



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112703232 A

(43) 申请公布日 2021.04.23

(21) 申请号 201980060017.7

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

(22) 申请日 2019.09.27

有限责任公司 11258

(30) 优先权数据

代理人 朴今春

2018-185244 2018.09.28 JP

(51) Int.Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

B05D 7/24 (2006.01)

2021.03.12

B32B 27/30 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C09D 7/47 (2006.01)

PCT/JP2019/038236 2019.09.27

C09D 175/08 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/067459 JA 2020.04.02

(71) 申请人 大日本涂料株式会社

权利要求书1页 说明书10页

地址 日本大阪府

(72) 发明人 吉川弘二 桥本学 中谷了

(54) 发明名称

涂料组合物、涂膜的形成方法以及涂装体

(57) 摘要

本发明涉及一种涂料组合物、使用该涂料组合物的涂膜的形成方法以及涂装体。本发明的涂料组合物包含：丙烯酸多元醇(A)、数均分子量为1000以下且羟值大于100mgKOH/g的聚醚多元醇(B)以及多异氰酸酯化合物(C)。

1. 一种涂料组合物,其特征在于包含:

丙烯酸多元醇(A);以及

聚醚多元醇(B),其数均分子量为1000以下,且羟值大于100mgKOH/g;以及  
多异氰酸酯化合物(C)。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其特征在于,

其中,所述聚醚多元醇(B)是数均分子量为100~1000,且羟值为200~700mgKOH/g的聚  
醚多元醇(B)。

3. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其特征在于,

其中,所述丙烯酸多元醇(A)是羟值为50~200mgKOH/g的丙烯酸多元醇(A)。

4. 根据权利要求1所述的涂料组合物,其特征在于,

其中,所述丙烯酸多元醇(A)是羟值为50~200mgKOH/g的丙烯酸多元醇(A),所述聚醚  
多元醇(B)是数均分子量为100~1000、且羟值为200~700mgKOH/g的聚醚多元醇(B)。

5. 根据权利要求1~4中的任一项所述的涂料组合物,其特征在于,

其中,所述丙烯酸多元醇(A)与所述聚醚多元醇(B)的含量比为50/50~90/10(质量  
比)。

6. 根据权利要求1~4中的任一项所述的涂料组合物,其特征在于,

其中,所述涂料组合物进一步包含硅系表面调整剂(D)。

7. 根据权利要求1~4中的任一项所述的涂料组合物,其特征在于,

其中,所述丙烯酸多元醇(A)与所述聚醚多元醇(B)的含量比为50/50~90/10(质量  
比),并且进一步含有硅系表面调整剂(D)。

8. 一种涂膜的形成方法,其特征在于包含:

将权利要求1~7中任一项的所述涂料组合物涂装在被涂物上的工序;以及  
使涂装在所述被涂物上的所述涂料组合物固化以形成涂膜的工序。

9. 根据权利要求8所述的涂膜的形成方法,其特征在于,

其中,所述被涂物具有在其表面上形成的含有闪光颜料的闪光涂膜。

10. 根据权利要求8所述的涂膜的形成方法,其特征在于,

其中,所述被涂物是树脂基材或者是在其表面上形成有含有闪光颜料的闪光涂膜的树  
脂基材。

11. 一种涂装体,其特征在于,

所述涂装体具有通过使权利要求1~7中任一项的所述涂料组合物固化而形成的涂膜。

## 涂料组合物、涂膜的形成方法以及涂装体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂料组合物,特别是能够形成耐乳酸性以及耐油酸性优异的涂膜的涂料组合物,以及使用该涂料组合物的涂膜的形成方法和涂装体。

### 背景技术

[0002] 在汽车的内部装饰构件(如仪表板、中控台、仪表盘、车门装饰构件等)中,多采用诸如聚碳酸酯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂等的塑料材料。这些内部装饰构件除了具有诸如光洁性和光泽度等的优良的可设计性之外,因与人的手和皮肤接触,还需要具有耐指纹,汗液等(耐油酸性以及耐乳酸性)的能力。因此,期望能够形成具有耐乳酸性以及耐油酸性的涂膜的涂料组合物。

