

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5118898号  
(P5118898)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8J 7/04 (2006.01)	CO8J 7/04 A
CO9D 175/04 (2006.01)	CO9D 175/04 Z NM
CO8G 18/65 (2006.01)	CO8G 18/65 A
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12
CO9D 183/10 (2006.01)	CO9D 183/10

請求項の数 6 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-165073 (P2007-165073)  
 (22) 出願日 平成19年6月22日 (2007.6.22)  
 (65) 公開番号 特開2009-1712 (P2009-1712A)  
 (43) 公開日 平成21年1月8日 (2009.1.8)  
 審査請求日 平成21年9月25日 (2009.9.25)

(73) 特許権者 000002820  
 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  
 (73) 特許権者 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 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】プラスチック用塗料

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シロキサン変性ウレタン系樹脂(1)と、ポリウレタンゲル粒子(2)と、架橋剤(3)とを含有するプラスチック用塗料であって、

前記シロキサン変性ウレタン系樹脂(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)0.1~30質量%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(b)0.01~50質量%と、ポリオールおよび/またはポリアミン(c)10~80質量%と、ポリイソシアネート(d)とを、化合物a~cの合計の全活性水素含有基と化合物d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ることを特徴とするプラスチック用塗料。 10

## 【請求項 2】

シロキサン変性ウレタン系樹脂(1)と、ポリウレタンゲル粒子(2)と、架橋剤(3)とを含有するプラスチック用塗料であって、

前記シロキサン変性ウレタン系樹脂(1)固形分中に占めるポリシロキサンセグメントの割合が、0.01~50質量%であり、上記樹脂の数平均分子量が2,000~500,000であることを特徴とするプラスチック用塗料。

## 【請求項 3】

ポリウレタンゲル粒子(2)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）である請求項1または2に記載の塗料。

【請求項4】

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0.01μm～1.0μm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請求項3に記載の塗料。

【請求項5】

前記粒子Cの粒子径が、0.5～100μmの範囲である請求項3に記載の塗料。

【請求項6】

架橋剤（3）が、ポリイソシアネート（ブロック型を含む）架橋剤、メラミン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、オキサゾリン架橋剤、エポキシ架橋剤または無機架橋剤である請求項1または2に記載の塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック用塗料に関し、さらに詳しくは、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、架橋剤とを含有してなる自動車用部材に用いるプラスチック用塗料に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的な自動車内装材としては、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数多く使用されていた。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、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。

【0003】

塩化ビニル樹脂系シートは、焼却による有毒ガス発生および可塑剤のブリードアウトによる健康上の安全性や物性の変化による耐久性の低下などがあるため、自動車素材市場は脱塩化ビニルへ転換してきている。それに加え、環境規制の整備や国内設備投資の回復基調を背景に、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。

【0004】

熱可塑性ポリオレフィン（TPO）シートは、自動車用素材に適合した諸物性（耐候性、耐薬品性など）、柔軟性の制御や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シートからなる自動車用内装材は、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性があることに加え、耐摩耗性や耐油性（人間の皮脂やプラスチック用塗料など）に対しての性能が劣り、その対策を施さなければならない。

そこで、前記二項目の対策と意匠性を高めるために溶剤型ウレタン系樹脂塗料で処理した後、真空成型によって自動車用内装材が作製される。さらに詳しく述べると、熱可塑性ポリオレフィンシートを、密着性を高めるためにコロナ放電処理により表面改質をした後、塩素化ポリプロピレン層を塗布後、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作製する。

【0005】

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

10

20

30

40

50

材料として設計されており、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）のよい熱可塑性ポリウレタンパウダーが多く使用されている。その成形シートは、自動車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ない。ただし、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。

#### 【0006】

また、成形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（ウレタン樹脂、ポリプロピレンなど）モールド成形する手法もある。しかしながら、ウレタン樹脂をモールド成形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。

#### 【0007】

表面処理を施していないポリオレフィンシートに対して、塩素化ポリオレフィンとアクリルエマルションなどを配合した自動車用の内装用塗料の提案がある。このものは、前処理を施さずに1コートシステムの考え方であり、前処理工程と工程の簡略化でCO<sub>2</sub>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地球温暖化を配慮した設計ではない（特許文献1）。

#### 【0008】

特許文献2には、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からなる自動車用内装材を提案している。前記提案は、焼却による有毒ガス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】特開2001-2977公報

【特許文献2】特開平6-297624号公報

#### 【発明の開示】

##### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

上記水系艶消し塗料は、自動車内装材に適合した艶消しプラスチック用塗料において各素材独自の優れた特徴があるものの、幾つかの問題があり、前記した全ての機能を満足するものでない。そのうえ、従来よりも高機能である自動車内装材に適合した艶消しプラスチック用塗料が要望されている。従って本発明の目的は、従来の上記の課題を解決した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架橋剤とを含有するプラスチック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】

#### 【0010】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、シロキサン変性ウレタン系樹脂（1）と、ポリウレタンゲル粒子（2）と、架橋剤（3）とを含有するプラスチック用塗料であって、

前記シロキサン変性ウレタン系樹脂（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）0.1～30質量%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（b）0.01～50質量%と、ポリオールおよび/またはポリアミン（c）10～80質量%と、ポリイソシアネート（d）とを、化合物a～cの合計の全活性水素含有基と化合物d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ることを特徴とするプラスチック用塗料を提供する。

#### 【0011】

また、本発明は、シロキサン変性ウレタン系樹脂（1）と、ポリウレタンゲル粒子（2）と、架橋剤（3）とを含有するプラスチック用塗料であって、前記シロキサン変性ウレ

10

20

30

40

50

タン系樹脂(1) 固形分中に占めるポリシロキサンセグメントの割合が0.01~50質量%であり、上記樹脂の数平均分子量が2,000~500,000であることを特徴とするプラスチック用塗料を提供する。

【0012】

また、前記ポリウレタンゲル粒子(2)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。

【0013】

また、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0.01μm~1.0μm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、0.5~100μmの範囲であることが好ましい。

【0014】

また、架橋剤(3)が、ポリイソシアネート(ブロック型を含む)架橋剤、メラミン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、オキサゾリン架橋剤、エポキシ架橋剤または無機架橋剤であることが好ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、上記本発明のプラスチック用塗料は、意匠性、ソフトタッチおよび防弦性が高く、かつ機械強度、耐屈曲性、滑り性、耐熱性、低温特性、耐溶剤性、耐薬品性、断熱性に優れており、特に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の組み合わせにより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与える。

