

(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2005-296697
(P2005-296697A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.C1.⁷

F 1

テーマコード(参考)

B05D 7/24
// C09D 5/00
C09D 5/02
C09D 7/12
C09D 175/04

B05D 7/24
 B05D 7/24
 C09D 5/00
 C09D 5/02
 C09D 7/12

302Y
 302T
 D
 5/02
 7/12

4D075
 4J038

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2004-111921 (P2004-111921)

(22) 出願日

平成16年4月6日 (2004.4.6.)

(71) 出願人 000104135

カシュー株式会社

埼玉県さいたま市北区吉野町1丁目407
番地1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000157083

関東自動車工業株式会社
神奈川県横須賀市田浦港町無番地

(74) 代理人 100092314

弁理士 岡▲崎▼ 秀雄

(72) 発明者 阿久津 幹夫

埼玉県大宮市吉野町1丁目407番地1
カシュー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】好触感塗装体

(57) 【要約】

【課題】 どのような種類や形状の基材にもしっとり感、さらさら感等の好触感と良好な弾性感等を安定的かつ確実に発現した塗装体を提供する。

【解決手段】 基材上に下塗りシリコーンゲル弾性層と上塗り弾性層とを形成した、表面平均摩擦係数の平均偏差 0.0025 ~ 0.0100 の好触感塗装体である。上塗り弾性層は、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートと充填剤とを塗布、反応させて形成される上塗りポリウレタン弾性層、又は、シリコーンエマルジョンと充填剤とを塗布、反応させて形成される上塗りシリコーン弾性層が好ましい。下塗りシリコーンゲル弾性層は、ビニル基含有オルガノポリシロキサンとハイドロジェンポリシロキサンとを塗布、反応させて形成される下塗りシリコーンゲル弾性層が好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなること、を特徴とする表面平均摩擦係数の平均偏差 0.0025 ~ 0.0100 の好触感塗装体。

【請求項 2】

基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなる、表面平均摩擦係数の平均偏差 0.0025 ~ 0.0100 の好触感塗装体であって、

前記上塗り弹性層が、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートと充填剤とを含有する上塗り用 2 液型軟質ポリウレタン塗料組成物を塗布、反応させて形成される上塗りポリウレタン弹性層であること、を特徴とする前記好触感塗装体。

10

【請求項 3】

基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなる、表面平均摩擦係数の平均偏差 0.0025 ~ 0.0100 の好触感塗装体であって、

前記上塗り弹性層が、シリコーンエマルジョンと充填剤とを含有する上塗り用水系軟質シリコーン塗料組成物を塗布、反応させて形成される上塗りシリコーン弹性層であること、を特徴とする前記好触感塗装体。

【請求項 4】

前記下塗りシリコーンゲル弹性層が、ビニル基含有オルガノポリシロキサンとハイドロジエンポリシロキサンとを含有する下塗り用軟質シリコーン塗料組成物を塗布、反応させて形成される下塗りシリコーンゲル弹性層である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の好触感塗装体。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、しっとり感やさらさら感等の好触感及び弹性感等を有する塗装体に関する。

【背景技術】

【0002】

車両の内装材、内装建材などの質感を高める方法として、例えば、内装材等の基材の表面に植毛したり、バックスキンを貼着する方法が知られている。

しかし、これらの方では、コスト、工数等がかさむほか、触感と外観に優れたものが得られない。

30

【0003】

そこで、好触感の塗装体を形成するため、例えば次の方法が提案されている。

すなわち、マイクロカプセルを含有する樹脂系処理剤を熱可塑性樹脂からなるシートの表面にグラビア印刷し、これを加熱してマイクロカプセルの膨張と樹脂を軟化させて、シート表面に微細な凹凸を形成する方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

また、塩化ビニル樹脂ペースト中にマイクロカプセルを分散させ、このペーストをグラビア印刷等によって裏打材上に印刷し、これを加熱してペーストをゲル化させると同時にマイクロカプセルを膨張させ、スエード調の外観を呈する装飾用シートを得る方法が知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。

40

更に、基材上にマイクロカプセルを含有した下塗り塗料を塗布し、塗料を硬化させた後、さらに上塗り塗料を塗布し、次いで加熱してマイクロカプセルを膨張させて、凹凸模様を有する塗膜を形成する方法が知られている（例えば、特許文献 3 参照。）。マイクロカプセルの膨張温度より低い温度で容易に硬化させることができ、また、マイクロカプセルの外殻を損傷する恐れのある溶剤を含有しない好ましい下塗り塗料として、アクリル・エポキシ水系エマルジョン塗料、ウレタン水系エマルジョン塗料、アクリル系紫外線硬化塗料が例示されており、外観上好ましい上塗り塗料として、メラミン・アルキッド系、アクリル系などのエナメル塗料が挙げられている。

【0004】

【特許文献 1】特開平 2 - 76735 号公報

50

【特許文献2】特開昭62-28481号公報

【特許文献3】特開平2-303573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、特開平2-76735号公報（特許文献1）に開示の方法では、加熱によってマイクロカプセルの膨張と基材となる熱可塑性樹脂の軟化とを同時に進行させていため、マイクロカプセルの膨張によって軟化した樹脂が引き寄せられて凹凸が形成され、その外観、触感は固い感じのものとなる。

また、特開昭62-28481号公報（特許文献2）に開示の方法では、膨張したマイクロカプセルを含む層がシートの表面層となっているため、実使用時に、マイクロカプセルがシート表面から脱落することがある。また、シート表面の滑りがよくないため、他の物品と接触して擦られた場合に、マイクロカプセルの一部が損傷を受ける恐れがある。更に、マイクロカプセルを含むペーストを裏打材上に印刷するため、印刷機に目詰まりを生じ易く、印刷面にムラが発生することがあり、この目詰まりの補修にはたいへんな手間を要する。