[0003] 在专利文献1中,作为能够在被涂物上形成附着性、耐汗性(耐油酸性以及耐乳酸性)以及加工性优异的多层涂膜的涂膜形成方法,公开了一种包括:在被涂物上涂装含有含羟基树脂和着色成分的着色基底涂料组合物而形成基底层涂膜的工序;然后涂装透明涂料组合物而形成透明涂膜的工序,该透明涂料组合含有重均分子量为3,000~20,000、羟值在100~200mgKOH/g的范围内的含羟基的丙烯酸树脂(A)、多异氰酸酯化合物(C)、固化催化剂(D)、以及以硅系表面调整剂(E-1)和丙烯酸系表面调整剂(E-2)为必须成分的表面调整剂(E),在特定的条件下固化时的固化涂膜的玻璃化转变温度为90℃以上,且该固化涂膜的交联点间分子量为900g/mol以下。在专利文献2中,作为即使通过一次涂装也能够获得对塑料原材料的附着性、耐污染性(耐油酸性以及耐乳酸性)和精饰性优异的涂膜的塑料用涂料组合物,公开了一种含有重均分子量为3,000~20,000、羟值在100~200mgKOH/g的范围内的含羟基的丙烯酸树脂(A)、多异氰酸酯化合物(B)、固化催化剂(C)、以及以硅系表面调整剂(D-1)和丙烯酸系表面调整剂(D-2)为必须成分的表面调整剂(D),在特定的条件下固化时的固化涂膜的玻璃化转变温度为100℃以上。且该固化涂膜的交联点间分子量为900g/mol以下。

[0004] 在专利文献3中,作为形成耐洗车损伤性、耐酸性、耐候性优异的涂膜的涂料组合物,公开了一种羟值为80~220mgKOH/g、玻璃化转变温度为-50℃以上且低于0℃、含有25~55质量%来自(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯的单元的含羟基的树脂(A)、羟值为80~220mgKOH/g、玻璃化转变温度为0~50℃的含羟基的树脂(B)、以及由多异氰酸酯化合物构成的交联剂(C)为必须成分的涂料组合物。

[0005] 然而,专利文献1-3中公开的涂料组合物并不总是具有充分的耐乳酸性,并且当涂装在金属感涂膜等的含有闪光颜料的闪光涂膜的表面上的情况时,当指纹,汗液等长时间接触时,闪光涂膜的变色趋于明显。

[0006] 现有技术

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特许公开2015-66543号公报;

[0009] 专利文献2:日本特许公开2014-19714号公报;

[0010] 专利文献3:日本特许公开2009-46642号公报。

## 发明内容

[0011] 发明要解决的技术问题

[0012] 本发明的目的在于提供一种涂料组合物,该涂料组合物与被涂物具有附着性,而无粘腻感(发粘),而且能够形成耐油酸性优异、耐乳酸性也优异的涂膜,即使涂装在金属感涂膜等的含有闪光颜料的闪光涂膜的表面上的情况时,也能够长时间抑制其变色。另外,本发明的目的还在于提供一种使用该涂料组合物的涂膜的形成方法以及涂装体。

[0013] 解决技术问题的技术手段

[0014] 本发明涉及以下的实施方式。

[0015] (1) 本发明的一个实施方式为一种涂料组合物,其包含:丙烯酸多元醇(A);以及聚醚多元醇(B),其数均分子量为1000以下,且羟值大于100mgKOH/g;以及多异氰酸酯化合物(C)。

[0016] (2) 如上述(1)的实施方式中所述的涂料组合物,其中,上述聚醚多元醇(B)是数均分子量为100~1000,且羟值为200~700mgKOH/g的聚醚多元醇(B)。

[0017] (3) 如上述(1)或者(2)的实施方式中所述的涂料组合物,其中,上述丙烯酸多元醇(A)是羟值为50~200mgKOH/g的丙烯酸多元醇(A)。

[0018] (4) 如上述(1)-(3)的任意一个实施方式中所述的涂料组合物,其中,上述丙烯酸多元醇(A)与上述聚醚多元醇(B)的含量比为50/50~90/10(质量比)。

[0019] (5) 如上述(1)-(4)的任意一个实施方式中所述的涂料组合物,其中,上述的涂料组合物进一步包含硅系表面调整剂(D)。

[0020] (6) 本发明的另一种实施方式是一种涂膜的形成方法,其包括将上述(1)-(5)的任意一个实施方式中所述的涂料组合物涂装被涂物的工序;以及使涂装在上述被涂物上的涂料组合物固化以形成涂膜的工序。

[0021] (7) 如上述(6)的实施方式中所述的涂膜的形成方法,其中,上述被涂物具有在其表面上形成的含有闪光颜料的闪光涂膜。

[0022] (8) 如上述(6)或者(7)的任意一个实施方式中所述的涂膜的形成方法,其中,上述被涂物是树脂基材或者是在其表面上形成有含有闪光颜料的闪光涂膜的树脂基材。

[0023] (9) 本发明的另一种实施方式是一种涂装体,其具有通过使上述(1)-(5)的任意一个实施方式中所述的涂料组合物固化而形成的涂膜。

[0024] 发明效果

[0025] 根据本发明,能够提供一种涂料组合物,该涂料组合物与被涂物具有附着性,而无粘腻感(发粘),而且能够形成耐油酸性优异、耐乳酸性也优异的涂膜,即使涂装在金属感涂膜等的含有闪光颜料的闪光涂膜的表面上的情况时,也能够长时间抑制其变色。另外,本发明还能够提供一种使用该涂料组合物的涂膜的形成方法以及涂装体。