【0016】

また、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自動車内装材に適合した本発明の艶消しプラスチック用塗料を使用することで、前記従来技術の課題が解決されることを見いだした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

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。

本発明に使用するシロキサン変性ウレタン系樹脂(以下単に「本発明の樹脂」という場合がある)は、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(以下単に「化合物a」という場合がある)(水酸基以外の親水性基とは、例えば、完全にま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、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(以下単に「化合物b」という場合がある)と、ポリオールおよび/またはポリアミン(以下単に「化合物c」という場合がある)とポリイソシアネート(以下単に「化合物d」という場合がある)とを反応させて得られる。

【0018】

上記において化合物a~dの使用量は、固形分として、化合物aを0.01~30質量%、好ましくは1~15質量%、化合物bを0.01~50質量%、好ましくは1~20質量%、化合物cを10~80質量%、好ましくは20~70質量%とし、かつ化合物dは、化合物a~cの合計の全活性水素含有基と化合物d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の使用量は、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。

【0019】

10

20

30

40

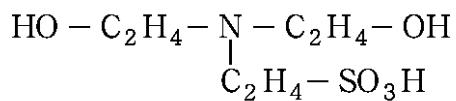
50

本発明の樹脂においては、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0.1~30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0.1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、本発明の樹脂においては、樹脂全体を100質量%としたときに上記化合物bからなるポリシロキサンセグメントの含有量が0.1~50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0.01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%を超えると樹脂の基材(TPOなど)に対する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となる場合がある。なお、上記a~dのセグメントの含有量は、上記範囲内でかつa~dのセグメントの合計量が100質量%になる比率にする。また、上記樹脂の数平均分子量(GPCで測定、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。より好ましくは数平均分子量10,000~200,000である。該分子量が2,000未満では、樹脂の耐水性や耐候性に劣るなどの点で不十分であり、一方、上記分子量が500,000を超えると、本発明の樹脂を塗料化したときに塗料としての塗装適性などが劣る。

#### 【0020】

上記化合物aとしては、スルホン酸系、カルボン酸系、磷酸系、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、本発明の樹脂に水中への分散性、自己乳化性を与える。例えば、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。

#### 【0021】



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

#### 【0022】

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-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、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、ジメチロールブタン酸、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノスルホン酸である。

#### 【0023】

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。従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は、いずれも本発明に使用することができる。

#### 【0024】

上記化合物aのセグメントを含む本発明の樹脂は、使用に際し当該樹脂の乳化のために、化合物aセグメントが、アニオン成分(スルホン酸系、カルボン酸系など)である場合には、例えば、有機アミン(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)、アルカリ金属(リチウム、カリウム、ナトリウムなど)、無機アルカリ(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セグメントが、カチオン成分(3級アミン系)である場合には、有機酸、例えば、蟻酸、乳酸、酢酸などによって中和される。

【0025】

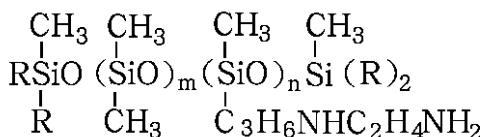
前記化合物bは、本発明の樹脂中にポリシロキサンセグメントとして含有され、該ポリシロキサンセグメントは、樹脂の主鎖中に含有或いは分岐した状態で含有されている。すなわち、原料としての化合物bが、両末端反応型であれば、化合物bセグメントは、樹脂の主鎖である幹部分に、化合物bが、片末端或いは分岐反応型であれば、化合物bセグメントは樹脂の主鎖から分岐した状態で含有されることとなる。

【0026】

本発明で使用する前記化合物bとしては、例えば、以下のような化合物を用いる(この中には活性水素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樹脂中に含有されることとなるので含めている)。

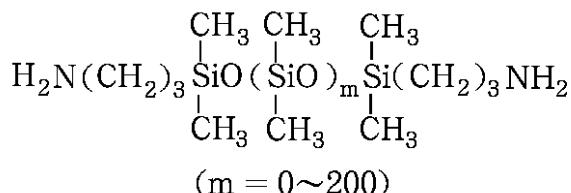
【0027】

(1) アミノ変性ポリシロキサン

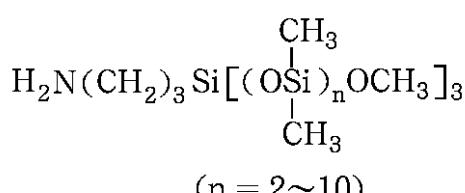


(m = 1~10、n = 2~10、R = CH<sub>3</sub>またはOCH<sub>3</sub>)

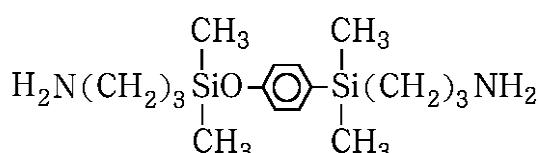
【0028】



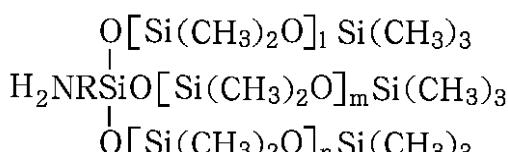
【0029】



【0030】



【0031】



(分岐点 = 2~3、R = 低級アルキル基、  
1 = 2~200、m = 2~200、n = 2~200)

10

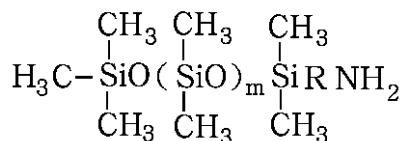
20

30

40

50

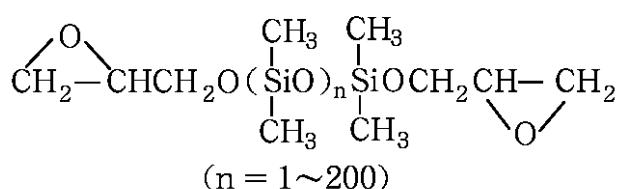
## 【0032】



(m = 1~200、R = 低級アルキル基)

## 【0033】

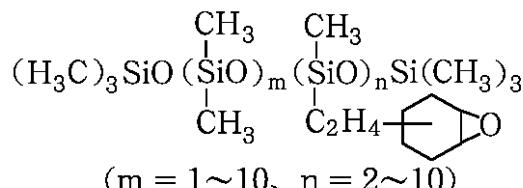
(2) エポキシ変性ポリシロキサン



(n = 1~200)

