

(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2007-106865

(P2007-106865A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO9D 201/02</b> (2006.01)	CO9D 201/02	4D075
<b>CO8G 85/00</b> (2006.01)	CO8G 85/00	4J031
<b>CO9D 105/16</b> (2006.01)	CO9D 105/16	4J038
<b>CO9D 7/12</b> (2006.01)	CO9D 7/12	
<b>CO9D 5/00</b> (2006.01)	CO9D 5/00 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-298571 (P2005-298571)	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成17年10月13日(2005.10.13)	(71) 出願人	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
		(74) 代理人	100102141 弁理士 的場 基憲
		(72) 発明者	伊藤 耕三 東京都荒川区荒川3-21-2-708
		(72) 発明者	荒木 潤 東京都中央区月島3-18-2 スタジオ DEN月島301
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜

## (57) 【要約】

【課題】優れた耐傷付き性、耐チッピング性を有する常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を得ることのできる塗料材料、及び当該材料を用いた常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料及び塗膜を提供する。

【解決手段】環状分子と、この環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子と、この直鎖状分子の両末端に配置され上記環状分子の脱離を防止する封鎖基を有し、上記直鎖状分子及び環状分子の少なくとも一方が疎水性を有する親水性ポリロタキサンから成る塗料材料を、好適には塗膜形成成分に対する質量比で1～80%配合して、常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

環状分子と、この環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子と、この直鎖状分子の両末端に配置され上記環状分子の脱離を防止する封鎖基とを有し、上記直鎖状分子及び環状分子の少なくとも一方が疎水性を有する親油性ポリロタキサンから成ることを特徴とする常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料。

## 【請求項 2】

上記環状分子が水酸基を有し、該水酸基の全部又は一部を疎水性の修飾基で修飾したことを特徴とする請求項 1 に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料。

## 【請求項 3】

上記当該環状分子の水酸基が修飾され得る最大数を 1 とするとき、環状分子の疎水性修飾基による修飾度が 0.02 以上であること特徴とする請求項 2 に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料。

## 【請求項 4】

上記直鎖状分子が環状分子を包接し得る最大包接量を 1 とするとき、上記環状分子の包接量が 0.06 ~ 0.61 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料。

## 【請求項 5】

上記直鎖状分子の分子量が 1,000 ~ 200,000 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料。

## 【請求項 6】

上記環状分子が  $\alpha$ -シクロデキストリン、 $\beta$ -シクロデキストリン及び  $\gamma$ -シクロデキストリンから成る群より選ばれた少なくとも 1 種のシクロデキストリンであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料を含有することを特徴とする常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料。

## 【請求項 8】

塗膜形成成分に対する上記常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料の含有量が質量比で 1 ~ 80 % であることを特徴とする請求項 7 に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料。

## 【請求項 9】

上記常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料に、樹脂、添加剤、顔料、光輝剤及び溶媒から成る群から選ばれた少なくとも 1 種を混合して成ることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料。

## 【請求項 10】

透明クリアー塗料、濁りクリアー塗料、艶消し塗料又は上塗り塗料であることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料。

## 【請求項 11】

上記上塗り塗料が、ベースコート用塗料又はエナメル塗料であることを特徴とする請求項 10 に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料。

## 【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を固化して成ることを特徴とする非露出面塗膜。

## 【請求項 13】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 つの項に記載の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を用いた積層塗膜であって、

被塗物に、ベースコート塗膜と上記塗料を用いた非露出面塗膜を順次形成して成ることを特徴とする積層塗膜。

## 【請求項 14】

ベースコート塗膜の下に下塗り塗膜を備えていることを特徴とする請求項 13 に記載の

10

20

30

40

50

積層塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜に係り、更に詳細には、製品の内面や裏面などの非露出面に用いる常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料、これを用いた塗料及び塗膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネートやアクリル等の樹脂成型品は、硬度、耐候性、耐汚染性、耐溶剤性等の諸物性が要求される水準を満たしていない場合には、これらの物性を補うために、表面処理が施されることがある。

このような表面処理には、通常、常温乾燥型塗料や2液ウレタン塗料等の硬化型塗料が用いられるが、このような塗料による表面処理膜には傷が付き易く、しかも傷が付いてしまった場合には、これが目立ち易い。