[0026] 本发明的涂料组合物除了包含丙烯酸多元醇(A)和多异氰酸酯化合物(C)之外,还包含数均分子量为1000以下,并且羟值大于100mgKOH/g的聚醚多元醇(B)。通过添加这样的数均分子量相对较低且羟值较高的聚醚多元醇(B),由丙烯酸多元醇(A)和多异氰酸酯化合物(C)得到的涂膜(固化膜)具有优异的特性,也就是说,在保持与被涂物的附着性、粘腻感

以及耐油酸性的同时,提高了所获得的涂膜的交联密度,抑制了乳酸向涂膜的渗透,从而能够提高耐乳酸性。结果,通过使用本发明的涂料组合物,能够形成与被涂物具有附着性、而无粘腻感,并且具有优异的耐油酸性和优异的耐乳酸性的涂膜。

[0027] 由本发明的涂料组合物所获得的涂膜(固化膜)不仅具有优异的耐油酸性,而且还具有优异的耐乳酸性,并且具有优异的耐指纹,汗液等的性能,因此,即使涂装在金属感涂膜等的含有闪光颜料的闪光涂膜的表面上的情况时,也能够长时间抑制其变色。

### 具体实施方式

[0028] 本发明的涂料组合物是一种包含丙烯酸多元醇(A)、数均分子量为1000以下,并且羟值大于100mgKOH/g的聚醚多元醇(B)和多异氰酸酯化合物(C)的涂料组合物。

[0029] 此外,本发明中的“羟值”是用乙酸酐将1g样品中的羟基完全乙酰化后,中和其所需的氢氧化钾的mg数。另外,本发明中的“数均分子量”是通过GPC法(凝胶渗透色谱)测得的以标准聚苯乙烯换算的数均分子量。

[0030] 本发明中使用的丙烯酸多元醇(A)没有特别限制,但通常羟值优选为50~200mgKOH/g,更优选为75~150mgKOH/g。当丙烯酸多元醇(A)的羟值在该范围内时,可以获得具有更优异特性的涂膜。

[0031] 另外,丙烯酸多元醇(A)没有特别的限制,但从获得的涂膜的特性的观点出发,通常优选数均分子量为1500~15000。

[0032] 丙烯酸多元醇(A)是含有羟基的(甲基)丙烯酸系聚合物(丙烯酸系聚合物或甲基丙烯酸系聚合物),例如可以列举由一种以上的含有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体与一种以上的不含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的共聚物。根据需要,也可以是使其他可聚合的不饱和单体共聚的产物。此外,这里的(甲基)丙烯酸酯的意思是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0033] 作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,并没有特别限制,例如可以列举:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟丁酯等的(甲基)丙烯酸和二元醇的单酯化物、或者分子末端为羟基的具有聚氧乙烯链的(甲基)丙烯酸酯等。

[0034] 作为不含羟基的(甲基)丙烯酸酯单体,没有特别限制,例如可以列举:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十三烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸环十二烷基酯等的(甲基)丙烯酸烷基或环烷基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0035] 作为可以共聚的其他可聚合的不饱和单体没有特别限制,例如可以列举诸如苯乙烯、*a*-甲基苯乙烯和乙烯基甲苯等的含有乙烯基的芳族化合物,或者诸如乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸等的含有乙烯基的化合物。

[0036] 作为丙烯酸多元醇(A),可以使用市售的丙烯酸多元醇(A)。作为市售产品,例如可以列举:DIC株式会社的Acrylic (注册商标)系列、株式会社日本催化剂公司的Acryset (注册商标)系列等。

[0037] 丙烯酸多元醇(A)可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0038] 本发明中使用的聚醚多元醇(B)的数均分子量为1000以下,并且羟值大于100mgKOH/g。

[0039] 聚醚多元醇(B)的数均分子量为1000以下,优选为800以下,更优选为700以下。当聚醚多元醇(B)的数均分子量为1000以下,优选为800以下时,聚醚多元醇(B)与丙烯酸多元醇(A)的相溶性良好,可以获得特性优异的涂膜。聚醚多元醇(B)的数均分子量的下限值没有特别限制,但通常优选为100以上。

[0040] 聚醚多元醇(B)的羟值大于100mgKOH/g,优选为200mgKOH/g以上,更优选为230mgKOH/g以上。在一些实施方式中,聚醚多元醇(B)的羟值优选为250mgKOH/g以上,特别优选为300mgKOH/g以上。当聚醚多元醇(B)的羟值大于100mgKOH/g,优选为200mgKOH/g以上,更优选为230mgKOH/g以上时,可以充分提高所得涂膜的交联密度,并且可以获得优异的耐乳酸性的涂膜。聚醚多元醇(B)的羟值的上限值没有特别限制,但通常优选为700mgKOH/g以下。

