

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4982671号
(P4982671)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl. F I
C09D 175/04 (2006.01) C O 9 D 175/04
C09D 7/12 (2006.01) C O 9 D 7/12
C09D 183/02 (2006.01) C O 9 D 183/02
C09D 127/12 (2006.01) C O 9 D 127/12
C09D 129/10 (2006.01) C O 9 D 129/10

請求項の数 6 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-38438 (P2006-38438)
 (22) 出願日 平成18年2月15日(2006.2.15)
 (65) 公開番号 特開2007-217514 (P2007-217514A)
 (43) 公開日 平成19年8月30日(2007.8.30)
 審査請求日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(73) 特許権者 000002462
 積水樹脂株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 100098464
 弁理士 河村 洸
 (74) 代理人 100149630
 弁理士 藤森 洋介
 (74) 代理人 100154449
 弁理士 谷 征史
 (74) 代理人 100117112
 弁理士 秋山 文男
 (72) 発明者 木村 武久
 茨城県古河市北利根8-5 株式会社トウ
 ベ 関東技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クリヤーコーティング組成物およびそれからなる塗装品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 水酸基含有フッ素樹脂およびイソシアネート系硬化剤を含有する樹脂組成物を含むコーティング組成物に、樹脂固形分100重量部当り、

(B) フッ素系界面活性剤0.01~1.0重量部、

(C) 紫外線吸収剤1~15重量部、

(D) オルガノシリケート化合物1~30重量部

を含有するクリヤーコーティング組成物であって、さらに

(E) シクロヘキサノン5~20重量%およびジイソブチルケトン10~50重量%を含有する溶剤

を含むクリヤーコーティング組成物。

【請求項2】

水酸基含有フッ素樹脂が、フルオロオレフィン単位を20~80重量%、ビニルエーテル単位を80~20重量%含有するフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体である請求項1記載のクリヤーコーティング組成物。

【請求項3】

フッ素系界面活性剤(B)が、パーフルオロアルキル含有オリゴマー、パーフルオロアルキル含有ポリマーおよびフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンからなる群から選択される1種以上の界面活性剤である請求項1または2記載のクリヤーコーティング組成物。

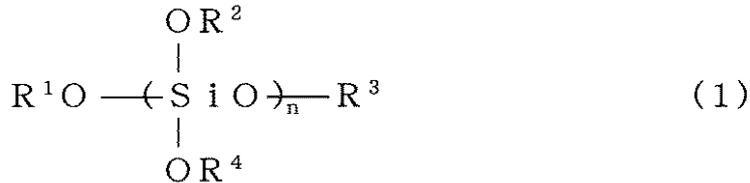
【請求項 4】

紫外線吸収剤（C）が、ヒドロキシルフェニルトリアジン系紫外線吸収剤である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のクリアーコーティング組成物。

【請求項 5】

オルガノシリケート化合物（D）が、一般式（1）：

【化 1】



10

（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ同じかまたは異なり、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。 n は、10 より大きく 30 以下の整数である。）

で表される化合物である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のクリアーコーティング組成物。

【請求項 6】

基材の上に請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のクリアーコーティング組成物からなる塗膜を有する塗装品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、クリアーコーティング組成物およびそれからなる塗装品に関する。

【背景技術】

【0002】

従来の溶剤可溶型フッ素樹脂クリアー塗料をコーティングした塗装品は、長期間屋外に曝された場合、自動車の排気ガスや塵埃等によって汚染され透明性が低下するなどの問題があった。特に、従来の溶剤可溶型フッ素樹脂クリアー塗料をポリカーボネート樹脂などからなる樹脂成形品にコーティングした塗装品は、長期間屋外に曝された場合、自動車の排気ガスや塵埃等による汚染に加えて、コーティング塗膜を透過してくる太陽光の紫外線による樹脂成形品自体の樹脂劣化により、透明性が低下する問題があった。

30

【0003】

さらに、ポリカーボネート樹脂などからなる樹脂成形品は、耐溶剤性が弱く、その上にコーティング材料を塗布した場合、ヘイズ・白化・クラックなどが生じやすいため、そのような樹脂成形品用コーティング材料には、飽和炭化水素やアルコール系溶剤などの溶解力の低い溶剤が用いられていた。また、ヘイズ・白化・クラックなどの塗膜欠陥を生じない場合でも、一般的に、コーティング材料とポリカーボネート樹脂からなる樹脂成形品との密着性は低いものである。