【0003】

また、製品としての意匠性を向上させるために、各種部品に、めっきや蒸着、スパッタリングのような金属鏡面処理を施すことがあるが、このような金属鏡面処理を行った場合、処理膜には傷が付き易く、付いた傷が目立ち易い。

そのため、このような鏡面処理膜には、通常、さらに上述したような塗料による表面処理が行われているが、この塗料処理膜にも、上記のように傷が付き易く、付いた傷が目立ち易いという欠点がある。

【0004】

また、自動車の車体塗装についても、近年では新車時の塗装外観を長期間に亘って保持することができるように、高耐久化指向が強まってきており、塗膜には、チッピング等によっても傷の付かない、耐傷付き性や耐チッピング性が求められている。

かかる耐チッピング性を得るには、従来より、メラミン硬化型軟質塗料、2液型アクリルウレタン系軟質塗料、ポリオレフィン系の軟質塗料をフード先端等の積層構成の一部へ追加することや、アンダーコート及びストーンガードコート(SGC)を施すことが知られている(特許文献1参照)。

【特許文献1】特開昭59-75954号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、アンダーコートやストーンガードコートは膜厚が厚く、コストアップにつながるだけでなく、耐チッピング性を向上させるために適用されている樹脂の影響で塗装外観があまり優れていない。

また、ポリオレフィン樹脂を用いたアンチチッピングコートは、工程が多くなるため、塗装工程を長くする必要が生じるだけでなく、コストアップにもつながる。

したがって、薄膜で耐チッピング性を向上させ得る塗膜の開発が要望されている。

【0006】

本発明は、このような従来のアンダーコートやストーンガードコートのような非露出面塗膜における上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、優れた耐傷付き性や耐チッピング性を有する常温乾燥型溶剤系非露出面塗膜を得るための塗料材料と、当該材料を用いた常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料及び塗膜を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を繰り返した結果、ポリロタキサンの滑車効果に基づく優れた伸縮性や粘弾性、機械的強度に着目し、例えばポリロタキサンの環状分子が有する水酸基の全部又は一部を疎水性の修飾基で修飾することなどによって親油

10

20

30

40

50

性を付与することによって、溶剤に溶解する常温乾燥型のポリロタキサンに変性することができ、耐久性が要求される製品への適用が可能になり、このようなポリロタキサンを塗料に適用することによって、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに到った。

**【0008】**

本発明は、上記知見に基づくものであって、本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料は、環状分子と、この環状分子を串刺し状に包接する直鎖状分子と、この直鎖状分子の両末端に配置され上記環状分子の脱離を防止する封鎖基を有し、上記直鎖状分子及び環状分子の少なくとも一方が疎水性を有する親油性ポリロタキサンから成るものとしたことを特徴としている。

10

**【0009】**

また、本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料は、本発明の塗料用材料、すなわち上記親油性ポリロタキサンを、望ましくは質量比で、塗膜形成成分に対して1～80%含有することを特徴とし、本発明の非露出面塗膜は、本発明の上記常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を固化して成ることを特徴とする。

**【発明の効果】****【0010】**

本発明によれば、上記特性を備えたポリロタキサンに親油性を付与し、溶剤可溶性に変性した親油性ポリロタキサンを塗料材料として用いるようにしたことから、このような材料を含む常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料から成る塗膜の耐傷付き性や耐チップング性を向上させることができる。

20

**【発明を実施するための最良の形態】****【0011】**

以下、本発明に用いる親油性ポリロタキサンや、このような親油性ポリロタキサンを材料に用いた本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料について、さらに詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り質量百分率を意味するものとする。

**【0012】**

上記したように、本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料は、溶剤に溶解する常温乾燥型に変性された親油性ポリロタキサンから成るものであり、本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料は、上記材料、すなわち親油性ポリロタキサンを含有するものである。

30

**【0013】**

図1は、ポリロタキサンの基本構造を概念的に示す模式図であって、当該ポリロタキサン1は、多数の環状分子2の開口部を直鎖状分子3が串刺し状に貫通すると共に、この直鎖状分子3の両末端に封鎖基4が結合して、環状分子2の直鎖状分子3からの脱離を防止する構造を備え、上記したように、外的応力が加わった場合に、上記環状分子2が直鎖状分子3に沿って自由に移動する(滑車効果)ことから、伸縮性や粘弾性に優れ、クラックや傷が生じ難いという優れた特性を備えている。