10

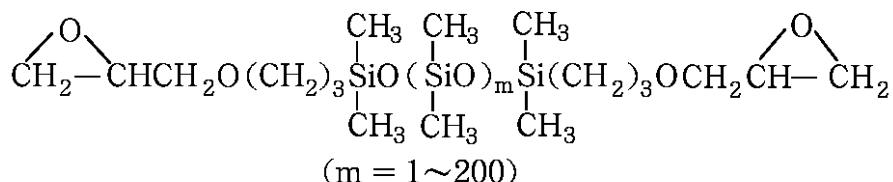
## 【0034】



(m = 1~10、n = 2~10)

20

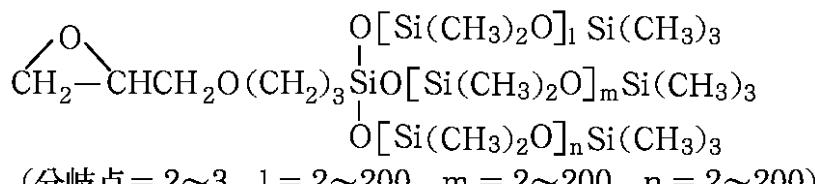
## 【0035】



(m = 1~200)

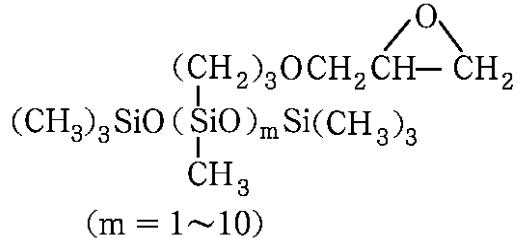
30

## 【0036】



(分岐点 = 2~3、1 = 2~200、m = 2~200、n = 2~200)

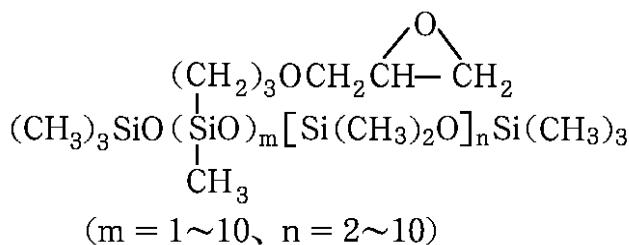
## 【0037】



(m = 1~10)

40

## 【0038】

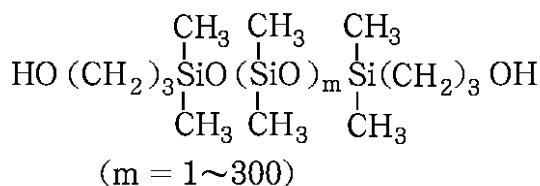


上記のエポキシ化合物はポリオール、ポリアミド、ポリカルボン酸などと反応させ末端活性水素含有基を有するようにして使用することができる。

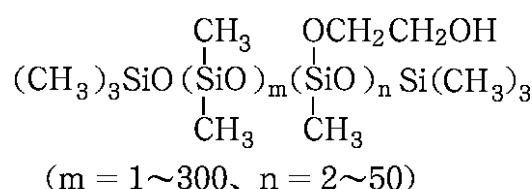
10

## 【0039】

(3) アルコール変性ポリシロキサン

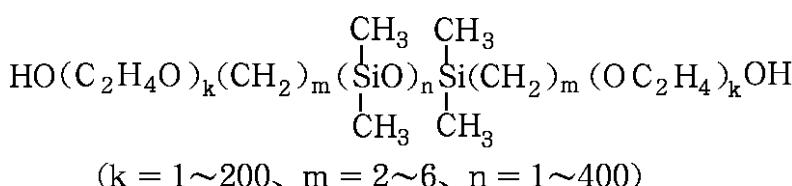


## 【0040】



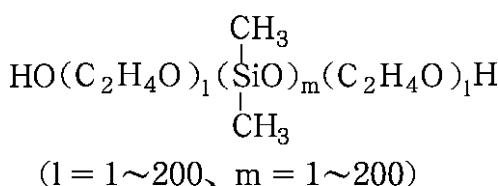
20

## 【0041】



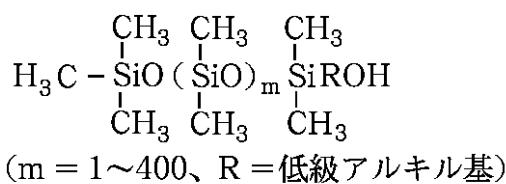
30

## 【0042】

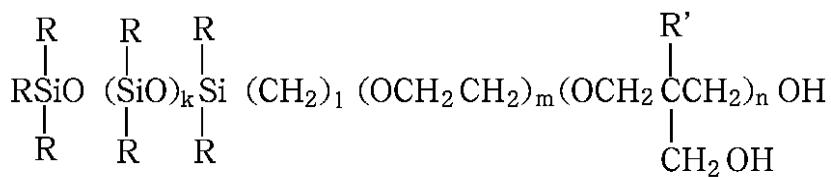


40

## 【0043】

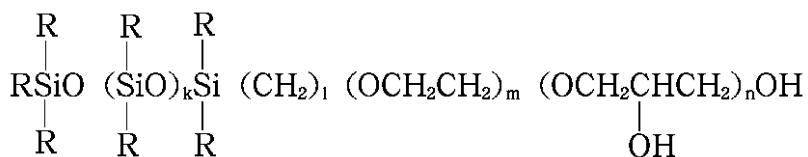


## 【0044】



(R = CH<sub>3</sub> 又は OCH<sub>3</sub>、R' = 水素原子又はアルキル基、k = 1~250、  
 1 = 0~5、m = 0~50、n = 1~3)

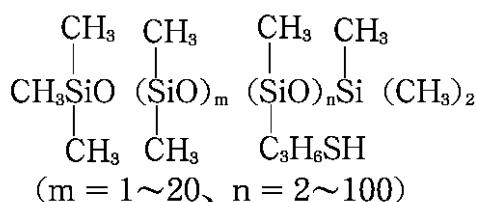
【 0 0 4 5 】



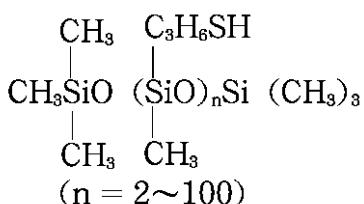
(R = CH<sub>3</sub> 又は OCH<sub>3</sub>、k = 1~250、l = 0~5、m = 0~50、n = 1~3)