[0041] 作为聚醚多元醇(B),没有特别限制,例如可以列举在丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇、乙二胺等的脂肪族二胺、芳香族二胺、山梨糖醇、蔗糖(蔗糖)等的多官能醇或者胺中的一种以上加成聚合一种以上的环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃等的环氧烷烃而获得的聚合物等。

[0042] 作为聚醚多元醇(B),可以使用市售的聚醚多元醇(B)。作为市售产品,例如可以列举:三洋化成工业株式会社生产的Sannix PP200、PP400、PP600、PP950、PP1000、GP250、GP400、GP600、GP700、GP1000、TP400、AP470、EP900、SP750等。

[0043] 聚醚多元醇(B)可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0044] 在本发明的涂料组合物中,丙烯酸多元醇(A)和聚醚多元醇(B)的含量比不受特别限制,而是取决于所使用的丙烯酸多元醇(A)和聚醚多元醇(B)的种类,但通常优选为50/50~90/10(质量比),更优选为60/40~88/12(质量比)。当聚醚多元醇(B)相对于丙烯酸多元醇(A)和聚醚多元醇(B)的总量的比例小于10质量%时,则可能无法充分获得提高耐乳酸性的效果。当聚醚多元醇(B)相对于丙烯酸多元醇(A)和聚醚多元醇(B)的总量的比例超过50质量%时,则所获得的涂膜的粘腻感、外观等会变差。

[0045] 在不损害本发明的效果的范围内,本发明的涂料组合物除上述物质以外,进一步可以包含与多异氰酸酯化合物(C)的异氰酸酯基反应以形成氨基甲酸酯键的诸如聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等的含羟基化合物。相对于含有丙烯酸多元醇(A)和聚醚多元醇(B)的含羟基化合物的总量,其含量通常优选为15质量%以下。

[0046] 本发明中使用的多异氰酸酯化合物(C)是1个分子中具有2个以上异氰酸酯基的化合物,没有特别限制,例如可以列举:三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1,2-亚丙基二异氰酸酯、1,2-丁烯二异氰酸酯、2,3-丁烯二异氰酸酯、1,3-丁烯二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸根合甲基己酸酯等的脂肪族二异氰酸酯;1,3-环戊烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、3-异氰酸根合甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯、4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)、2,4-环己烷二异氰酸甲酯、2,6-环己烷二异氰酸甲酯、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷等的脂环族二异氰酸酯;间苯

二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-甲苯胺二异氰酸酯、二乙胺二异氰酸酯、4,4'-二苯醚二异氰酸酯等的芳香族二异氰酸酯；1,3-或1,4-二甲苯二异氰酸酯、 $\omega$ , $\omega'$ -二异氰酸酯-1,4-二乙基苯、1,3-或1,4-双( $\alpha,\alpha$ -二甲基异氰酸根合甲基)苯等的芳香脂肪族二异氰酸酯；三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯、1,3,5-三异氰酸酯苯；2,4,6-三异氰酸酯甲苯等的三异氰酸酯；4,4'-二苯基二甲基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯等的四异氰酸酯；甲苯二异氰酸酯的二聚体或三聚体等聚合的多异氰酸酯以及多苯基多亚甲基多异氰酸酯等。其中，从所获得的涂膜的特性的观点出发，特别是从涂膜不易变黄的观点出发，特别优选脂肪族二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯。

[0047] 作为多异氰酸酯化合物(C)，可以使用市售的多异氰酸酯化合物。作为市售产品，例如可以列举：DIC株式会社的Burnock(注册商标)系列、旭化成化学株式会社的Duramate(注册商标)系列、Sumika Cobestro Urethane Co.,Ltd.的Sumidur(注册商标)系列等。

[0048] 多异氰酸酯化合物(C)可以单独使用一种，也可以组合两种以上使用。

[0049] 在本发明的涂料组合物中，尽管多异氰酸酯化合物(C)的含量并没有特别限制，但通常多异氰酸酯化合物(C)中的异氰酸酯基的量相对于含有丙烯酸多元醇(A)以及聚醚多元醇(B)的含羟基化合物中羟基的量的摩尔比(NCO摩尔%/OH摩尔%)优选为0.8~1.5，更优选为0.9~1.3。当多异氰酸酯化合物(C)的含量在该范围内时，由于未反应的羟基和异氰酸酯基减少，从而可以获得具有更优异特性的涂膜。

[0050] 本发明的涂料组合物进一步优选包含硅系表面调整剂(D)。通过添加硅系表面调整剂(D)，可以减小乳酸在涂膜表面的接触角，进一步抑制乳酸向涂膜的渗透，可以进一步提高耐乳酸性。