更に、特開平2-303573号公報（特許文献3）に開示の方法では、上塗り塗装によってマイクロカプセルの損傷、脱落は抑えられるものの、表面の滑りがよくないため、他の物品との擦れによってマイクロカプセルが損傷したり、脱落することがある。

【0006】

本発明は、前記従来公知技術の問題点を解決して、どのような種類や形状の基材にもしつとり感、さらさら感等の好触感と良好な弾性感等を安定的かつ確実に発現した塗装体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成するために、本発明は、基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなること、を特徴とする表面平均摩擦係数の平均偏差0.0025～0.0100の好触感塗装体である。

【0008】

また本発明は、基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなる、表面平均摩擦係数の平均偏差0.0025～0.0100の好触感塗装体であって、前記上塗り弹性層が、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートと充填剤とを含有する上塗り用2液型軟質ポリウレタン塗料組成物を塗布、反応させて形成される上塗りポリウレタン弹性層であること、を特徴とする前記好触感塗装体である。

【0009】

更に本発明は、基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなる、表面平均摩擦係数の平均偏差0.0025～0.0100の好触感塗装体であって、前記上塗り弹性層が、シリコーンエマルジョンと充填剤とを含有する上塗り用水系軟質シリコーン塗料組成物を塗布、反応させて形成される上塗りシリコーン弹性層であること、を特徴とする前記好触感塗装体である。

【0010】

また更に本発明は、前記下塗りシリコーンゲル弹性層が、ビニル基含有オルガノポリシリコキサンとハイドロジェンポリシリコキサンとを含有する下塗り用軟質シリコーン塗料組成物を塗布、反応させて形成される下塗りシリコーンゲル弹性層である、前記の各好触感塗装体である。

【発明の効果】

【0011】

本発明により初めて、どのような種類や形状の基材にもしつとり感、さらさら感等の好触感と良好な弾性感等を安定的かつ確実に発現した塗装体を提供することが可能となった。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の好触感塗装体における下塗りシリコーンゲル弹性層は、ビニル基含有オルガノポリシロキサンとハイドロジエンポリシロキサンとを含有する下塗り用軟質シリコーン塗料組成物を基材上に塗布、反応させて形成するのが好ましい。

本発明において、シリコーンゲルとは、ASTM D-1403に規定の方法により1/4スケールコーンを使用して測定される、針入度が0~200の範囲にあるシリコーン硬化物を意味する。

【0013】

シリコーンゲルを形成する下塗り用軟質シリコーン塗料組成物は、(A) $R(CH_3)SiO$ 単位 9.0~97 mol %、 $RSiO_{1.5}$ 単位 0.1~2.5 mol %、特に 0.3~1.0 mol %、 $CH_3R(CH_2=CH)SiO_{0.5}$ 単位 0.1~4.0 mol %、 $R(CH_3)_2SiO_{0.5}$ 単位 1~10 mol % [ここで R は、メチル基、フェニル基及び $CF_3CH_2CH_2$ - 基で表される基より選ばれる、かつ、R 基のうちフェニル基及び $CF_3CH_2CH_2$ - 基の合計が R 基全体の 0.5~10 mol %、特に 3~8 mol % である。] からなるビニル基含有オルガノポリシロキサン、(B) ケイ素原子に結合した水素原子を一分子当たり少なくとも一個含むハイドロジエンポリシロキサン：(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したビニル基 1 個当たり前記のケイ素原子に結合した水素原子数が 0.5~1.5 となる量、及び必要に応じて白金系触媒を含有するものが更に好ましい。

【0014】

この(A)ビニル基含有オルガノポリシロキサンの最も好ましい例は、 $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0.5}$ 単位：2.5 mol %、 $(C_6H_5)(CH_3)SiO$ 単位：5.0 mol %、 $(CH_3)_2SiO$ 単位：92.0 mol %、 $(CH_3)SiO_{1.5}$ 単位：0.5 mol % からなる、25 における粘度が約 1000 cP のビニル基含有オルガノポリシロキサンである。

【0015】

(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサンは、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンと $RSiO_{1.5}$ 単位を含む化合物、 $CH_3R(CH_2=CH)SiOSiCH_3R(CH_2=CH)$ 、 $R(CH_3)_2SiOSiR(CH_3)_2$ を混合し、水酸化カリウム、4級アンモニウムハイドロオキサイド、4級ホスホニウムハイドロオキサイド或いはこれらのシリコネート化合物を触媒として 100~200 で反応させる方法によって製造できる。