【 0 0 4 6 】

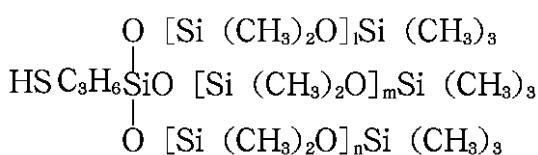
#### (4) メルカプト変性ポリシリコン



〔 0 0 4 7 〕

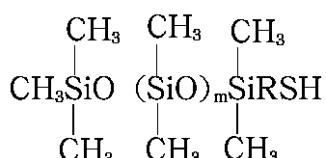


〔 0 0 4 8 〕



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

【 0 0 4 9 】



( $m = 1 \sim 300$ 、R = 低級アルキル基)

【 0 0 5 0 】

以上列記した化合物b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。従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好ましく使用することができる。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リコサンである。

## 【0051】

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）-ポリシロキサンおよびエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドで変性したポリエチレンオキサイド-ポリシロキサンやポリプロピレンオキサイド-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、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、-カプロラクトン、7-ヘプタノリド、8-オクタノリド、-バレロラクトン、-カプロラクトンおよび-カプロラクトンなどである。

## 【0052】

また、オキシアルキレン重合体の分子鎖を得るにはアルキレンオキサイド、具体的には、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、-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、-メチルスチレンオキサイドなどが挙げられ、種々の触媒の存在下に開環重合させることによって得られる。

## 【0053】

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の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の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が、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。

## 【0054】

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-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式系グリコール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などの化合物が挙げられる。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、ペンタエリトリトール、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て使用することができる。

## 【0055】

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、

## 【0056】

(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（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（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

10

20

30

40

50

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)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、

【0057】

(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、

10

(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ブレングリコール、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、, -ポリメチルメタクリレートジオールおよび, -ポリブチルメタクリレートジオールなどが挙げられる。

【0058】

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て使用することができる。

20

【0059】

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、長鎖ジアミンおよびヒドラジンなどが挙げられる。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、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、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などが挙げられる。

30

【0060】

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、具体的にはポリエチレンジアミン、ポリ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て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およびジアミンが好ましい。

【0061】

前記化合物d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、メレンジイソシアネート、1,

40

50

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。

#### 【0062】

前記化合物a ~ dを用いる本発明の樹脂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、分子内に活性水素を含まない有機溶剤の存在下、または不存在下に、前記化合物aと、化合物bと、化合物c(必要に応じて)と、化合物d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、生成物が理論イソシアネート%となるまで反応し、生成した樹脂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(またはその水中乳化体)を得ることができる。

10

#### 【0063】

本発明では、樹脂の合成において、必要に応じて触媒を使用できる。例えば、ジブチルチルラウレート、ジオクチルチルラウレート、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、ジアザビシクロウンデセン系触媒などが挙げられる。

20

#### 【0064】

なお、本発明の樹脂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(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、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 - エトキシブロピオネートなど)、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多い。

30

#### 【0065】

本発明では、樹脂の合成工程においては、生成樹脂末端に、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のもつ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

40

50

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が反応を制御し易いという点で好ましい。

【0066】

本発明の樹脂の製造に当たり、必要に応じて公知の添加剤を加えてもよい。添加剤としては、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）金属不活性剤などこれら2種類以上が挙げられる。

【0067】

次に、本発明に使用するポリウレタンゲル粒子（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0.01μm～1.0μm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0.5～100μmの範囲であることが好ましい。

【0068】

以上の粒子Cは、その原料であるポリイソシアネート（以下「化合物d'」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、後述の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d' 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。

【0069】

また、この状態で化合物d' 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。

【0070】

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。

【0071】

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、この中に少なくともいずれか一方が3官能以上である化合物d' 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d' 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。

【0072】

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d' と化合物c' との夫々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の分散体が得難い。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d' と化合物c' ）の乳化性には

10

20

30

40

50

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d' 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。

#### 【0073】

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、好ましくはポリウレタンの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、化合物c' としてのポリアミンとしてはポリウレタンの製造に従来から使用されている短鎖ジアミン、高分子ポリアミンなどが使用できるが、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。 10

#### 【0074】

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、1,2-ブチレングリコール、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およびそ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）、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-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式系グリコールおよびそ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）、キシリレングリコールなどの芳香族グリコールおよびそ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）、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およびそ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）、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などの化合物が挙げられる。 20

#### 【0075】

また、3官能以上の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、ペンタエリトリトール、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て使用することができる。 30

#### 【0076】

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、アルキレンオキシド（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど）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のジオールおよび/または3官能以上の水酸基を有するポリエーテルポリオールなど、

#### 【0077】

(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（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（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、1,4-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/ヘキシリ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のジオールおよび/または3官能以上の水酸基を有するポリエステルポリオ 40

ールなど、

【0078】

(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またはポリカプロラクトントリオールおよび／またはポリ-3-メチルバレロラクトンジオールなどのジオールおよび／または3官能基以上の水酸基を有するポリラクトンポリオールなど、

(4) ポリカーボネートポリオール、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどのジオールおよび／または3官能以上の水酸基を有するポリカーボネートポリオールなど、

【0079】

(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ブレングリコール、または、その水素化物などのジオールおよび／または3官能以上の水酸基を有するポリオレフィンポリオールなど、

(6) 水素添加ダイマーポリオール、ヒマシポリオールなどのジオールおよび／または3官能以上の水酸基を有する水素添加ダイマーポリオールなど、

(7) ポリメタクリレートポリオール、例えば、 $\text{, , -}$ ポリメチルメタクリレートジオールおよび $\text{, , -}$ ポリブチルメタクリレートジオールなど、および3官能以上の水酸基を有するアクリル系ポリオールが挙げられる。

【0080】

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d' 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て使用することができる。ポリオールとしては、活性水素が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。

【0081】

前記粒子Aの合成に使用する化合物d' 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。化合物d' 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(フェニレンイソシアネート)(MDI)、ジユ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(シクロヘキシリソシアネート)、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、水添MDIおよび水添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。