**【0014】**

本発明においては、上記環状分子2及び直鎖状分子3の一方又は両方が疎水性を有し、全体として親油性を示す親油性ポリロタキサン、代表的には、図に示すように環状分子2が水酸基を有し、これら環状分子の水酸基の全部又は一部が疎水性修飾基2aで修飾された親油性ポリロタキサンを使用するようにしており、当該ポリロタキサンは、有機溶剤に可溶なものとなり、溶剤系塗料の成分として配合することができるようになる。

40

なお、このような親油性ポリロタキサンから成る本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料と他のポリマーを混合すると、ファンデルワールス力などによる擬似架橋を生じ、両者が組成物ないしは化合物として挙動しているものと考えられる。この場合、少なくとも上記ポリロタキサンは、上述の滑車効果を発揮しているものと思われる。

**【0015】**

本発明において、疎水性を示す修飾基としては、例えば、アルキル基、ベンジル基(ベ

50

ンゼン環)及びベンゼン誘導体含有基、アシル基、シリル基、トリチル基、硝酸エステル基、トシル基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0016】

また、本発明に用いる親油性ポリロタキサンとしては、全体として親油性を示す限り、環状分子の水酸基が部分的に親水性修飾基によって修飾されていても差し支えはなく、このような親水性を示す修飾基として、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、りん酸エステル基、第1～第3アミノ基、第四級アンモニウム塩基、ヒドロキシアルキル基などを挙げることができる。

【0017】

上記親油性ポリロタキサンにおける環状分子としては、上述の如き直鎖状分子に包接されて滑車効果を奏するものである限り、特に限定されるものではなく、種々の環状物質を挙げることができる。

10

なお、環状分子としては水酸基を有するものが多い。

また、環状分子は実質的に環状であれば十分であって、「C」字状のように、必ずしも完全な閉環である必要はない。

【0018】

さらに、環状分子としては、反応基を有するものが好ましく、これによって上記した疎水性修飾基などとの結合が行い易くなる。

このような反応基としては、例えば水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、チオール基、アルデヒド基などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。なお、反応基としては、後述する封鎖基を形成する(ブロック化反応)際に、この封鎖基と反応しない基が好ましい。

20

【0019】

また、本発明に用いる上記親油性ポリロタキサンにおける上記環状分子の疎水性修飾基による修飾度については、環状分子の有する水酸基が修飾され得る最大数を1とするとき、0.02以上であることが好ましく、0.04以上であることがより好ましく、0.06以上であることがさらに好ましい。

すなわち、上記修飾度が0.02未満であると、有機溶剤への溶解性が十分なものとならず、不溶性ブツ(異物付着などに由来する突出物)が生成することがある。

【0020】

30

なお、環状分子の水酸基が修飾され得る最大数とは、修飾する前に環状分子が有していた全水酸基数を意味する。また、修飾度とは、換言すれば、修飾された水酸基数の全水酸基数に対する比のことである。

さらに、上記ポリロタキサンが複数の環状分子を有する場合、これら環状分子それぞれの水酸基の全部又は一部が疎水性修飾基によって修飾されている必要はない。言い換えると、ポリロタキサン全体として親油性を示す限り、疎水性修飾基によって修飾されていない水酸基を有する環状分子が部分的に存在したとしても何ら差し支えない。

【0021】

なお、ポリロタキサンの環状分子への疎水性修飾基の導入方法としては、例えば、上記環状分子としてシクロデキストリンを用いた場合には、該シクロデキストリンの水酸基をプロピレンオキシドを用いてヒドロキシプロピル化し、その後、カプロラク톤を添加し、2-エチルヘキサン酸スズを添加することが例示できる。

40

このときのカプロラク톤の添加量を変更することで修飾度を任意に制御できる。

【0022】

上記親油性ポリロタキサンにおいて、直鎖状分子に包接される環状分子の個数(包接量)については、直鎖状分子が環状分子を包接し得る最大包接量を1とするとき、0.06～0.61が好ましく、0.11～0.48がさらに好ましく、0.24～0.41がもっと好ましい。