【0016】

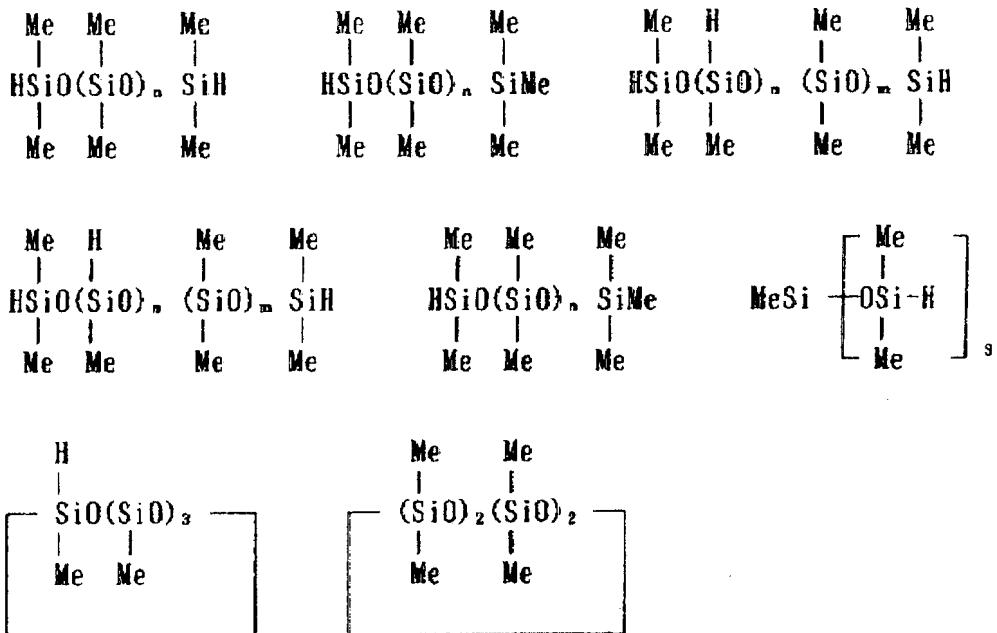
(B) ハイドロジエンポリシロキサンは、(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサンと反応する架橋剤である。ケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも一個、好ましくは 2~3 個含むものであれば、その分子構造に特に制限はなく、線状、環状、分岐状構造のいずれのハイドロジエンポリシロキサンも使用可能である。

この化合物のケイ素原子に結合する水素以外の基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、 $CF_3CH_2CH_2$ - 基、 $C_8F_{17}CH_2$ - 基、 C_2H_5 - (-OCH₂CH₂-) - 基等の炭素原子数 1~10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基、更にメチル、フェニル及び $CF_3CH_2CH_2$ - で表される基より選ばれる基が好ましい。これらの置換基の含有量は、ケイ素原子に結合した水素原子数が前記の条件を満たす限り任意である。

このハイドロジエンポリシロキサンとしては、具体的に例えば、次のような化合物が挙げられる。

【0017】

【化1】



【0018】

20

(B) ハイドロジエンポリシロキサンの配合量は、(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサンに含まれるビニル基1個に対して(B) ハイドロジエンポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の数が0.5~1.5個となる量、更に0.8~1.2個となる量であることが好ましい。水素原子の数が0.5個より少ないと、得られるシリコーンゲルの架橋密度が低くなりすぎる。又、水素原子の数が1.5個より多いと、(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサンとの脱水素反応により発泡が起こる恐れがある。

【0019】

30

(B) ハイドロジエンポリシロキサンは、例えば、テトラハイドロテトラメチルシクロテトラシロキサン及び/又はオクタメチルシクロテトラシロキサンと、末端基となりうる(CH_3)₃SiO_{1/2}単位やH(CH_3)₂SiO_{1/2}単位を含むジシロキサン又は(CH_3)₃SiO(Si(CH_3)₂O)₃Si(CH_3)₃等のオルガノシロキサンオリゴマーなどを、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10~+40程度の温度で平衡化させることによって得ることができる。

【0020】

40

白金系触媒は、前記の(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサンと(B) ハイドロジエンポリシロキサンとの付加反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒であり、公知のものをいずれも使用することができる。例えば、白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類との錯体が挙げられる。これらのうち、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体が好ましい。

【0021】

白金系触媒の配合量は所望の硬化速度に応じて適宜増減すればよいが、(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサンに対して白金量で0.1~500ppm、更に1~200ppmの範囲が好ましい。但し、得られるシリコーンゲルの光透過性を高める必要がある場合には、少量であることが好ましく、具体的には1~50ppm程度が適切である。

【0022】

下塗り用軟質シリコーン塗料組成物には、必要に応じて更に硬化速度調節剤や保存安定性調節剤を配合することができる。これらの例としては、メチルビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、ア

50

ルキルマレート、アセチレンアルコール及びそのシランもしくはシロキサンによる変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエレンジアミン、ベンゾトリアゾール等から選ばれる抑制剤が挙げられる。

これらの配合量は、(A)ビニル基含有オルガノポリシロキサンに対して0.01~100000 ppmの範囲が好ましい。

【0023】

本発明の好触感塗装体における上塗り弹性層としては、ポリウレタン弹性層とシリコン弹性層が好ましく、ポリウレタン弹性層が更に好ましい。

【0024】

上塗りポリウレタン弹性層を形成するための2液型軟質ポリウレタン塗料組成物は、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートと充填剤とを含有するものが好ましい。

この活性水素化合物としては、高分子ポリオール、高分子ポリアミン、低分子ポリオール、低分子ポリアミン、アミノアルコール、これらの2種以上の任意の混合物などが挙げられる。このうち、高分子ポリオール単独、高分子ポリオールと低分子のポリオール、ポリアミン或いはアミノアルコールとの混合物が好ましく、高分子ポリオールが更に好ましい。

高分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリアミドエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、これらの2種以上の任意の混合物などが挙げられ、これらのうちポリエステルポリオールが好ましい。

【0025】

ポリエステルポリオールは一般に、ポリオールと多塩基酸との重縮合により得られる。

このポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ジメチロールヘプタン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、水素化ビスフェノールA等のジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等のトリオール、ペントエリスリトール等のテトラオールが挙げられる。

多塩基酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂環族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸、トリス-2-カルボキシエチルイソシアヌレートが挙げられる。

これらはいずれも単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0026】

低分子ポリオールとしては、前記のポリエステルポリオールの合成の際に使用されるジオール、トリオール、テトラオール等が挙げられる。

低分子ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、4,4-ジフェニルメタンジアミン、4,4-ジアミノジフェニルスルホン、メタキシレンジアミン、ピペラジン等が挙げられる。