【0082】

また、これらの化合物d' をイソシアヌレート体、ビューレット体、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

10

20

30

40

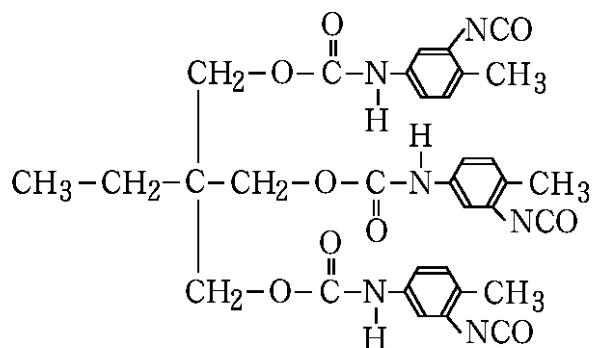
50

プレポリマーなどが挙げられる。

【0083】

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。

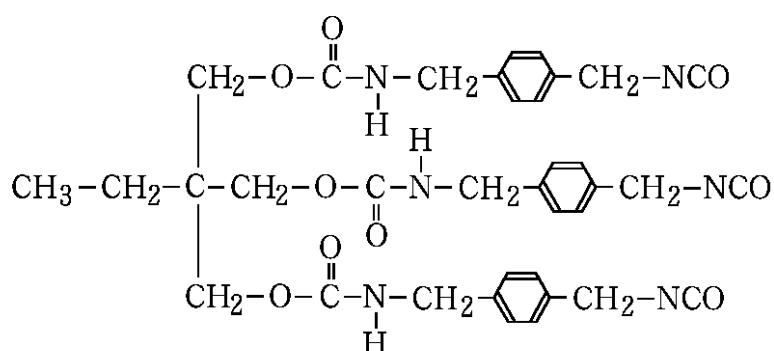
【0084】



10

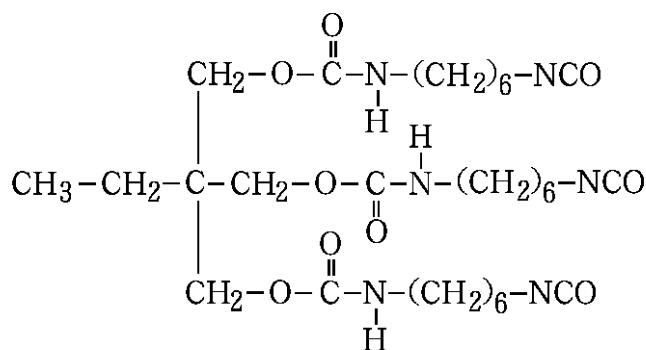
20

【0085】



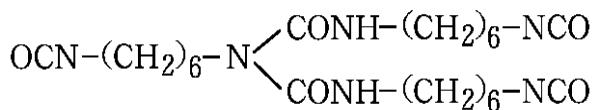
30

【0086】

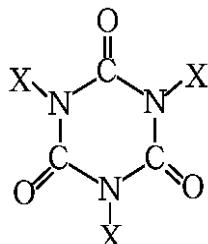


40

【0087】



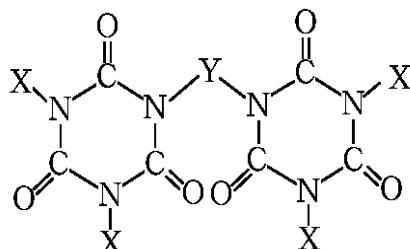
【0088】



$$(X = \text{---NCO (benzyl group)} \text{ または } ---(\text{CH}_2)_6\text{NCO})$$

10

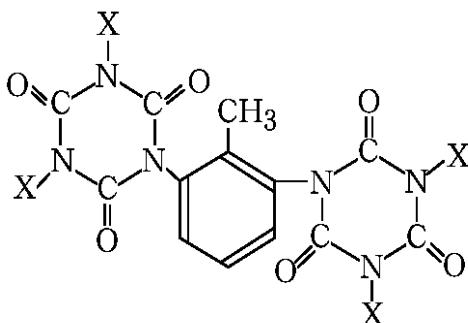
【0089】



$$(X = \text{---NCO (benzyl group)}, Y = \text{---CH}_3)$$

20

【0090】



$$(X = \text{---NCO (benzyl group)})$$

30

【0091】

上記の化合物d' 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d' 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d' 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、化合物c' と化合物d' 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。

40

【0092】

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

50

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。

【0093】

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  $0.01 \mu\text{m} \sim 1.0 \mu\text{m}$  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 d' (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。

【0094】

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。

10

【0095】

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。

20

【0096】

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 d' 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。

【0097】

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。

30

【0098】

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シス化する方法、油脂を部分鹼化する方法、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。

40

【0099】

油脂変性ポリオールと化合物 d' 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 d' 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。

50

## 【0100】

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、ポリ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。

## 【0101】

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、例えば、短鎖ジアミン、脂肪族系ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族系ポリアミンおよびヒドラジンなどが挙げられる。短鎖ジアミンおよび脂肪族系ポリアミンとしては、例えば、メチレンジアミン、エチレンジアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、トリメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミンおよびポリオキシプロピレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン、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ポリアミン、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、ビス-アミノプロピルピペラジン、チオ尿素、メチルイミノビスプロピルアミン、ノルボルナンジアミンおよびイソホロンジアミンなどの脂環式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て使用することができる。

## 【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、化合物d'、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、使用する溶媒中での粒子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。

## 【0103】

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  $\mu\text{m}$ 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0.5~3.0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。

## 【0104】

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。

## 【0105】

10

20

30

40

50

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易い合成条件が要求される。

#### 【0106】

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。

10

#### 【0107】

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、化合物d'、化合物c'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、化合物d'および化合物c'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。

20

#### 【0108】

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。

#### 【0109】

このようにして製造された粒子Cの粒径は、0.5μm～100μm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、螺旋帯式など）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化合物d'と化合物c'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。化合物d'と化合物c'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。

30

#### 【0110】

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。

40

#### 【0111】

さらに、本発明で用いる粒子Cは、[円形度=円相当径から求めた円の周囲長/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持つ真円の直径）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

50

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 を含むプラスチック用塗料組成はざらつき感や摩擦係数 (  $\mu$  ) が高くなり問題が生じる。