すなわち、この比が0.06未満では滑車効果が不十分となって塗膜の伸び率が低下することがあり、0.61を超えると、環状分子が密に配置され過ぎて環状分子の可動性が

50

低下し、同様に塗膜の伸び率が不十分となって耐傷付き性や耐チップング性が低下することがある。

#### 【0023】

なお、環状分子の包接量は、例えば、DMF（ジメチルホルムアミド）に、BOP試薬（ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシ-トリス（ジメチルアミノ）ホスホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート）、HOBt（1-ヒドロキシベンゾトリアゾール）、アダマンタンアミン、ジイソプロピルエチルアミンをこの順番に溶解させた溶液に、ジメチルホルムアミドとジメチルスルホキシド（DMSO）の混合溶媒に、環状分子が直鎖状分子に串刺し状態となった包接錯体をあらかじめ分散させた分散液を添加することによってポリロタキサンを合成する際に、上記混合溶液の混合比率を変更することによって制御することができ、DMF/DMSO比を高くするほど環状分子の包接量を大きくすることができる。

10

#### 【0024】

上記環状分子の具体例としては、種々のシクロデキストリン類、例えば -シクロデキストリン（グルコース数：6個）、 -シクロデキストリン（グルコース数：7個）、 -シクロデキストリン（グルコース数：8個）、ジメチルシクロデキストリン、グルコシルシクロデキストリン及びこれらの誘導体又は変性体、並びにクラウンエーテル類、ベンゾクラウン類、ジベンゾクラウン類、ジシクロヘキサノクラウン類及びこれらの誘導体又は変性体を挙げることができる。

#### 【0025】

上述のシクロデキストリン等の環状分子は、その1種を単独、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

なお、上記した種々の環状分子の中では、特に -シクロデキストリン、 -シクロデキストリン、 -シクロデキストリンが良好であり、とりわけ、被包接性の観点からは -シクロデキストリンを使用することが好ましい。

#### 【0026】

一方、直鎖状分子は、実質的に直鎖であればよく、回転子である環状分子が回動可能で滑車効果を発揮できるように包接できる限り、分岐鎖を有していてもよい。

また、環状分子の大きさにも影響を受けるが、その長さについても、環状分子が滑車効果を発揮できる限り特に限定されない。

30

#### 【0027】

なお、直鎖状分子としては、その両末端に反応基を有するものが好ましく、これにより、上記封鎖基と容易に反応させることができるようになる。

かかる反応基としては、採用する封鎖基の種類などに応じて適宜変更することができるが、水酸基、アミノ基、カルボキシル基及びチオール基などを例示することができる。

#### 【0028】

このような直鎖状分子としては、特に限定されるものではなく、ポリアルキレン類、ポリカプロラクトンなどのポリエステル類、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル類、ポリアミド類、ポリアクリル類及びベンゼン環を有する直鎖状分子を挙げることができる。

40

具体的には、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

これら直鎖状分子のうち、特にポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンが良好であり、有機溶剤への溶解性の観点からはポリカプロラクトンを用いることが好ましい。

#### 【0029】

また、上記直鎖状分子の分子量としては、1,000~200,000とすることが望ましく、30,000~80,000が好ましく、さらには60,000~80,000の範囲であることが好ましい。

すなわち、直鎖状分子の分子量が1,000未満では、環状分子による滑車効果が十分

50

に得られなくなると塗膜の伸び率が低下し、耐傷付き性や耐チップング性が低下する一方、分子量が200,000を超えると、他の樹脂との相溶性が低下し、また、基材への密着性が低下することがある。

【0030】

次に、封鎖基は、上記のような直鎖状分子の両末端に配置されて、環状分子が直鎖状分子によって串刺し状に貫通された状態を保持できる基でさえあれば、どのような基であっても差し支えない。

このような基としては、「嵩高さ」を有する基又は「イオン性」を有する基などを挙げることができる。なお、ここで「基」とは、分子基及び高分子基を含む種々の基を意味する。

10

【0031】

「嵩高さ」を有する基としては、球形をなすものや、側壁状の基を例示することができる。

また、「イオン性」を有する基のイオン性と、環状分子の有するイオン性が相互に影響を及ぼし合い、例えば反発し合うことにより、環状分子が直鎖状分子に串刺しにされた状態を保持することができる。