低分子アミノアルコールとしては、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等のモノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン等が挙げられる。

これらはいずれも単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0027】

10

20

30

40

50

前記有機ポリイソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシレン-1,4-ジイソシアネート、キシレン-1,3-ジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2-ニトロジフェニル-4,4-ジイソシアネート、2,2-ジフェニルプロパン-4,4-ジイソシアネート、3,3-ジメチルジフェニルメタン-4,4-ジイソシアネート、4,4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ナフチレン-1,4-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、3,3-ジメトキシジフェニル-4,4-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等の有機ジイソシアネート、及び前記有機ジイソシアネートのビウレット変性体、ウレトジオン変性体、カルボジイミド変性体、イソシアヌレート変性体、ウレトンイミン変性体、これらの混合変性体が挙げられる。これらのうち、耐候性に優れている点から、脂肪族ジイソシアネートが好ましい。

これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

【0028】

活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとの配合割合は、イソシアネート基 / 活性水素(基) = 0.8 ~ 1.2 / 1.0、更に 0.9 ~ 1.1 / 1.0 (モル比) となる範囲が好ましい。

2液型軟質ポリウレタン塗料組成物には、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートとの反応を促進するため、必要に応じて、例えば、ジブチルチニジラウレート等の錫系化合物やトリエチルアミン等のアミン系化合物を反応触媒として併用できる。

また、溶媒を併用することもでき、このような有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

【0029】

前記充填剤は、被覆層にしっとり感やさらさら感等の弾性の好触感を付与するために使用するものである。この充填剤は、平均粒径 50 μm 以下、更には 1 ~ 30 μm の粉粒状体や、平均粒径 1 ~ 1000 μm、更に 5 ~ 500 μm のマイクロカプセルが好ましい。

前記粉粒状体としては、例えば、マイカ、カオリン、ゼオライト、グラファイト、珪藻土、白土、クレー、タルク、スレート粉、無水ケイ酸、石英微粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、沈降性シリカなどのシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどの無機粉粒状体、或いはこれらの表面を脂肪酸などの有機物で処理したものの、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ粉、木綿チップ、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレン樹脂、セルロース、ポリアミド、シリコーンゴム、羊毛、コラーゲンなどの有機粉粒状体が挙げられるが、特に有機粉粒状体が好ましい。

マイクロカプセルの材料としては、ガラス、シリカなどの無機系の材料、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニリデン-アクリルニトリル共重合体、メチルメタクリレート-アクリロニトリル-メタクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリルニトリルなどの有機系の材料、無機系と有機系の複合材料などが挙げられるが、弾性触感を得やすい有機系の材料が好ましい。

これらは単独で或いは2種以上を混合、複合して使用することができる。

【0030】

充填剤は、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートの双方に配合して使用することが

10

20

30

40

50

でき、また、いずれか一方に配合して使用することもできる。

【0031】

2液型軟質ポリウレタン塗料組成物において、充填剤は、活性水素化合物と有機ポリイソシアネートの合計量（固形分として）100質量部に対して0.1～100質量部、更に1～50質量部使用するのが好ましい。

【0032】

上塗りシリコーン弹性層を形成するための水系軟質シリコーン塗料組成物は、シリコーンエマルジョンと前記充填剤とを含有するものが好ましい。

このシリコーンエマルジョンは、（イ）2個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと（ロ）2個以上のSi-H結合を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンからなるものが好ましく、水の除去により容易に硬化して発泡のない均一なゴム被膜を形成する。この被膜は強度、柔軟性が優れており、各種基材に対しての接着性も良好である。

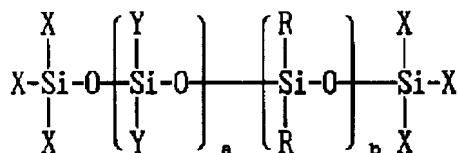
このシリコーンエマルジョンの成分配合割合は、（イ）2個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン100質量部に対して、（ロ）2個以上のSi-H結合を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン0.05～20質量部であることが好ましい。

【0033】

（イ）2個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、次の一般式で示される、1分子中に2個以上のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0034】

【化2】



[式中、Rは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基、Xは同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基又は炭素数1～20のアルケニル基、YはX又は(OSiX₂)_cXで示される同一或いは異種の基、aは0～1,000、好ましくは0～100の正数、bは100～10,000、好ましくは1,000～5,000の正数、cは1～1,000の正数である。]