#### 【 0 1 1 2 】

さらに、粒子 C の圧縮強度は 0.01 から 1.0 MPa 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、0.01 MPa 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、柔軟性、低温特性、滑り性、耐摩耗性、弾性を得る観点から粒子 C の圧縮強度は 1 MPa 以下が好ましい。

10

#### 【 0 1 1 3 】

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-W 500 にて圧縮試験を行った場合に、粒子径に対して 10 % 变形した時の荷重と粒子径から式 [ 圧縮強度 ( MPa ) = 2.8 × 荷重 ( N ) / {  $\pi$  × 粒子径 ( mm ) × 粒子径 ( mm ) } ] によって算出される値である。

#### 【 0 1 1 4 】

20

さらに、粒子 C の回復率は、粒子に 50 mN の圧力をかけ、変位した距離 ( L1 ) と圧力を解放した時に変位した距離 ( L2 ) から式 [ 回復率 ( % ) = L2 / L1 × 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 d' 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。

#### 【 0 1 1 5 】

次に、本発明で使用する架橋剤は、ポリイソシアネート ( ブロック型を含む ) 架橋剤、メラミン架橋剤、カルボジイミド架橋剤、オキサゾリン架橋剤、エポキシ架橋剤、無機架橋剤などが挙げられる。特に本発明の塗料からなる塗膜の架橋方法は、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。

30

#### 【 0 1 1 6 】

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、水分散型プロック化多官能脂肪族イソシアネートなどのプ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架橋剤は、適量であれば基材シート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、本発明の樹脂 100 質量部に対して 120 質量部以下、好ましくは 1 ~ 50 質量部の範囲内の使用が好ましい。

40

#### 【 0 1 1 7 】

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、例えば、エポキシ系架橋剤、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を添加して使用することができる。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。また、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 ) の市販品を入手して使用することができる。

#### 【 0 1 1 8 】

50

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。

これらの架橋剤は、適量であれば処理膜の強度、硬度などの向上に特に有効であるが、使用量が多すぎると著しい可使時間の短命化や皮膜の脆化を引き起こすため、本発明の樹脂100質量部に対して40質量部以下、好ましくは0.5～20質量部の範囲内の使用が好ましい。

10

#### 【0119】

本発明のプラスチック用塗料は、好ましくは水性媒体中、より好ましくはイオン交換水中に前記本発明の樹脂、前記ポリウレタンゲル粒子Cおよび前記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、本発明の樹脂が10～80質量%、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20～60質量%、および架橋剤が0.1～50質量%、好ましくは0.1～40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。

#### 【0120】

本発明の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、ホスフアイト系、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）、加水分解防止剤（カルボジイミドなど）、金属不活性剤（ヒドラジン系など）やこれら2種類以上の併用が挙げられる。樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、アルキッド系樹脂、オレフィン系樹脂やこれら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、シリコーン樹脂微粒子、フッ素樹脂微粒子、アクリル樹脂微粒子、シリコーン変性ウレタン樹脂微粒子、ポリエチレン樹脂微粒子、反応性シロキサンなどなどを含み得る。

20

#### 【0121】

本発明の塗料が塗布される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、ステ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、シリコーン系樹脂、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、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル、エンジニアリングプラスチック、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成形品が挙げられ、特に自動車の内装材として使用され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成形品が挙げられる。例えば、TPO基材シートの塗布方法としては、TPO基材シート上に2液型水系ウレタン系樹脂を塗工し、さらにその上に本発明の塗料をスプレー塗装やグラビア塗装により塗工した後に、真空成型して自動車用のインストルメントパネルを製造することができる。

30

#### 【0122】

また、プラスチック成形品に本発明の塗料を直接塗工する方法や、金型上に本発明の塗料をスプレー塗装後に、ポリプロピレンやウレタン樹脂などを金型に入れるモールド成形法などにも有用である。ただし、接着性の劣るポリプロピレン成形品に本発明の塗料を塗

40

50

布する場合には、予めプラスチック成形品の表面をプライマー処理することが好ましい。本発明の塗料を塗布（固形分厚み5～25μm）した後に、100～120で20分間熱処理或いは150～180で5～10分間熱処理することによって、本発明の塗料からなる塗膜が得られる。

#### 【0123】

以上の本発明の塗料は、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、環境対応型の自動車用内装材に適合したプラスチック用塗料である。また、以上の如くして得られるプラスチック成形品は、本発明の塗料からなる塗膜によって、低摩擦性、プロッキング防止性、摺動性、弹性、耐摩耗性、低温特性、耐候性が良好であり、かつ機械強度、伸縮性、回復性、基材との密着性、耐屈曲性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性、耐薬品性、断熱性に優れており、特に前記本発明の樹脂とポリウレタンゲル粒子Cとの組合せにより、ソフトタッチでプロッキング性、耐摩耗性や摺動性、低温特性、弹性、変形回復性が非常に向上しているプラスチック塗装品が提供される。

#### 【実施例】

#### 【0124】

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、以下の文中的「部」は質量部、「%」は質量%を示す。

#### 【0125】

##### 【合成例1～3】

本発明および比較例で使用する樹脂の合成例1～3を示す。

##### 【合成例1～3】

攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素吹き込み管、マンホールを備えた反応容器を窒素ガスで置換した後、化合物a、化合物c、鎖伸長剤（e）（短鎖ジオール成分）、および化合物b、およびアセトンを所定量加え、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を所定量（NCO/OH=2.0）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30%となるイオン交換水と、中和剤を所定量（親水基-COOHと等量となる量）加え、系内を均一に乳化させ、エチレンジアミン成分（実測NCO%と等量となる量）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。ポリウレタンの原料組成配合を表1に示す。

#### 【0126】

10

20

30

表1

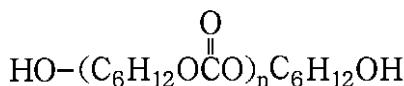
	合成例1	合成例2	合成例3
化合物a	a-1	a-1	a-2
化合物c	PCD	PCD	PCD
鎖伸長剤成分(e)	—	1,3BD	—
化合物b	—	b-1	b-2
配合比率(a/c/e/b)	7/93/0/0	14/78/4/4	6/85/0/9
化合物d	HDI	HDI	HDI
ジアミン	EDA	EDA	EDA
中和剤	TEA	TEA	TEA
外観	微濁溶液	白色溶液	白色溶液
不揮発分	30%	20%	20%
粘度(mPa·s, 25°C)	120	25	45