【0004】

一方、従来の溶剤可溶型フッ素樹脂塗料においては、芳香族、エステル、ケトン等の溶解力の高い極性溶媒を必要としており、また、硬化剤にポリイソシアネートを使用するため、アルコール系溶剤を使用できないものであった。したがって、ポリカーボネート樹脂などの樹脂成形品を、従来の溶剤可溶型フッ素樹脂塗料でコーティングする際には、樹脂成形品表面の溶剤による劣化を防ぐと共に十分な塗膜密着性を得るために、飽和炭化水素系やアルコール系溶剤などの溶解力の低い溶剤に可溶で、樹脂成形品に対して十分な密着性を有する特定の樹脂を用いたプライマーを予めコーティングする必要があった。プライマーを用いることにより、従来の溶剤可溶型フッ素樹脂塗料を塗装することはできるものの、塗装工程が 2 コート 2 ベークと複雑になり、塗装品のコストアップにつながるという問題があった。

40

【0005】

このような問題を解決する方法として、例えば、特許文献 1 には、フルオロオレフィン

50

- ビニルエーテル系共重合体およびシクロヘキサノンを含む合成樹脂用コーティング組成物が開示されている。該コーティング組成物は、合成樹脂にプライマーを必要とせずに1コート1ベークで塗装できるものの、合成樹脂成形品の耐溶剤性が弱い場合、ヘイズが高くなり透明性が損なわれるという問題があった。

【0006】

したがって、長期間屋外に曝された場合、自動車の排気ガスや塵埃等による汚れおよびポリカーボネート樹脂などの樹脂成形品自体の樹脂劣化によって、透明性が低下するという問題点を解消するとともに、ポリカーボネート樹脂などの樹脂成形品にプライマー塗装を必要とせずに1コート1ベークで塗装できるクリアーコーティング組成物はいまだないのが現状である。特に透明性を有する樹脂成型品に対するクリアーコーティング組成物はその外観および光学特性を満足させる物がないのが現状である。

10

【0007】

【特許文献1】特許第2613202号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような従来の問題を解決するものであり、長期間屋外に曝されても高い透明性が維持できるとともに、耐溶剤性が弱く、一般に塗料との十分な密着性が得られにくいポリカーボネート樹脂などの樹脂成形品に、1コート1ベークで高い透明性を損なうことなく塗装ができるクリアーコーティング組成物およびそれからなる塗装品を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

すなわち、本発明は、(A)水酸基含有フッ素樹脂およびイソシアネート系硬化剤を含有する樹脂組成物を含むコーティング組成物に、樹脂固形分100重量部当り、

(B)フッ素系界面活性剤0.01~1.0重量部、

(C)紫外線吸収剤1~15重量部、

(D)オルガノシリケート化合物1~30重量部

を含有するクリアーコーティング組成物に関する。

【0010】

(E)シクロヘキサノン5~20重量%およびジイソブチルケトン10~50重量%を含有する溶剤を含むことが好ましい。

30

【0011】

水酸基含有フッ素樹脂が、フルオロオレフィン単位を20~80重量%、ビニルエーテル単位を80~20重量%含有するフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体であることが好ましい。

【0012】

フッ素系界面活性剤(B)が、パーフルオロアルキル含有オリゴマー、パーフルオロアルキル含有ポリマーおよびフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンからなる群から選択される1種以上の界面活性剤であることが好ましい。

40

【0013】

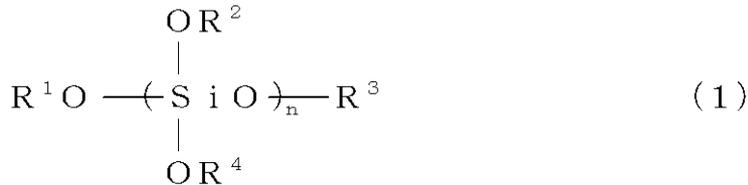
紫外線吸収剤(C)が、ヒドロキシルフェニルトリアジン系紫外線吸収剤であることが好ましい。

【0014】

オルガノシリケート化合物(D)が、一般式(1)：

【0015】

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ同じかまたは異なり、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。
 n は、10 より大きく 30 以下の整数である。)