[0051] 作为本发明中使用的硅系表面调整剂(D)，没有特别限制，例如可以列举：二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、甲基烷基聚硅氧烷等的有机聚硅氧烷，以及将有机聚硅氧烷改性的改性聚硅氧烷，例如，聚醚改性二甲基聚硅氧烷等的聚醚改性聚硅氧烷、聚酯改性二甲基聚硅氧烷、聚酯改性甲基烷基聚硅氧烷等的聚酯改性聚硅氧烷、芳烷基改性甲基烷基聚硅氧烷等的芳烷基改性聚硅氧烷等。还可以列举：聚醚改性的含有(甲基)丙烯酰基的二甲基聚硅氧烷，聚酯改性的含有(甲基)丙烯酰基的二甲基聚硅氧烷等。

[0052] 作为硅系表面调整剂(D)，可以使用市售的硅系表面调整剂。作为市售的产品，例如可以列举：东丽道康宁株式会社制造的DC11PA、ST80PA、DC3074、DC3037、SR2402；信越化学工业株式会社制造的KP-321、KP-324、KP-327、KR-9218、X-40-9220；东芝有机硅株式会社制造的TSR165、XR-31B1763；Big Chemie Japan Co.,Ltd.制造的BYK-341、BYK-344、BYK-306、BYK-307、BYK-325、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-300、BYK-302、BYK-330、BYK-333、BYK-335、BYK-370、BYK-SILCLEAN3700；楠本化成株式会社制造的DISPARLON1711、1751N、1761、LS-001、LS-050；共荣社化学化学株式会社制造的Polyflow-KL-400HF, KL-401, KL-402, KL-403, KL-404等。

[0053] 从相溶性和所获得的涂膜的特性的观点出发，硅系表面调整剂(D)的重均分子量通常优选为1,000~120,000，更优选为8,000~15,000。

[0054] 硅系表面调整剂(D)可以单独使用一种，也可以组合两种以上使用。

[0055] 在本发明的涂料组合物中，尽管硅系表面调整剂(D)的含量并没有特别限制，但是

通常相对于100质量份的含有丙烯酸多元醇(A)以及聚醚多元醇(B)的含羟基化合物,优选为0.01~10质量份,更优选为0.05~5质量份。

[0056] 在本发明的涂料组合物中,除了硅系表面调整剂(D),或者代替硅系表面调整剂(D)之外,还可以包含其它的表面调整剂,例如丙烯酸系表面调整剂、硅改性丙烯酸系表面调整剂、氟系表面调整剂、乙烯基系表面调整剂等。

[0057] 从涂装加工性的观点出发,本发明的涂料组合物通常优选含有溶剂,并且优选为有机溶剂型涂料组合物。

[0058] 作为本发明中使用的溶剂没有特别限制,并且可以从涂料领域中通常使用的溶剂中适当地选择和使用。优选所使用的溶剂能够溶解涂料组合物中的树脂或者与涂料组合物中的树脂相溶。作为溶剂,例如可以列举:甲苯和二甲苯等的芳香烃类,乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸-2-乙基己酯、乙酸-3-甲氧基丁酯和乙酸环己酯等的酯类,甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮和异佛尔酮等的酮类,乙酸丙二醇单甲醚、乙酸二丙二醇单甲醚、乙酸乙二醇单乙醚、乙酸二甘醇单乙醚等的乙二醇醚类、醚类、醇类、乙二醇类、乙酸酯类、矿物精类等。

[0059] 溶剂可以单独使用一种,也可以组合两种以上使用。

[0060] 本发明的涂料组合物中溶剂的含量,换句话说,涂料组合物中的固形成分的含量没有特别限制,可以适当选择,从涂装加工性的观点出发,可以适当地选择以便获得适当的粘度。

[0061] 本发明的涂料组合物可以根据需要含有其他涂料组合物中通常使用的各种添加剂,例如固化促进剂(例如锡系固化促进剂、胺系固化促进剂、铅系固化促进剂等)、抗氧化剂(例如酚系抗氧化剂、受阻酚系抗氧化剂等)、光稳定剂(例如受阻胺系光稳定剂、苯甲酸酯系光稳定剂等)、紫外线吸收剂(例如苯并三唑系紫外线吸收剂、三嗪系紫外线吸收剂、二苯甲酮系紫外线吸收剂等)、着色剂(颜料、染料等)、增滑剂等。

[0062] 本发明的涂料组合物可以通过混合各成分而进行制备,可以是单组分涂料组合物,也可以是在涂装时将主剂“丙烯酸多元醇(A)、聚醚多元醇(B)、溶剂等”和固化剂“多异氰酸酯化合物(C)”混合的双组分涂料组合物。