## 【0127】

- ・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

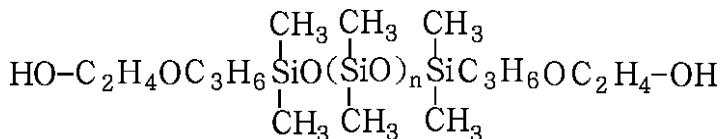
## 化合物c(PCD)

- ・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2,000)

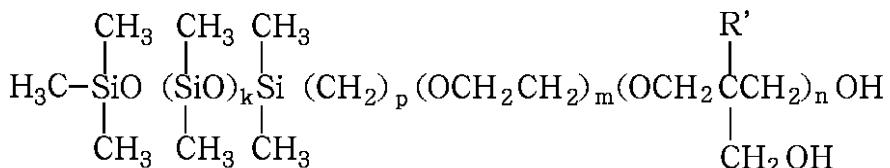


## 【0128】

- ・化合物b-1(両末端ポリシロキサンジオール、nは整数、平均分子量1,900)



- ・化合物b-2(片末端ポリシロキサンジオール、nは整数、平均分子量3,000)



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

## 【0129】

10

20

30

40

50

T E A : トリエチルアミン

H D I : ヘキサメチレンジイソシアネート

E D A : エチレンジアミン

【 0 1 3 0 】

本発明に使用するウレタンゲル粒子 C の合成例 4 ~ 7 を示す。

( ポリウレアコロイド溶液の作成 )

[ 合成例 4 ]

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、N C O / O H = 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、N C O 基を 3.0 % 含有するプレポリマー溶液 ( P P - 1 ) を得た。この物の分子量は 1,383 である。

【 0 1 3 1 】

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 時間掛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。

【 0 1 3 2 】

[ 合成例 5 ]

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、N C O / O H = 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 時間掛けて徐々に添加し、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、N C O 基を 0.36 % 含有するプレポリマー溶液 ( P P - 2 ) を得た。この物の分子量は 11,834 である。

【 0 1 3 3 】

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 時間掛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。

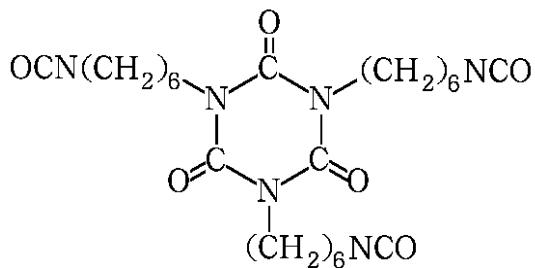
【 0 1 3 4 】

( ポリウレタンゲル粒子 C の製造 )

[ 合成例 6 ]

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 T P A - 100 、 N C O % = 23.1 ) 7.3 部を添加し均一に混合した。この物を予め 1 リットルのステンレス容器に準備した合成例 1 のポリウレアコロイド溶液 ( C - 1 ) 5.0 部と n - オクタン 25 部の混合液の中に徐々に加え、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  $\mu$  m で分離もなく安定な乳化液であった。

【 0 1 3 5 】



【 0 1 3 6 】

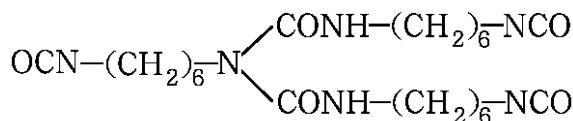
次にこれを錨型攪拌機付き反応釜に仕込み、400 rpmの回転をさせながら温度を80まで上げ、6時間の反応を終了しポリウレタンゲル粒子（粒子C）の溶液を得た。この溶液を100 Torrで真空乾燥を行ってn-オクタンを分離し粒子C（1）を得た。このものは平均粒子径が5 μmで円形度が0.92の真球状の白色粉末状であった。圧縮強度は、0.35 MPaで回復率は89%であった。

[ 0 1 3 7 ]

### 「合成例 7」

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。次にこの液をホモミ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アダクトポリイソシアネート（旭化成工業（株）製 デュラネート24A-100、NCO% = 23.5）68.3部を徐々に添加した。

〔 0 1 3 8 〕



[ 0 1 3 9 ]

次にホモミ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 時間の反応を行ない、粒子 C の分散液を得た。この分散液から実施例 1 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  $\mu\text{m}$  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。

[ 0 1 4 0 ]

### 寒施例 1 ~ 3、比較例 1

下記表2の配合により、本発明および比較例のプラスチック用塗料を調製した。いずれの塗料も固形分は3.5%である。

【 0 1 4 1 】

表2：塗料配合

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリウレタン樹脂 (バインダー)	合成例2 100部	合成例2 100部	合成例3 100部	合成例1 100部
ポリウレタンゲル粒子C	粒子C (2) 5部	粒子C (1) 5部	粒子C (1) 5部	—
水系架橋剤	C-1 8部	C-2 8部	C-3 15部	C-3 15部
イオン交換水	適量	適量	適量	適量

## 【0142】

- 架橋剤C-1は、カルボジライトV-02（日清紡社製、カルボジイミド系架橋剤）
- 架橋剤C-2は、エポクロスWS-500（日本触媒社製、オキサゾリン系架橋剤）
- 架橋剤C-3は、水分散型イソシアネート（旭化成ケミカルズ社製、NCO% = 16.5、不揮発分 = 100%）

## 【0143】

## 評価例1

コロナ処理を施した硬度（JIS-A）75のオレフィン系熱可塑性（TPO）シート上に下記のプライマー組成物をスプレー塗装した後に、90 90秒間乾燥して得たシート上に、さらに前記実施例1および比較例1の塗料をスプレー塗装し90 90秒間乾燥して塗装シートを得た。これらのシートにて各種評価試験を行った。結果を表3に示す。

## 【0144】

## プライマー組成物

- 非シリコーン変性ポリウレタンディスパージョン  
(商品名レザミンD-6028、大日精化工業社製、NV = 40%) 100部
- 水分散型イソシアネート（旭化成ケミカルズ社製、NCO% = 16.5、不揮発分 = 100%） 5部
- イオン交換水 345部