10

で表される化合物であることが好ましい。

【0016】

また、本発明は、前記クリアーコーティング組成物からなる塗膜を有する塗装品に関する。

【発明の効果】

【0017】

本発明は、長期間屋外に曝されても密着性と高い透明性を維持できるとともに、耐溶剤性が弱く、一般に塗料との十分な密着性が得られにくいポリカーボネート樹脂などの樹脂成形品、特に透明性を有するものに対しては、1コート1ベークで高い透明性を損なうことなく塗装ができるクリアーコーティング組成物、およびそれからなる塗装品を提供することができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明は、(A) 水酸基含有フッ素樹脂およびイソシアネート系硬化剤を含有する樹脂組成物を含むコーティング組成物に、樹脂固形分 100 重量部当り、

(B) フッ素系界面活性剤 0.01 ~ 1.0 重量部、

(C) 紫外線吸収剤 1 ~ 15 重量部、

(D) オルガノシリケート化合物 1 ~ 30 重量部

を含有するクリアーコーティング組成物に関する。

【0019】

樹脂組成物 (A) は、水酸基含有フッ素樹脂およびイソシアネート系硬化剤を含有するものである。

30

【0020】

フッ素樹脂に水酸基を導入する方法としては、特に限定されるものではないが、フルオロオレフィンと重合する際に、水酸基含有単量体を共重合する方法などがあげられる。

【0021】

水酸基含有単量体としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、トリエチレングリコールモノアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルエーテル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルおよびメタクリル酸ヒドロキシプロピルなどをあげることができる。

40

【0022】

また、フルオロオレフィンとしては、一般式 (2) :



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ同じかまたは異なってもよく、水素原子、フッ素原子、塩素原子、1 価のアルキル基または 1 価のフルオロアルキル基である。)

で表わされる単量体をあげることができる。

【0023】

50

1 価のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数 1 ~ 10 のアルキル基をあげることができる。また、1 価のフルオロアルキル基としては、前記アルキル基中の 1 つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されたフルオロアルキル基をあげることができる。

【0024】

一般式(2)で表される単量体としては、具体的には、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンなどをあげることができる。

【0025】

前記フルオロオレフィン、水酸基含有単量体以外の単量体としては、特に限定されるものではなく、前記フルオロオレフィンと水酸基含有単量体と共重合できる単量体であれば用いることができる。例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブチレン-1等の
 - オレフィン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ピバリック酸ビニル、カプリル酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステル類；酢酸イソプロペニル、プロピオン酸イソプロペニルなどの脂肪酸イソプロペニルエステル類等、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸のアルキル(炭素数1~18)エステル；アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸：スチレン、
 - メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー；アクリル酸またはメタクリル酸のアミド化合物およびその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸：スチレン、
 - メチルスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族モノマー；アクリル酸またはメタクリル酸のアミド化合物およびその誘導体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、またはこれらの単量体中の1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換されたものをあげることができる。

【0026】

これらの中でも、フルオロオレフィンの共重合割合が少な過ぎると、優れた耐候性が得られない傾向があり、フルオロオレフィンの共重合割合が多過ぎると、溶剤への溶解性が低下する点から、フルオロオレフィン単位を20~80重量%、ビニルエーテル単位を80~20重量%含有するフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体であることが好ましく、フルオロオレフィン単位を40~70重量%、ビニルエーテル単位を60~30重量%含有するフルオロオレフィン-ビニルエーテル系共重合体がより好ましい。

【0027】

本発明で用いる水酸基含有フッ素樹脂の数平均分子量は、2,000~100,000であることが好ましく、5,000~30,000であることがより好ましい。数平均分子量が2,000未満であると、塗膜の耐久性、耐汚染性の保持性が低下する傾向があり、100,000をこえるとイソシアネート系硬化剤との相溶性が低下し塗料貯蔵安定性が低下する傾向がある。

【0028】

本発明で用いる水酸基含有フッ素樹脂の水酸基価は、20~200mg KOH/gであることが好ましく、20~150mg KOH/gであることがより好ましい。水酸基価が20mg KOH/g未満であると塗膜の耐久性、耐汚染性の保持性が低下する傾向があり、200mg KOH/gをこえると塗膜の耐久性、耐水性、耐汚染性が低下する傾向がある。

【0029】

イソシアネート系硬化剤としては、トリ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、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物、それらの2量体、3量体、または水またはアルコール類との反応生成物等