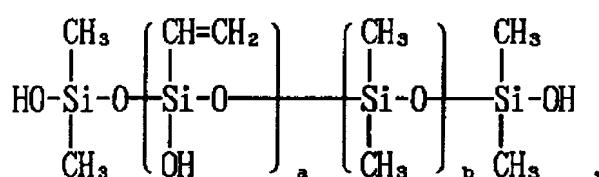
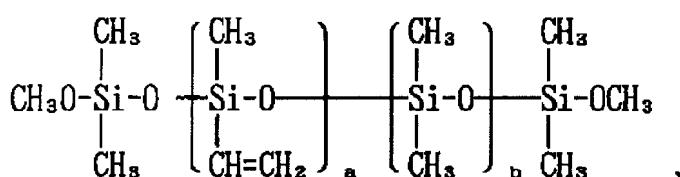
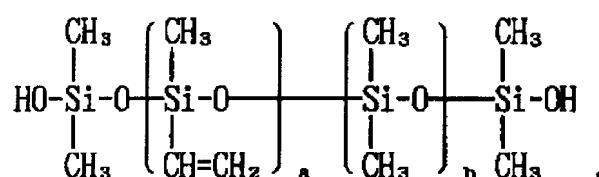
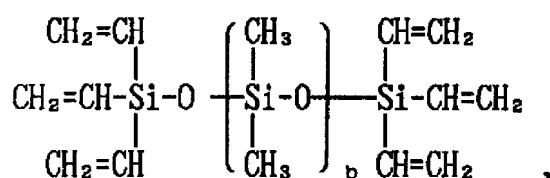
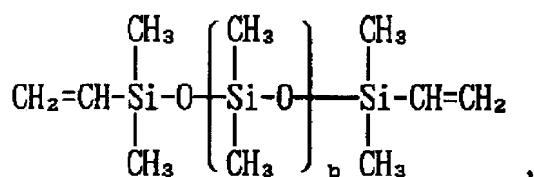
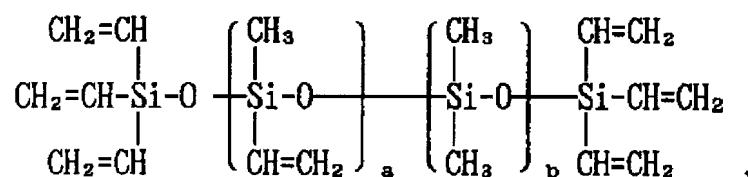
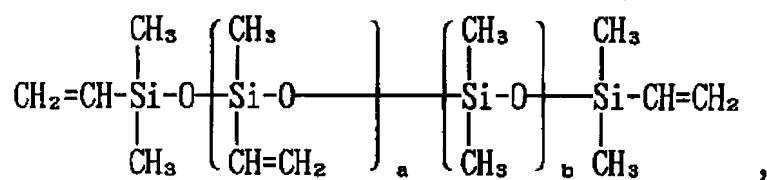
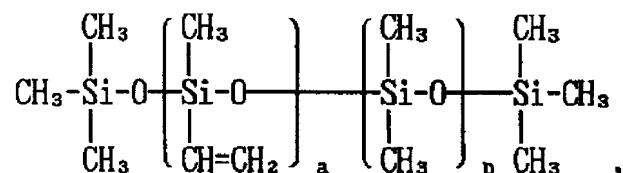
ここで、Rは、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられるが、好ましくはメチル基である。Xは、具体的には、水酸基以外に、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

【0035】

（イ）オルガノポリシロキサンは、（ロ）オルガノハイドロジエンポリシロキサンのSi-H結合との架橋性の面から、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含むものが好ましく、この含有量は $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/gの範囲が好ましい。このようなオルガノポリシロキサンとしては、次の一般式で示されるものを挙げができる。

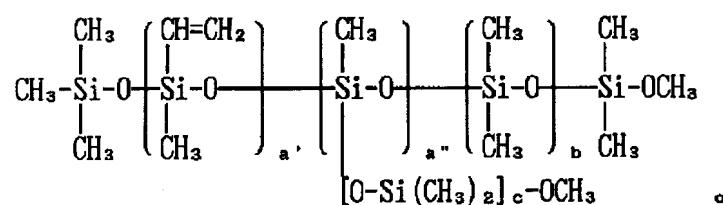
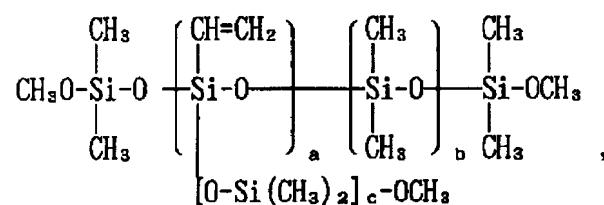
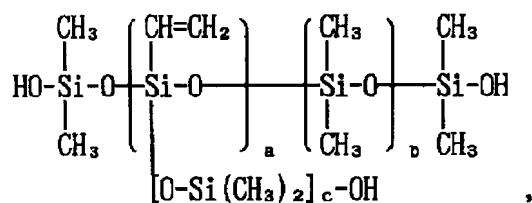
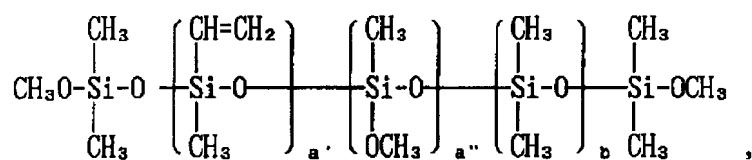
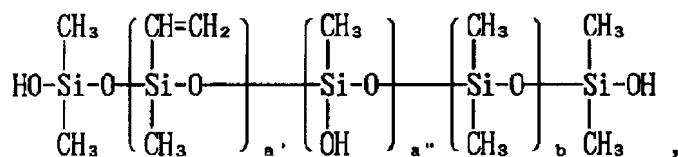
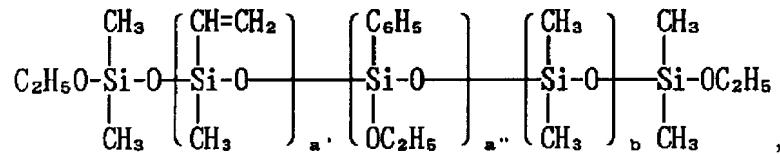
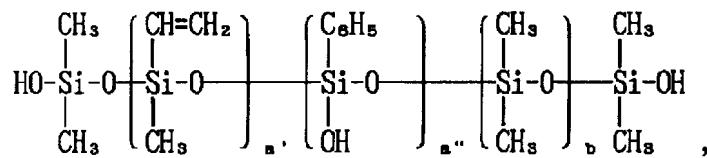
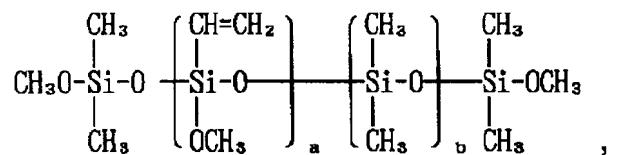
【0036】

