UVW (溶融範囲: 150～156℃)			1.1		1.1		1.1		1.1			
		MICROPRO 440W (溶融範囲: 150～156℃)		1.1		1.1		1.1		1.1		1.1	1.1	
	架橋剤(C)		カルボジライト E-04	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
	マット剤(D)	シリカ粒子	ACEMATT TS-100		3	3								
			ACEMATT 3300				3	3						
			NIPGEL AZ-200					3	3					
			ACEMATT EXP-3600							3	3			
		有機ビーズ	アートパール G-800										13	
			タフチック ASF-7											11.3
	その他の配合物	ノイゲン EA-157		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		メガファック F-444		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		SN シックナー 612NC		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
		イオン交換水		47.2	44.2	44.2	44.2	44.2	44.2	44.2	44.2	44.2	34.2	35.9
	合 計			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	滴下痕の直径(mm)		16	9	10	10	12	13	16	16	16	15	16	
	耐溶剤性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0033】

【表 2】

表2			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	
水性表面処理剤			(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)	(R7)	(R8)	(R9)	
配合組成 (質量部)	水性ポリウレタン(A)		ハイドラン WLS-210	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	47.1	
	ポリエチレンワックス		MPP-620XF (溶融範囲: 114~116℃)							1.1		
	PTPE変性 ポリエチレンワックス		CERAFLOUR 998 (溶融範囲: 113~116℃)								1.1	
	架橋剤(C)		カルボジライト E-04	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	
	マット剤(D)	シリカ粒子	ACEMATT TS-100		3						3	3
			ACEMATT 3300			3						
			NIPGEL AZ-200			3						
			ACEMATT EXP-3600				3					
		有機ビーズ	アートパール G-800					13				
			タフチック ASF-7							11.3		
	その他の配合物		ノイゲン EA-157	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
			メガファック F-444	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
			SN シックナー 612NC	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
			イオン交換水	48.3	45.3	45.3	45.3	45.3	35.3	37	44.2	44.2
	合 計			100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価結果	滴下痕の直径(mm)		34	48	47	46	40	46	57	46	45	
	耐溶剤性		×	×	×	×	×	×	×	×	×	

【0034】

上記表 1 及び 2 に記載した各配合成分の詳細は下記の通りである。

「ハイドラン WLS-210」：DIC 株式会社製のポリカーボネート系水性ポリウレタン（不揮発分 35 質量％）

「ACEMATT TS-100」：エボニックデグサ社製の乾式法で製造されたシリカ粒子

10

20

30

40

50

「ACEMAT T 3300」：エボニックデグサ社製の乾式法で製造し、表面を有機処理されたシリカ粒子

「NIPGEL AZ-200」：東ソー・シリカ株式会社製の湿式法で製造されたシリカ粒子

「ACEMAT T EXP-3600」：エボニックデグサ社製の湿式法で製造し、表面を有機処理されたシリカ粒子

「アートパール G-800」：根上工業株式会社製の架橋ポリマー微粒子

「タフチック ASF-7」：東洋紡績株式会社製のポリアクリロニトリルを主成分とする艶消し剤

「MICROMATTE 1213UVW」：Micro Powders社製のポリプロピレンワックス（溶融範囲150～156℃） 10

「MICROPRO 440W」：Micro Powders社製のポリプロピレンワックス（溶融範囲150～156℃）

「MPP-620XF」：Micro Powders社製のポリエチレンワックス（溶融範囲114～116℃）

「CERAFLOUR 998」：ビックケミー・ジャパン株式会社製のPTPF（ポリテトラフルオロエチレン）変性ポリエチレンワックス（溶融範囲113～116℃）

「カルボジライト E-04」：日清紡ケミカル株式会社製のカルボジイミド系架橋剤

「ノイゲン EA-157」：第一工業製薬株式会社製のノニオン系界面活性剤

「メガファック F-444」：DIC株式会社製のフッ素系界面活性剤 20

「SNシクナー 612NC」：サンノプロ株式会社製の粘弾性調整剤

【0035】

表1に示した結果から、本発明の水性表面処理剤である実施例1～11の水性表面処理剤（1）～（11）は、エタノールの滴下痕の直径が9～16mmとあまり小さくなく、小さい滴下痕しか残らないことから、高い耐溶剤性を有することが分かった。

【0036】

一方、比較例1は、本発明で用いる溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス（B）を用いず、マット剤も用いなかった例である。この比較例1～4のものは、エタノールの滴下痕の直径が34mmと比較的大きく、耐溶剤性が十分でないことが分かった。 30

【0037】

一方、比較例2～5は、本発明で用いる溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス（B）を用いず、マット剤としてシリカ粒子を用いた例である。この比較例2～5のものは、エタノールの滴下痕の直径が40～48mmと大きく、耐溶剤性が十分でないことが分かった。

【0038】

比較例6及び7は、本発明で用いる溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス（B）を用いず、マット剤として有機ビーズを用いた例である。この比較例6及び7のものは、エタノールの滴下痕の直径が46～57mmと大きく、耐溶剤性が十分でないことが分かった。 40

【0039】

比較例8は、本発明で用いる溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス（B）の代わりに、溶融範囲が114～116℃であるポリエチレンワックスを用いた例である。この比較例8のものは、エタノールの滴下痕の直径が46mmと大きく、耐溶剤性が十分でないことが分かった。

【0040】

比較例9は、本発明で用いる溶融範囲が140～180℃であるポリオレフィンワックス（B）の代わりに、溶融範囲が113～116℃であるPTFE変性ポリエチレンワックスを用いた例である。この比較例9のものは、エタノールの滴下痕の直径が45mmと大きく、耐溶剤性が十分でないことが分かった。 50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-176615 (JP, A)
特開2002-309152 (JP, A)
特開2005-281863 (JP, A)
特開2007-118584 (JP, A)
特開2006-272767 (JP, A)
特開平07-163941 (JP, A)
特開平07-228828 (JP, A)
特開平11-071545 (JP, A)
特開2001-271173 (JP, A)
特開2000-234078 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00- 10/00
101/00-201/10
C09K 3/18