10

20

30

40

50

があげられる。

【0030】

水酸基含有フッ素樹脂とイソシアネート系硬化剤の混合割合は、水酸基含有フッ素樹脂の水酸基1モルに対してイソシアネート系硬化剤のイソシアネート基が0.8~2.0モルであることが好ましく、1.0~1.5モルであることがより好ましい。0.8モル未満であると塗膜の硬化が不十分となり耐溶剤性、耐汚染性などが低下する傾向があり、2.0モルをこえると未反応のイソシアネート基が塗膜中に残存し、耐候性、耐汚染性が低下する傾向がある。

【0031】

本発明のクリアーコーティング組成物には、耐溶剤性が弱く、一般に塗料との十分な密着性が得られにくいポリカーボネート樹脂などの樹脂成形品に、1コート1ベークで高い透明性を損なうことなく塗装ができる点から、シクロヘキサノン5~20重量%およびジイソブチルケトン10~50重量%を含有する溶剤(E)を用いることが好ましく、シクロヘキサノン7~15重量%、ジイソブチルケトン15~40重量%であることがより好ましく。シクロヘキサノン5重量%未満であるとポリカーボネート樹脂などに塗装した透明塗料品では、塗膜密着性が低下する傾向があり、20重量%をこえるとヘイズが大きくなり透明性が損なわれる傾向がある。本発明で用いる溶媒(E)には、ジイソブチルケトン10~50重量%を含有させることにより、高い透明性を得られるものである。

【0032】

また、溶剤(E)に含まれる、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン以外の溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ミネラルスピリット等の飽和炭化水素類、塩化メチレン、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、ジプロピルエーテル等のアルキルエーテル類、酢酸エチル、セロソルブアセテート、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等があげられる。これらの中でも樹脂組成物(A)に対する溶解性などの点から、ケトン類が好ましく、メチルイソブチルケトンがより好ましい。

【0033】

シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン以外の溶剤の添加量は、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンとの合計で100重量%となるように添加されればよく、とくに限定されるものではないが、溶剤(E)中30~85重量%であることが好ましく、35~70重量%であることがより好ましい。

【0034】

シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン以外の溶剤において、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エステル類、ケトン類が多い場合、ポリカーボネート樹脂などに塗装した透明塗料品に、表面にクラック、ヘイズ、白化などが生じる傾向があり、飽和炭化水素類が多い場合は、樹脂組成物(A)に対する溶解性が不十分になり、均一なコーティングが得られにくくなる傾向がある。

【0035】

溶剤(E)に用いるシクロヘキサノンの溶解度パラメータ(以下、SP値とする)は、9.9であり、本発明で用いる水酸基含有フッ素樹脂(SP値10.2)とポリカーボネート樹脂(SP値9.8)の双方に対して溶解性が優れるものである。そのため、ポリカーボネート樹脂への塗装では、シクロヘキサノンによって、基材表面の膨潤・溶解が起こり、コーティング組成物中の樹脂組成物(A)の基材中への拡散・溶解を助けることによって、良好な接着層を形成することができるものである。

【0036】

溶剤(E)の添加量は特に限定されるものではないが、前記樹脂組成物(A)の樹脂固形分100重量部当たり、150~500重量部であることが好ましく、200~400重量部であることがより好ましい。溶剤(E)の添加量が150重量部未満であると垂直面にエアースプレーなどで塗装した場合、塗膜の平滑性が低下する傾向があり、500重量

10

20

30

40

50

部をこえると垂直面にエアースプレーなどで塗装した場合、膜厚が確保できず耐候性が低下する傾向がある。

【0037】

フッ素系界面活性剤(B)としては、パーフルオロアルキル含有オリゴマー、パーフルオロアルキル含有ポリマー、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサン、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキルベタインなどをあげることができる。これらの中でも、樹脂および溶剤に対する相溶性および耐汚染性が低下する点から、パーフルオロアルキル含有オリゴマー、パーフルオロアルキル含有ポリマーおよびフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンからなる群から選択される1種以上の界面活性剤であることが好ましい。

10

【0038】

具体的には、パーフルオロアルキル含有オリゴマーとしては、MEGAFAC F-477(大日本インキ工業(株)製)などがあげられ、パーフルオロアルキル含有ポリマーとしては、サーフロンS-393(セイメイケミカル(株)製)などがあげられ、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンとしては、EFKA-3034(EFKA製)などがあげられる。

【0039】

フッ素系界面活性剤(B)を用いることで、コーティング組成物の表面張力を低下させることができ、ポリカーボネート樹脂などに対する濡れ性を向上させることができる。その結果、シクロヘキサノンの含有量が5~20重量%と、従来用いられていた使用量よりも少ない量でも、十分な密着力が得られるものである。