[0063] 本发明的涂料组合物例如可以通过将其涂装在被涂物上并固化从而形成涂膜。本发明的涂装体具有通过使本发明的涂料组合物固化而形成的涂膜。

[0064] 涂料组合物的涂装(涂布)没有特别限制,可以通过公知的方法进行,例如通过喷涂(空气喷涂涂装,无空气喷涂涂装),浸渍涂装,辊涂机涂装等进行。

[0065] 涂料组合物的固化条件没有特别限制,可以根据涂料组合物中所含有的组分而适当地选择。例如,可以通过将涂装在被涂物上的涂料组合物在50~150℃的温度下保持5~90分钟,并进行烘烤,从而进行固化。

[0066] 在涂装本发明的涂料组合物之后,在加热和固化之前,如果需要,可以通过使涂料组合物静置预定时间或进行预热等来干燥涂装在被涂物上的涂料组合物。

[0067] 涂装本发明的涂料组合物的被涂物,其材质没有特别限制,例如可以列举:铁、铝、铜、黄铜、不锈钢、锡或镀锌钢等的金属或合金,聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈-苯乙烯(AS)树脂、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯(ASA)树脂、丙烯酸树脂、聚酰胺树脂、偏二氯乙烯树

脂、聚苯醚树脂、聚甲醛树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等的树脂(塑料)等。在一些实施方式中,被涂物优选为树脂基材。

[0068] 被涂物的形状也没有特别限制,例如可以列举:薄膜状、板状等。另外,其可以是以二维或三维加工的形状(成型体),而不限于平面形状。

[0069] 另外,根据需要,涂装本发明的涂料组合物的被涂物可以是在基材上涂装底层涂料组合物以在表面上形成底层涂膜的被涂物。

[0070] 如上所述,由于由本发明的涂料组合物所形成的涂膜不仅具有优异的耐油酸性,而且具有优异的耐乳酸性,并且具有优异的耐指纹,汗液等的性能,因此,特别适用于在表面形成有金属感涂膜等的含有闪光颜料的闪光涂膜的被涂物上,例如其能够适用于表面形成有含有闪光颜料的闪光涂膜的树脂基材上。

[0071] 此外,闪光涂膜或者其它底层涂膜也可以根据公知的方法形成。

[0072] 由发明的涂料组合物所形成的涂膜(固化膜)的膜厚没有特别限制,可以根据用途等适当地选择。本发明的涂膜(固化膜)的膜厚例如优选为1~100μm,更优选为10~50μm。

### [0073] 实施例

[0074] 下面,将通过实施例对本发明进行更详细的说明。此外,本发明不限于这些实施例。

[0075] 在实施例和比较例中,通过以下方法进行测定/评价。

[0076] <粘腻感(发粘)的评价>

[0077] 用手触摸涂膜以确认其粘腻感(发粘),并按以下标准进行了评价。

[0078] ○:完全没有粘腻感(发粘)。

[0079] △:涂膜干燥后马上有粘腻感(发粘),但2小时后粘腻感(发粘)消失。

[0080] ×:涂膜干燥后马上有粘腻感(发粘),并且在12小时后还有粘腻感(发粘)。

[0081] <相对于被涂物的附着性的评价>

[0082] 用Elcometer株式会社制的附着性测试仪测量了涂膜对被涂物的附着力。此外,根据JIS-K5600-5-6:1999“附着性(横切法)”,在涂膜上以2mm的间隔形成格子状切口,并通过胶带剥离试验进行了附着性的评价。各判定标准设定如下。

[0083] ○:分类0(评价后的涂膜剥离率为0%)

[0084] △:第1类(评价后的涂膜剥离率大于0%,且在5%以下)

[0085] ×:第2-5类(评价后的涂膜剥离率超过5%)

[0086] <耐乳酸性的评价>

[0087] 形成涂膜72小时后,在涂膜上滴加10质量%的乳酸水溶液0.2ml,在80℃下放置24小时。然后,目视观察涂膜的外观,并按以下标准进行评价。

[0088] ○:涂膜不溶胀。(良好)

[0089] ×:观察到涂膜的溶胀。(不良)

[0090] <耐油酸性的评价>

[0091] 形成涂膜72小时后,在涂膜上滴加10质量%的油酸水溶液0.2ml,在80℃下放置24小时。然后,目视观察涂膜的外观,并按以下标准进行评价。

[0092] ○:涂膜不溶胀。(良好)

[0093] ×:观察到涂膜的溶胀。(不良)

[0094] <实施例1>

[0095] (底层涂料组合物的制备)