## 【0145】

## 評価例2

金型成形したTPOシートに、実施例2の塗料をスプレー塗装し、90 90秒間乾燥して塗装シートを得た。これらのシートにて各種評価試験を行った。結果を表3に示す。

## 【0146】

## 評価例3

予め100に加温した金型の内面に、実施例3の料をスプレー塗装し、さらに、比較例1の水系クリアーアー塗料をスプレー塗装した後、RIM (reaction injection molding)により、ウレタン発泡層（ポリオール/イソシアネート）をスプレー塗布し、室温で3分間放置した後、成形物を剥離して塗装シートを得た。これらのシートにて各種評価試験を行った。結果を表3に示す。

## 【0147】

評価方法および評価基準は次の通りである。

## &lt;接着性試験&gt;

各シートの塗布した面同士を接着剤にて貼り合せた試験片を、新東科学（株）製のHEDON-14DRを使用して180度剥離力を測定した。

## 評価基準；

× ; 1kg/cm未満

10

20

30

40

50

； 1 kg / cm<sup>2</sup>以上

【0148】

<磨耗性試験>

各シートの塗布した面を、平面摩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摩耗回数を測定した。

評価基準；

×；1,000回未満

；1,000～2,000回未満

；2,000回以上

【0149】

10

<真空成形性試験>

真空成形前後における各シートの表面を、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。

【0150】

<光沢度>

スガ試験機社製 直読ヘーツコンピューター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。自動車用内装材としては、光沢度は1.2以下が好ましい。

20

【0151】

<耐スクラッチ性>

各シートの塗膜を約1kg/cm<sup>2</sup>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

：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

【0152】

30

<耐候性試験>

各シートを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/m<sup>2</sup>、300～400nm)、ブラックパネル温度90°、照射時間8週間(2000kij)。

耐光性試験(外観)評価基準；

=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。

【0153】

40

<耐熱性試験>

各シートをオーブンにて試験条件を120°、1,000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。

【0154】

<耐加水分解性試験>

各シートをジャングル試験(温度：70°、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

50

; 69 ~ 40 %

× ; 40 %未満

【0155】

表3：評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
接着性試験	○	○	○	○
磨耗性試験	○	○	○	×
真空成形性試験	○	○	○	△ やや剥離性が不足
光沢度	1.1 合格	1.0 合格	0.9 合格	9.2 不合格
耐スクラッチ性	○	○	○	○
耐候性試験	○	○	○	○
耐熱性試験	○	○	○	○
耐加水分解試験	○	○	○	△

10

20

【産業上の利用可能性】

【0156】

本発明は下記の効果を奏する。

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架橋剤とを含むプラスチック用塗料の提供が可能である。該塗料は、リサイクルを考慮した環境対策品であるオレフィン系熱可塑性シートなどに使用できるVOC対応型の自動車内装用水系艶消し塗料として有用である。該塗料の塗膜は、基材との密着性、耐摩耗性、真空成形性、光沢度および耐スクラッチ性が良好である。

30

【図面の簡単な説明】

【0157】

【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】

【0158】

1 : 溶媒和されているポリマー鎖（油脂セグメント）

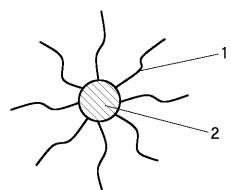
2 : 非溶媒和部分のウレアドメイン

3 : ポリウレタンゲル粒子A

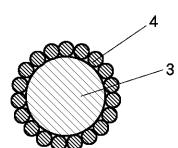
4 : ポリウレアコロイド粒子B

40

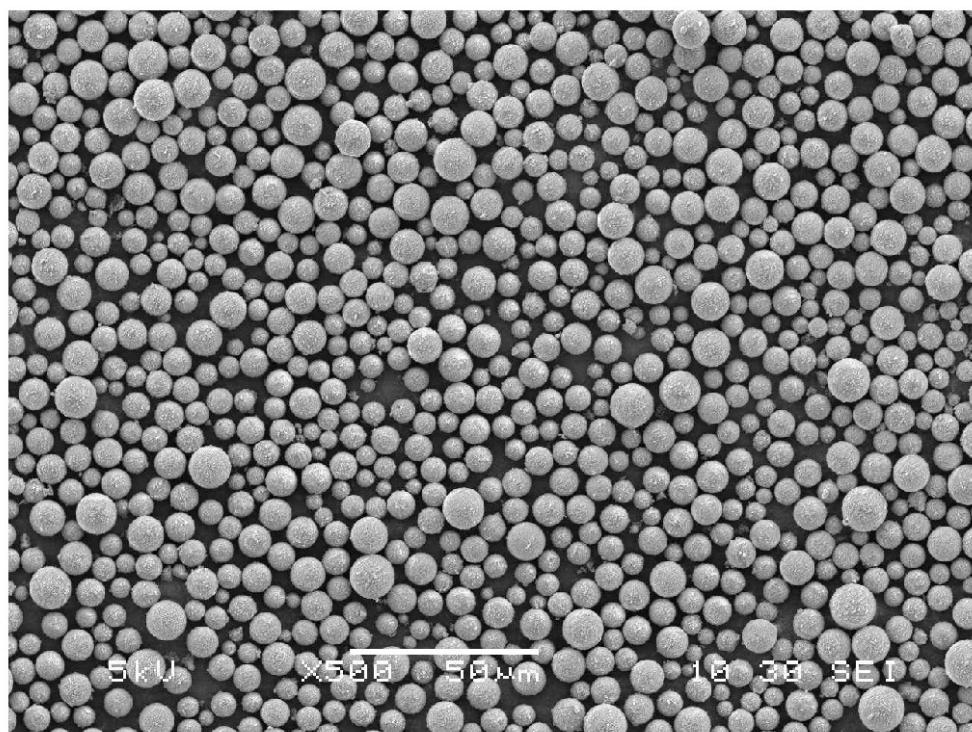
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 D 161/28	(2006.01) C 0 9 D 161/28
C 0 9 D 163/00	(2006.01) C 0 9 D 163/00
C 0 9 D 5/02	(2006.01) C 0 9 D 5/02
C 0 8 G 18/61	(2006.01) C 0 8 G 18/61

- (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 渡辺 明弘  
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 高橋 賢一  
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 花田 和行  
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

審査官 鏡 宣宏

- (56)参考文献 特開平09-235460 (JP, A)  
特開平07-097425 (JP, A)  
特開平11-080487 (JP, A)  
特開2006-142769 (JP, A)  
特開2005-232374 (JP, A)  
特開2003-342549 (JP, A)  
特開2000-063478 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 7 / 0 4 - 7 / 0 6  
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7 ; 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 ; 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0