【化3】



【0037】

【化4】



10

20

30

40

50

【0038】

このようなオルガノポリシロキサンは、例えば、アルカリ金属水酸化物のような触媒の存在下に、オクタメチルシクロテトラシロキサン等の環状シロキサンと、ビニル原料として2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン等のビニル基含有シロキサンオリゴマー、トリメトキシビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン等のビニル基含有シラン、及びその他の原料としてヘキサメチルジ

シロキサン、 α -ジヒドロキシシロキサンオリゴマー、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン等から選択される化合物を平衡化反応させることにより得られる。

【0039】

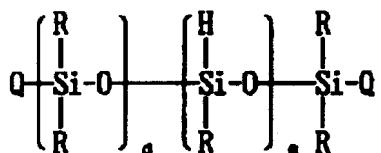
また、(イ)オルガノポリシロキサンはエマルジョンの形態で使用するので、このものは公知の乳化重合法でエマルジョンとすればよく、したがってこれはあらかじめ環状シロキサン、ビニル原料としてビニル基含有シロキサンオリゴマー又はビニル基含有シラン、その他の原料としてシロキサンオリゴマー、アルコキシシラン等をアニオン系界面活性剤或いはカチオン系界面活性剤を用いて水中に乳化分散させた後、必要に応じて、酸、アルカリ性物質などの触媒を添加して重合反応を行うことにより、容易に合成することができる。

【0040】

(ロ)分子中に2個のSi-H結合を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンは(イ)オルガノポリシロキサンの架橋剤であり、これは次の一般式で表わされるものが好ましい。

【0041】

【化5】



[式中、Rは前記と同じ、QはR又は水素原子、dは1~1,000の正数、eは1~1,000の正数、但し、e=1の場合Qの少なくとも1個は水素原子である。]

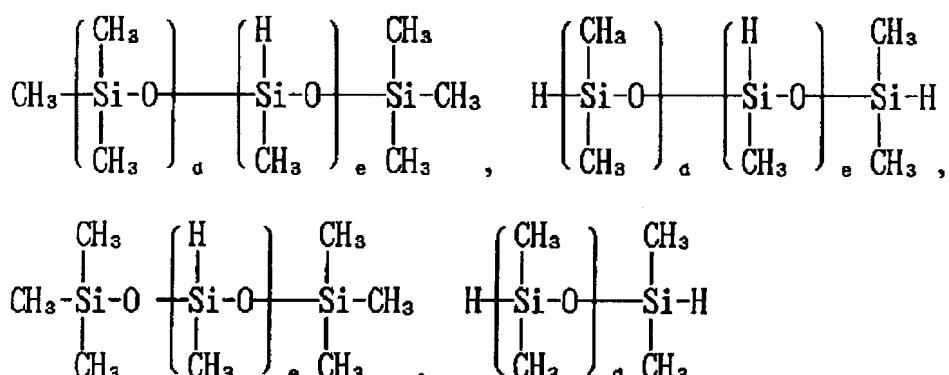
この化合物は、架橋性の面から、(イ)オルガノシロキサン中のアルケニル基が2個の場合には、1分子中に少なくとも3個のSi-H結合を含有するものが好ましい。また、このシロキサン骨格中に分岐単位を含むことは差し支えない。

【0042】

このようなオルガノハイドロジエンポリシロキサンの具体例としては、次の一般式で示されるものが挙げられる。

【0043】

【化6】



これらも(イ)オルガノポリシロキサンと同様に、Si-H結合含有環状シロキサンとヘキサメチルジシロキサン或いは1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとを平衡化反応或いは乳化重合することにより合成できる。また、メチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン等の共加水分解縮合反応によっても合成することができる。

【0044】

なお、(口)オルガノハイドロジェンポリシロキサンもエマルジョンの形態で使用するが、その配合量は(イ)オルガノポリシロキサン100質量部に対して、0.05質量部未満では架橋性が不充分となってシリコーンゴム被膜の強度が低下すると共に、接着性、難燃性の向上効果が低下し、20質量部を超えると被膜が硬くなりすぎて柔軟性が低下する。(口)オルガノハイドロジェンポリシロキサン中のSi-H結合と(イ)オルガノポリシロキサン中のSi-Vi結合のモル比により、(イ)、(口)両成分の配合割合は、 $Si-H/Si-Vi = 0.01 \sim 1.0$ であることが好ましい。

【0045】

また、(イ)アルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンと(口)Si-H結合を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させるために必要に応じて付加反応触媒を使用することができ、この付加反応触媒としては、白金化合物、ロジウム化合物等が挙げられる。白金化合物としては、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸-ビニルシロキサン錯体等が挙げられる。これら白金化合物の中では、ビニルシロキサンと白金化合物との錯体、これをさらにアルコール変性したものが好ましく、特に特公昭33-9969号公報に記載された塩化白金酸又はビニルシロキサンと塩化白金酸との錯体が好ましい。ロジウム化合物としては、特開平4-352793号公報に記載されたRhCl(PPh₃)₃等が挙げられる。なお、これらの触媒はあらかじめアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンで希釈し、界面活性剤を用いて水中に乳化分散したエマルジョンの形態にしておくことが望ましい。

付加反応触媒の配合量は、(イ)100質量部に対して0.0001質量部未満では付加反応の触媒効果がなく、1質量部を超えて利点はなく不経済となるので、0.0001~1質量部であることが好ましく、0.005~0.1質量部であることが更に好ましい。