[0096] 将丙烯酸多元醇溶液(DIC株式会社制WNL-200、固形成分浓度50质量%、树脂固形成分的羟值:40mgKOH/g、Tg:60℃)30质量份、乙酸丁酸纤维素溶液(EASTMAN制CAB381-20的乙酸丁酯溶液;固形成分浓度10质量%)40质量份、铝颜料分散液(东洋铝株式会社制铝浆BP-Z485、固形成分浓度50质量%)4质量份、高级脂肪酸酰胺分散剂(共荣社化学株式会社制FlowNon HR-4AF、固形成分浓度20质量%)2质量份、以及乙酸丁酯(溶剂)24质量份均匀混合,从而制备了底层涂料组合物。

[0097] (表层涂料组合物1的制备)

[0098] 将丙烯酸多元醇溶液(DIC株式会社制Acrydic-AU-7002、固形成分浓度55质量%、树脂固形成分的羟值:110~120mgKOH/g)74质量份、聚醚多元醇(三洋化成工业株式会社制Sannix TP400、树脂固形成分的羟值:395mgKOH/g、数均分子量:400)10质量份、硅系表面调整剂(Big Chemie Japan Co., Ltd.制BYK331)1质量份、受阻胺系光稳定剂(BASF制TINUVIN123(TN123))1质量份、三嗪系紫外线吸收剂(BASF制造,TINUVIN400(TN400))1质量份、铅系固化促进剂(大阪新药株式会社制TOS-TK-1的乙酸丁酯溶液(0.1质量%的活性成分))2质量份,以及乙酸丁酯(溶剂)11质量份均匀混合,从而制备了涂料组合物的主剂。

[0099] 向制备的主剂中加入作为固化剂的多异氰酸化合物(旭化成化学株式会社制MFA-75B(有效成分75质量%,NCO13.7质量%))51.3质量份并混合均匀,从而制备了表层涂料组合物1。多异氰酸化合物中异氰酸酯基的量相对于丙烯酸多元醇和聚醚多元醇中羟基含量的摩尔比(NCO摩尔%/OH摩尔%)为1.1。

[0100] (涂膜的形成)

[0101] 使用空气喷涂将制备的底层涂料组合物涂装在ABS基材上,使得干燥膜厚度约为10~15μm,并在80℃下干燥30分钟以形成底层涂膜。该底层涂膜是含有闪光颜料(铝颜料)的闪光涂膜。

[0102] 接着,使用空气喷涂将制备的表层涂料组合物1涂装在形成于基材上的底层涂膜上,使得干燥膜厚度约为30μm,并在常温下放置10分钟后,在80℃下干燥30分钟以形成涂膜。

[0103] 然后,通过前述的方法,对所形成的涂膜的粘腻感,相对于被涂物的附着性,耐乳酸性以及耐油酸性进行了评价。其结果如表1所示。

[0104] <实施例2-15,比较例1>

[0105] 如表1和表2所示,除了改变原料以及它们的配份数之外,其它以与制备实施例1的表层涂料组合物1相同的方式制备了表层涂料组合物2~16。此外,表1、表2中的数值为质量份。然后,使用制备的表层涂料组合物2~16代替表层涂料组合物1,以与实施例1相同的方式形成涂膜。

[0106] 然后,通过前述的方法,对所形成的涂膜的粘腻感,相对于被涂物的附着性,耐乳酸性以及耐油酸性进行了评价。其结果如表1、2所示。

[0107] 表层涂料组合物的原料如下所示。

[0108] 丙烯酸多元醇(组分A)

[0109] Acrydic AU-7002(由DIC株式会社制,固形分为55质量%,固形成分(丙烯酸多

元醇)的羟值:110~120mgKOH/g) (表中简称AU-7002)

[0110] Acrydic VU-191(由DIC株式会社制,固形成分为55质量%,固形成分(丙烯酸多元醇)的羟值:60mgKOH/g) (表中简称VU-191)

[0111] Acrydic A859-B(由DIC株式会社制,固形成分为75质量%,固形成分(丙烯酸多元醇)的羟值:137mgKOH/g) (表中简称A859-B)

[0112] 聚醚多元醇(B组分)

[0113] Sannix TP400(由三洋化成工业株式会社制,树脂成分为100质量%,树脂成分(聚醚多元醇)的数均分子量:400,树脂成分(聚醚多元醇)的羟值:395mgKOH/g) (表中简称TP400)

[0114] Sannix GP250(由三洋化成工业株式会社制,树脂成分为100质量%,树脂成分(聚醚多元醇)的数均分子量:250,树脂成分(聚醚多元醇)的羟值:670mgKOH/g) (表中简称GP250)

[0115] Sannix GP700(由三洋化成工业株式会社制,树脂成分为100质量%,树脂成分(聚醚多元醇)的数均分子量:700,树脂成分(聚醚多元醇)的羟值:240mgKOH/g) (表中简称GP700)