【0032】

このような封鎖基の具体例としては、2,4-ジニトロフェニル基、3,5-ジニトロフェニル基などのジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類及びピレン類、並びにこれらの誘導体又は変性体を挙げる

20

【0033】

次に、本発明に用いる親油性ポリロタキサンの製造方法について説明する。

上述の如き、親油性ポリロタキサンは、例えば(1)環状分子と直鎖状分子とを混合し、環状分子の開口部を直鎖状分子で串刺し状に貫通して直鎖状分子に環状分子を包接させる工程と、(2)得られた擬ポリロタキサンの両末端(直鎖状分子の両末端)を封鎖基で封鎖して、環状分子が串刺し状態から脱離しないように調整する工程と、(3)得られたポリロタキサンの環状分子の水酸基を疎水性修飾基で修飾する工程、によって処理することにより得られる。

【0034】

なお、上記(1)工程において、環状分子が有する水酸基をあらかじめ疎水性修飾基で修飾したものをを用いることによって、親油性ポリロタキサンを得ることができ、その場合には、上記(3)工程を省略することができる。

30

【0035】

以上のような製造方法によって、上述の如く有機溶剤への溶解性に優れた親油性ポリロタキサンが得られる。

【0036】

本発明において、有機溶剤とは、特に限定されるものではないが、イソプロピルアルコールやブチルアルコールなどのアルコール類、酢酸エチルや酢酸ブチルなどのエステル類、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテルやジオキサンなどのエーテル類、トルエンやキシレンなどの炭化水素溶剤などを挙げることができ、該親油性ポリロタキサンは、これらの2種以上を混合した溶媒についても良好な溶解性を示す。

40

【0037】

なお、本発明においては、有機系溶剤に可溶である限りにおいて親油性ポリロタキサンが架橋しているものであってもよく、かかる親油性架橋ポリロタキサンを、非架橋の親油性ポリロタキサンの代わりに又はこれに混合して用いることができる。

このような親油性架橋ポリロタキサンとしては、比較的分子量のポリマー、代表的には分子量が数千程度のポリマーと架橋した親油性ポリロタキサンを挙げることができる。

【0038】

50

本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料は、本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料、すなわち上述した親油性ポリロタキサンを含有するものであって、このときの含有量としては、塗膜形成成分（固形分）に対する質量比で1～80%の範囲とすることができ、10～50%の範囲、さらに20～40%の範囲とすることがいっそう好ましい。

すなわち、親油性ポリロタキサンの塗膜形成成分に対する含有量が1%に満たない場合には、ポリロタキサンの滑車効果が十分に得られず、塗膜の伸び率が低下して所望の耐傷付き性や耐チップング性が得られなくなることがあり、80%を超えると、基材への密着性が低下する可能性がある。

#### 【0039】

本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料は、上記の親油性ポリロタキサンを既存の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料、例えばアクリル系油性ラッカーやセルロース系油性ラッカー、ウレタン系油性ラッカーなどに、望ましくは上記含有量となるように配合することによって得られる。

10

言い換えれば、本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面塗料用材料、すなわち上記親油性ポリロタキサンに、樹脂成分、添加剤、顔料、光輝剤及び溶媒から成る群より選ばれる1種以上を常法に基づいて配合し、混合することによって得ることができる。

#### 【0040】

ここで、上記樹脂成分としては、例えばウレタン樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂など、添加剤としては、例えば紫外線吸収剤、光安定化剤、表面調整剤、沸き防止剤などを挙げることができる。

20

また、顔料としては、アゾ系顔料、フタロシアン系顔料、ペリレン系顔料などの有機系着色顔料や、カーボンブラック、二酸化チタン、ベンガラなどの無機系着色顔料を用いることができる。

#### 【0041】

そして、光輝剤としては、アルミ顔料やマイカ顔料を挙げることができ、さらに溶媒としては、上記した有機溶剤、例えばトルエンや酢酸エチルを挙げることができる。

#### 【0042】

なお、上記した各種塗料原料に、親油性ポリロタキサンを混合するに際しては、親油性を付与した状態のポリロタキサンをそのまま配合しても良いが、当該親油性ポリロタキサンをあらかじめ有機溶剤などの溶媒に溶解させて希釈した状態で配合することが望ましい。