【0046】

シリコーンエマルジョンは、前記(イ)、(口)各成分と必要に応じて付加反応触媒を配合し、これらをエマルジョンの形態にするために界面活性剤を使用する。界面活性剤については特に制限はないが、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル磷酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩、アルキルアミン酢酸塩等のカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられる。

【0047】

水系軟質シリコーン塗料組成物において、前記充填剤は、シリコーンエマルジョン(固体分として)100質量部に対して、0.1~100質量部、更に0.5~30質量部使用するのが好ましい。

シリコーンエマルジョンには、必要により更に、付加反応制御剤、水性塗料、或いは纖維処理剤に添加配合される成分、例えば、増粘剤、無機粉体、浸透剤、帯電防止剤、防腐剤を適宜配合することができる。

【0048】

本発明における下塗り又は上塗り用塗料組成物には更に、着色顔料、染料、分散安定剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、蛍光増白剤、レベリング剤、消泡剤、硬化触媒、造膜助剤、有機溶剤、風合い剤等の添加剤を配合して使用することができる。

【0049】

本発明の好触感塗装体は、基材上に下塗りシリコーンゲル弹性層と上塗り弹性層とを形成してなるものであり、その表面の平均摩擦係数の平均偏差は0.0025~0.010である。

下塗りシリコーンゲル弹性層の弹性感は、乾燥塗膜の硬度(ユニバーサル硬さ値HUK)と弹性变形割合とによって数値的に表わすことができる。本発明における下塗りシリコ

10

20

30

40

50

ーンゲル弾性層の弾性変形割合は40%以上であることが好ましく、弾性変形割合が40%未満では柔かいだけで反発性のない弾性感しか得られない傾向である。塗膜硬度が0.5N/mm²以上では弾性感のない硬い塗膜となるため、本発明における下塗りシリコーンゲル弾性層の塗膜硬度は0.5N/mm²未満であることが好ましい。

上塗り弾性層のしっとり感やさらさら感等の好触感は、乾燥塗膜の平均摩擦係数(μ)とその変動偏差(μ_{MD})とによって数値的に表わすことができる。本発明における好触感塗装体の平均摩擦係数の平均偏差は0.0025~0.0100であり、平均摩擦係数の平均偏差が0.0025未満ではつるつとした触感となり、0.0100を超えるとざらざらした感触となって好ましくない。本発明における好触感塗装体はしっとり感を得るためにには平均摩擦係数は0.2以下であることが好ましく、さらさら感を得るためにには平均摩擦係数は、0.2を超えるのが好ましい。

【0050】

基材には何ら限定がなく、どのような種類や形状であってもよいが、本発明の好触感塗装体の下塗りシリコーンゲル弾性層は必ずしも加熱硬化や熱膨張させて形成する必要がないため、加熱に弱い合成樹脂基材も本発明における基材として好適に使用することができる。また、基材の表面は平滑であってもよいし、予めしづ加工などが施されたものであってもよい。更に、基材は、単層であってもよいし、2層以上の複数の層からなるものであってもよい。2層以上からなる場合、各層は同じ材質であってもよいし、異なった材質であってもよい。また、各層が接着剤によって接合されたものであってもよい。

【0051】

基材への下塗り用軟質シリコーン塗料組成物又は上塗り用2液型軟質ポリウレタン塗料組成物或いは水系軟質シリコーン塗料組成物の塗布は、ドクターブレード、リバースロール、グラビアロール、スピナーコート、エクストルーダ、スプレーコート、ディップコート、フローコート、ワイヤーコート等の公知の方法により行うことができる。塗布量は、固体分100質量%換算で、1~300g/m²、特に1~200g/m²であることが好ましい。塗布後、100以下、更に20~80で、1時間以内、更に5~30分間放置して塗膜を硬化させて、好適に下塗りシリコーンゲル弾性層と上塗り弾性層を形成することができる。

【0052】

このようにして形成される本発明の好触感塗装体の下塗りシリコーンゲル弾性層は、乾燥状態での厚みを100~5000μm、特に200~1000μm、上塗り弾性層は、乾燥状態での厚みを10~100μm、特に20~50μmとするのが好ましい。

また、本発明の好触感塗装体において、下塗りシリコーンゲル弾性層、上塗り弾性層はそれぞれ1層からなるものであってもよいし、それぞれ2以上の層からなるものであってもよい。

【実施例】

【0053】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれ等により限定して解釈されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「%」は弾性変形割合を除いて「質量%」を表わす。

【0054】

[下塗りシリコーンゲル弾性層及び上塗り弾性層の形成]

実施例1

ビニル基含有オルガノポリシロキサン(信越化学工業(株)製、X32-2254-A、固体分100%)50gとハイドロジエンポリシロキサン(信越化学工業(株)製、X32-2254-B、固体分100%)50gとを高速攪拌機にて混合し、下塗り用軟質シリコーン塗料組成物を調製した。この塗料組成物をそれぞれエアースプレーを用いてABS樹脂基材上にウェット膜厚300μmで塗布し、80で30分放置して反応、乾燥を行って、下塗りシリコーンゲル弾性層を形成した。