[0116] Sannix PP400(由三洋化成工业株式会社制,树脂成分为100质量%,树脂成分(聚醚多元醇)的数均分子量:400,树脂成分(聚醚多元醇)的羟值:280mgKOH/g) (表中简称PP400)

[0117] 多异氰酸酯化合物(组分C)

[0118] Duranate MFA-75B(由旭化成化学株式会社制,异氰脲酸酯改性六亚甲基二异氰酸酯,NCO浓度13.7质量%,非挥发成分75质量%) (表中简称:MFA-75B)

[0119] 其它添加剂

[0120] BYK331(由毕克化学公司制的硅系表面调整剂)

[0121] TINUVIN123(由BASF公司制的受阻胺光稳定剂) (表中简称TN123)

[0122] TINUVIN400(由BASF公司制的羟基苯基三嗪(HPT)系紫外线吸收剂) (表中简称TN400)

[0123] 铅系固化促进剂(固化剂、由大阪新药株式会社制的TOS-TK-1的乙酸丁酯溶液(有效成分0.1质量%))

[0124] [表1]

	表层涂料No.	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	实施例5	实施例6	实施例7
主剂	AU-7002 (丙烯酸多元醇溶液A)	74.0	60.9	52.0	43.8	86.6	68.6	59.6	61.4
	VU-191 (丙烯酸多元醇溶液B)								
	A859-B (丙烯酸多元醇溶液C)								
	TP400 (聚醚多元醇A; 3官能团)	10.0	15.3	20.3	25.7	0.0			
	GP250 (聚醚多元醇B; 3官能团)						6.4		
	GP700 (聚醚多元醇C; 3官能团)							15.4	
	PP400 (聚醚多元醇D; 2官能团)								13.6
	BYK331 (硅系表面调整剂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TN123 (受阻胺系光稳定剂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	TN400 (羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	铅系固化促进剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	乙酸丁酯(溶剂)	11.0	18.8	22.7	25.5	8.4	20.0	20.0	20.0
固化剂	MFA-75B (异氰酸酯固化剂)	51.3	59.0	67.6	77.3	32.3	51.3	44.4	52.5
	丙烯酸多元醇:聚醚多元醇(质量比)	80:20	69:31	58:42	48:52	100:0	86:24	68:32	71:29
	NCO/OH (摩尔比)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
评价结果	粘腻感	○	○	△	△	○	○	○	○
	相对于被涂物的附着力	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐乳酸性	○	○	○	○	×	○	○	○
	耐油酸性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0126] [表2]

	表层涂料No.	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
主剂	AU-7002 (丙烯酸多元醇溶液A)	9	10	11	12	13	14	15		
	VU-191 (丙烯酸多元醇溶液B)	62.7	48.4	51.0					56.2	
	A859-B (丙烯酸多元醇溶液C)				65.0	52.5	54.9			59.5
	TP400 (聚醚多元醇；3官能团)								18.8	15.5
	GP250 (聚醚多元醇；3官能团)	12.3			10.0					
	GP700 (聚醚多元醇C；3官能团)		26.6			22.5				
	PP400 (聚醚多元醇D；2官能团)			24.0			20.1			
	BYK331 (硅系表面调整剂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	TN123 (受阻胺系光稳定剂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	TN400 (羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
[0127]	铅系固化促进剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	乙酸丁酯(溶剂)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
固化剂	MFA-75B (异氰酸酯固化剂)	62.0	48.0	50.5	80.5	65.0	67.8	55.8	73.6	
	丙烯酸多元醇：聚醚多元醇(质量比)	74:26	50:50	54:46	83:17	64:36	67:33	62:38	74:26	
评价结果	NCO/OH (摩尔比)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	粘腻感	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	相对于被涂物的附着力	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐乳酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐油酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0128] 如表1和表2所示,通过添加具有低数均分子量和高羟值的聚醚多元醇,可以提高由丙烯酸多元醇和多异氰酸酯化合物获得的涂膜的优异的特性,也就是说在保持与被涂物的附着性、粘腻感和耐油酸性的同时,还能够提高耐乳酸性。

[0129] 产业上的可利用性

[0130] 根据本发明,能够提供一种涂料组合物,该涂料组合物与被涂物具有附着性,而无粘腻感(发粘),而且能够形成耐油酸性优异、耐乳酸性也优异的涂膜。本发明的涂料组合物不仅能够形成耐油酸性优异的涂膜,而且能够形成耐乳酸性优异的涂膜,并且即使涂装在金属感涂膜等的含有闪光颜料的闪光涂膜的表面上的情况时,也能够长时间抑制其变色。本发明的涂料组合物适合用于与人的手和皮肤接触的构件,例如汽车的内部装饰构件、便携式电话和音响设备等的电气产品的外部装饰构件等。