30

このようなポリロタキサン溶液は、塗料製造時に調製しても、塗料製造に先立って、調製しておいてもよい。

#### 【0043】

本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料としては、透明クリアー塗料や濁りクリアー塗料、艶消し塗料、上塗り塗料とすることができる。また、上塗り塗料としては、ベースコート用塗料又はエナメル塗料とすることができる。

なお、本発明の硬化型溶剤系非露出面用塗料を濁りクリアー塗料とするには、上記成分に加えて有機顔料や無機顔料、染料を添加すればよく、シリカや樹脂ビーズなどのマット剤を添加することによって艶消しクリアー塗料とすることができる。

#### 【0044】

40

本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料は、スプレーガンを始めとする各種の塗装装置によって、従来の塗料と同等の作業性の下に、鉄や鋼、アルミニウムなどの金属材料、樹脂材料、木質材料、石材やレンガ、ブロックなどの石質材料、皮革材料などから成る各種の被塗装物に塗装することができ、常温で乾燥・固化することによって、非露出面塗膜を形成することができる。このときの塗膜厚さとしては、特に限定されるものではないが、20～40 $\mu$ m程度となるように塗装することが望ましい。

#### 【0045】

本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料から成る非露出面塗膜の具体的な単層又は積層構造としては、被塗物の表面上に直接形成してもよいが、被塗物にベースコート用塗料を塗布し、さらにその上に本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を塗装したのち、常

50

温乾燥することも望ましく、これによって、ベースコート塗膜と非露出面塗膜から成る 2 層構造の塗膜が得られることになる。

図 2 は、このような単層構造の塗膜の一例を示す概略断面図であって、図に示す塗膜は、被塗物（例えば ABS 樹脂基材）10 の上に形成された非露出面塗膜 11 から構成されている。

#### 【0046】

また、被塗物に下塗り塗料を塗布して常温乾燥あるいは焼付け乾燥したのち、上記同様に、ベースコート用塗料及び本発明の常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を塗布して、常温乾燥するようになることもでき、これによって、被塗物表面に、下塗り塗膜とベースコート塗膜と非露出面塗膜から成る 3 層構造の塗膜が形成されることになる。

10

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。

#### 【0048】

##### （実施例 1）

##### 1. 修飾したポリロタキサンの合成

水酸基をヒドロキシプロピル基で修飾したヒドロキシプロピル化ポリロタキサン 500 mg に、モレキュラーシーブで乾燥させた  $\epsilon$ -カプロラクトン 10 mL を加え、室温で 30 分攪拌して浸透させた。その後、2-エチルヘキサン酸スズ 0.2 mL を加え、100

20

で 1 ~ 8 時間反応させた。

反応終了後、試料を 50 mL のトルエンに溶解させ、攪拌した 450 mL のヘキサン中に滴下して析出させ回収した。

#### 【0049】

##### 2. 常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料の調製

EASTMAN CHEMICAL 社製 CMCAB-641-0.5 を 20% になるように溶解させた樹脂溶液に顔料として 3% のカーボンブラック（ホルベイン工業（株）製 PG141）を分散させた塗料に、上記で得られた親油性ポリロタキサンをトルエンに 10% 溶解させた溶液を攪拌しながら添加し、直鎖状分子の分子量が 1,000、包接量が 0.35、疎水性修飾基による修飾度が 0.1 である親油性ポリロタキサンを塗膜形成成分に対して 20% 含有する常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料とした。

30

なお、上記樹脂溶液は、300 g のブチセロスルブ（エチレングリコールモノブチルエーテル）に 200 g の CMCAB を攪拌しながら添加した溶液に、水/アミン混合液（水 498.09 g / ジメチルアミノエタノール 1.91 g）を注ぎ込むことによって調製したものである。

#### 【0050】

##### 3. 塗膜の形成

三菱化学社製の ABS 樹脂（厚み 3 mm、70 mm × 150 mm）に、上記得られた常温乾燥型溶剤系非露出面用塗料を乾燥膜厚が 20  $\mu$ m となるように塗装し、80  $^{\circ}$ C で 30 分間焼付けして、本例の常温乾燥型溶剤系非露出面塗膜を得た。