20

【0040】

フッ素系界面活性剤(B)の添加量としては、前記樹脂組成物(A)の樹脂固形分100重量部当たり、0.01~1.0重量部であることが好ましく、0.02~0.07重量部であることがより好ましい。フッ素系界面活性剤(B)の添加量が0.01重量部未満であるとポリカーボネート樹脂などに対する濡れ性が低下する傾向があり、1.0重量部をこえると耐汚染性が低下する傾向がある。

【0041】

紫外線吸収剤(C)としては、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、酸化セリウム系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、酸化亜鉛系紫外線吸収剤、シュウ酸アニリド系紫外線吸収剤、酸化チタン系紫外線吸収剤などをあげることができる。これらの中でも、耐熱性および紫外線吸収安定性に優れていることから、ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤が好ましい。

30

【0042】

ヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤としては、具体的には、2-(4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヒドロキシフェニルとオキシラン[(C10-C16主としてC12-C13アルキルオキシ)メチル]オキシランとの反応生成物、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと(2-エチルヘキシル)-グリシド酸エステルとの反応生成物、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-プトキシフェニル]-6-(2,4-ジプトキシフェニル)-1,3,5-トリアジンなどをあげることができる。

40

【0043】

紫外線吸収剤(C)の添加量としては、前記樹脂組成物(A)の樹脂固形分100重量部当たり、1~15重量部であることが好ましく、5~12重量部であることがより好ましい。3重量部未満であると耐候性が低下する傾向があり、15重量部をこえるとヘイズ、耐汚染性が低下する傾向がある。

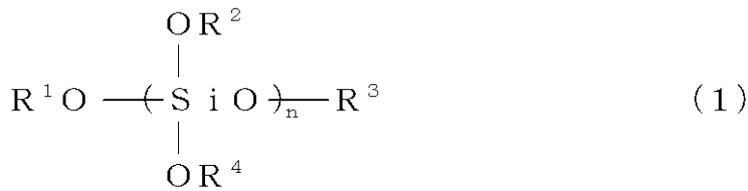
【0044】

50

オルガノシリケート化合物(D)としては、一般式(1)：

【0045】

【化2】



(式中、R¹~R⁴は、それぞれ同じかまたは異なり、炭素数1~4のアルキル基である。nは、10より大きく30以下の整数である。)

で示される化合物などをあげることができる。

【0046】

炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基などをあげることができる。

【0047】

一般式(1)で示される化合物の中でも、反応性としては、メチル基が最も高い。しかし、安定性が低い点から、溶媒への溶解性と樹脂との相溶性のバランスをとるためにメチル基をブチル基もしくはエチル基などで部分置換することなどが好ましい。

【0048】

オルガノシリケート化合物(D)を添加することで、塗装後の早い時期から塗膜表面が高い親水性を示すことができ、その結果、自動車の排気ガスや塵埃等による汚れを抑えられることで、長期間屋外に曝されて場合でも、高い透明性を維持することができる。

【0049】

オルガノシリケート化合物(D)の添加量としては、樹脂組成物(A)の樹脂固形分100重量部当たり、1~30重量部であることが好ましく、3~20重量部であることがより好ましい。1重量部未満であると耐汚染性が低下する傾向があり、30重量部をこえると塗膜が堅くなりクラックを生じたり、樹脂組成物(A)との相溶性が低下し塗膜が白濁する傾向がある。

【0050】

また、オルガノシリケート化合物(D)の加水分解を促進させる目的で触媒を添加してもよい。触媒としては、金属キレート、金属エステル、金属アルコキシドなどの金属化合物触媒が用いられ、金属としてはアルミニウム、チタン、ケイ素、錫、亜鉛などをあげることができる。具体的には、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)などをあげることができる。

【0051】

触媒の添加量としては、特に限定されるものではないが、オルガノシリケート化合物(E)100重量部あたり0.1~20重量部であることが好ましく、1~15重量部であることがより好ましい。

【0052】

本発明においては、通常、コーティング組成物に用いられるその他の材料を配合することができる。その他の材料としては、可塑剤、着色顔料、反射材、界面活性剤、消泡剤、無機質充填材、硬化触媒などをあげることができる。