次いで、ポリエステルポリオール(住化バイエルウレタン(株)製、デスマフェン67

10

20

30

40

50

0 B A、固形分 80%) 100 g とアクリルビーズ (積水化成品工業 (株) 製、平均粒径 8 μ m) 30 g とトルエン 35 g とを高速攪拌機にて混合した後、この中にヘキサメチレン系ポリイソシアネート (旭化成ケミカルズ (株) 製、デュラネート E - 402 - 90 T 、固形分 90%) 25 g を加えて更に高速攪拌機にて混合し、上塗り用軟質ポリウレタン塗料組成物を調製した。この塗料組成物を乾燥膜厚が約 50 μ m になるようにエアースプレーを用いて前記下塗りシリコーンゲル弹性層上に塗布し、室温 80 で 30 分間放置し反応、乾燥して、上塗りポリウレタン弹性層を形成した。

得られた乾燥塗膜について下記触感試験 1 及び触感試験 2 を行った。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 5 】

比較例 1

実施例 1 において、上塗り弹性層を形成する際に、上塗り用軟質ポリウレタン塗料組成物にアクリルビーズを使用しない以外は同様にして上塗りポリウレタン弹性層を形成し、乾燥塗膜を形成した。

得られた乾燥塗膜について下記触感試験 1 及び触感試験 2 を行った。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 6 】

実施例 2

ビニル基含有オルガノポリシロキサン (信越化学工業 (株) 製、X 32 - 2254 - A 、固形分 100%) 50 g とハイドロジエンポリシロキサン (信越化学工業 (株) 製、X 32 - 2254 - B 、固形分 100%) 50 g とを高速攪拌機にて混合し、下塗り用軟質シリコーン塗料組成物を調製した。この下塗り用軟質シリコーン塗料組成物をそれぞれエアースプレーを用いて ABS 樹脂基材上にウェット膜厚 300 μ m で塗布し、80 で 30 分放置して反応、乾燥を行って、下塗りシリコーンゲル弹性層を形成した。

次いで、シリコーンエマルジョン (信越化学工業 (株) 製、信越シリコーン M コート 56 、固形分 53%) 75.5 g とタルク・シリカ混合物 2.0 g とカーボン 1.0 g とレベリング剤・紫外線吸収剤混合物 1.5 g と造膜助剤・水 20.0 g とを高速攪拌機にて混合し、上塗り用水系軟質シリコーン塗料組成物を調製した。この塗料組成物を乾燥膜厚が約 50 μ m になるようにエアースプレーを用いて前記下塗りシリコーンゲル弹性層上に塗布し、室温 80 で 30 分間放置し反応、乾燥して、上塗りシリコーン弹性層を形成した。

得られた乾燥塗膜について下記触感試験 1 及び触感試験 2 を行った。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 7 】

比較例 2

実施例 2 において、上塗り弹性層を形成する際に、タルク・シリカ混合物とカーボンとレベリング剤・紫外線吸収剤混合物と造膜助剤・水を使用しない以外は同様にして上塗りシリコーン弹性層を形成し、乾燥塗膜を形成した。

得られた乾燥塗膜について下記触感試験 1 及び触感試験 2 を行った。

この結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

[触感試験 1]

得られた乾燥塗膜について超微小硬さ試験機 (フィッシャーインストルメント社製、フィッシャースコープ H - 100) を用いて塗膜硬度 (ユニバーサル硬さ値 H U k) を測定し、弹性変形割合を求め、弹性触感を判定した。

弹性触感の判定基準 :

： 硬度 H U k 0.500 N / mm² 未満かつ弹性変形割合 40% 以上の反発性のある弹性感。

× : 硬度 H U k 0.500 N / mm² 以上又は弹性変形割合 40% 未満の反発性のない弹性感。

10

20

30

40

50

【0059】

〔触感試験2〕

得られた乾燥塗膜の表面を摩擦感テスター（摩擦子：指紋タイプセンサー）（カトーテック（株）製、KES-S2）を用いて測定し、平均摩擦係数とその平均偏差を求めた。また、乾燥塗膜表面の指触により触感を判定した。

触感の判定基準：

：さらさら感又はしっとり感があり、触感良好。

×：さらさら感又はしっとり感がなく、触感不良。

【0060】

〔表1〕

10

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
下塗り層塗料組成物の組成(g) ビニル基含有オルガノポリシロキサン ハイドロジエンポリシロキサン	50 50	50 50	50 50	50 50
上塗り層塗料組成物の組成(g) ポリエステルポリオール ヘキサメチレン系ポリイソシアネート アクリルビーズ 有機溶剤 シリコーンエマルジョン タルク・シリカ混合物 カーボン レベリング剤・紫外線吸収剤混合物 造膜助剤・水	100 25 30 35	100 25 30	75.5 2.0 1.0 1.5 20.0	75.5
乾燥下塗り層の特性 表面硬度(N/mm ²) 弾性変形割合(%) 弾性触感	0.028 88 ○	0.028 88 ○	0.028 88 ○	0.028 88 ○
乾燥塗膜(上塗り層)の特性 平均摩擦係数 平均摩擦係数の平均偏差 触感	0.245 0.0068 ○(さらさら感)	0.221 0.0140 ×	0.165 0.0046 ○(しっとり感)	0.178 0.0017 ×

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 183/05	C 0 9 D 175/04	
C 0 9 D 183/07	C 0 9 D 183/05	
	C 0 9 D 183/07	

(72)発明者 真下 貴明
埼玉県大宮市吉野町1丁目407番地1 カシュー株式会社内

(72)発明者 河津 健司
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 宮島 聰
神奈川県横須賀市田浦港町無番地 関東自動車工業株式会社内

F ターム(参考) 4D075 AE03 AE08 BB91Z CA02 CA03 DA06 DC02 EA13 EB38 EB42
EC13
4J038 DG051 DG111 DG121 DG131 DG271 DG281 DL041 DL121 HA036 HA066
HA196 HA206 HA286 HA446 HA526 HA536 HA566 KA08 MA10 NA09
NA11 NA12 PA07