40

#### 【0051】

##### （実施例 2 ~ 11、比較例 1 ~ 3）

表 1 に示す仕様とした以外は、実施例 1 と同様の操作を繰返して、塗膜を形成した。

#### 【0052】

##### （塗膜性能の評価）

上記各実施例及び比較例で得られた常温乾燥型溶剤系非露出面塗膜の耐傷付き性及び密着性について、以下のような基準に基づいて評価した。その結果を表 1 に併記する。

#### 【0053】

##### （1）耐傷付き性

磨耗試験機の摺動子にダストネル（摩擦布）を両面テープで貼り付け、0.22 g / c

50

m<sup>2</sup> の荷重下で50回往復させ、傷の有無を評価した。

：殆ど傷がない

：少し傷がある

x：目立つほど多くの傷がある

【0054】

(2) 密着性

100個の碁盤目を作製し、セロハンテープで剥離試験を実施した。剥離試験後に、塗膜として残存する碁盤目の数を評価した。

：100 / 100

：90 / 100 以上

x：90 / 100 未満

【0055】

【表 1】

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
直鎖状分子の分子量( $\times 10^3$ )	1	20	20	20	20	20	20	200	0.5	220	20	20	20	-
環状分子の包接量	0.35	0.06	0.35	0.35	0.35	0.35	0.61	0.35	0.35	0.35	0.35	0	0.35	-
修飾度	10	10	2	10	10	10	10	10	10	10	10	-	0	-
塗料への添加量(%)	20	20	20	1	20	80	20	20	20	20	90	20	20	0
耐傷付き性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×	-	×
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○	-	○

10

20

30

40

## 【0056】

表1の結果から明らかなように、本発明の好適な実施例1～8の常温乾燥型溶剤系非露出面塗膜は、上記ポリロタキサンが有する滑車効果に基づく耐傷付き性や耐チップング性の向上と共に、良好な密着性が確認された。

50

なお、実施例 9 ~ 11 については、直鎖状分子の分子量や親油性ポリロタキサンの含有量において好適範囲を外れる関係上、耐傷付きについてはやや劣る傾向も認められたが、比較例 1 ~ 3 と比べると優れているものと判断される。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図 1】本発明に用いるポリロタキサンの基本構造を概念的に示す模式図である。

【図 2】本発明の塗膜の一例を示す概略断面図である。

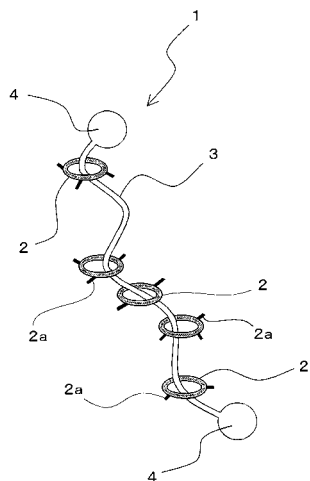
【符号の説明】

【0058】

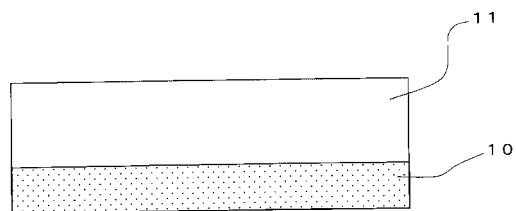
- 1      ポリロタキサン
- 2      環状分子
- 2 a   疎水性修飾基
- 3      直鎖状分子
- 4      封鎖基
- 10     ABS樹脂基材
- 11     非露出面塗膜

10

【図 1】



【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)  
**B 0 5 D 7/24 (2006.01)** B 0 5 D 7/24 3 0 1 V

(72)発明者 鈴木 達也  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 山中 雅彦  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 渡邊 健太郎  
 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Fターム(参考) 4D075 AE03 CB13 DB48 EA13 EA23  
 4J031 AA02 AA12 AA20 AA29 AA49 AA53 AA55 AA59 AB01 AB06  
 AC03 AC04 AC07 AC11 AC17 AE15 AF19  
 4J038 BA161 CG001 DD001 DD111 DF001 DH001 GA02 GA15 KA03 KA08  
 MA07 MA14 NA01 NA11 PB07