【0053】

本発明のコーティング組成物の製造方法としては、とくに限定されるものではなく、通常のコーティング組成物の製造方法を採用することができる。たとえば、水酸基含有フッ素樹脂、溶剤、フッ素系界面活性剤、紫外線吸収剤などを混合、攪拌して均一にした溶液とイソシアネート系硬化剤、溶剤、オルガノシリケート化合物、触媒などを混合、攪拌し

10

20

30

40

50

て均一にした溶液を個々に製造する。そして、塗装前にこれらの溶液および粘性調整用の溶剤を調合するなどの方法があげられる。

【0054】

また、本発明は、クリヤーコーティング組成物およびそれからなる塗装品に関する。

【0055】

本発明のコーティング組成物を塗布する基材としては、特に限定されるものではない。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などの合成樹脂からなる樹脂成形品、塗装成形鋼板、ステンレス、アルミニウム、真鍮、クロムめっき鋼材などをあげることができる。

【0056】

また、本発明のコーティング組成物は、最終的に形成される塗膜の表面の、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機200時間における水に対する接触角が60°以下になることが好ましく、30°以下になることがより好ましい。60°をこえると耐汚染性が低下する傾向がある。

【実施例】

【0057】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りが無い限り、「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0058】

<外観>

目視により観察し、以下の基準により評価した。

- ・・・白化が認められなく良好である。
- ・・・若干の白化が認められるが良好である。
- ・・・白化が認められる。
- ×・・・著しい白化が認められる。

【0059】

<全光線透過率>

JIS K7105に準じて、全光線透過率(%)を測定した。

【0060】

<ヘイズ>

JIS K7105に準じて、ヘイズを測定した。

【0061】

<密着性>

塗装品を沸騰水に1時間浸漬した後に、JIS K5600による碁盤目テープ試験(すき間1mm, 升目100)で評価した。剥離しなかった升数を示す。

【0062】

<促進耐候性試験1>

メタリングウェザーメーター(スガ試験機(株)製)にて、100時間、300時間、500時間経過後の外観を目視で観察すると共に、黄色度の測定を行った。

【0063】

<促進耐候性試験2>

サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機(スガ試験(株)機)にて、200時間、1000時間、3000時間、5000時間経過後の外観を観察すると共に水接触角の測定を行った。

【0064】

<屋外暴露試験>

塗板を垂直に設置し、12ヵ月間屋外暴露した後、汚れの程度を目視で観察すると共に、明度差(L^*)、全光線透過率の測定を行った。

【0065】

<黄色度>

10

20

30

40

50

J I S K 7 1 0 5 に準じて、黄色度を測定した。

【 0 0 6 6 】

< 水接触角 >

接触角計 C A X - 1 5 0 (協和界面科学 (株) 製) を用いて液滴形成後 3 0 秒後に測定を行った。水接触角が低い程、塗膜表面の親水化が進んでいることを示す。

【 0 0 6 7 】

< 汚れの程度 >

目視により観察し、以下の基準により評価した。

・ ・ ・ 汚れが殆どなく良好である。

・ ・ ・ 汚れが少なく良好である。

・ ・ ・ 汚れが認められる。

x ・ ・ ・ 汚れが著しい。

10

【 0 0 6 8 】

< 明度差 (L^*) >

色彩色差計 C R - 2 0 0 (ミノルタ (株) 製) で暴露前と暴露後の明度 (L^*) を測定して明度差 ($L^* = \text{暴露後の } L^* - \text{暴露前の } L^*$) を求めた。なお、測定の際には、白色板を試験片の片面に宛てて測定を行った。明度差 (L^*) の値が低い程、汚れていることを示す。

【 0 0 6 9 】

< フッ素樹脂 >

フルオロオレフィン - ビニルエーテル系共重合体 (クロロトリフルオロエチレン / シクロヘキシルビニルエーテル / エチルビニルエーテル / ヒドロキシブチルビニルエーテル = 5 0 / 1 5 / 2 5 / 1 0) 、 数平均分子量 1 3 , 0 0 0 、 樹脂固形分 1 0 0 重量 % 、 水酸基価 4 7 m g K O H / g

20

【 0 0 7 0 】

< イソシアネート系硬化剤 >

コロネート H X (日本ポリウレタン工業 (株) 製、樹脂固形分 1 0 0 重量 % 、 N C O 含有量 2 1 . 3 重量 %)

【 0 0 7 1 】

< フッ素系界面活性剤 >

E F K A - 3 0 3 4 (E F K A 製)

30

【 0 0 7 2 】

< シリコン系界面活性剤 >

B Y K - 3 1 0 (B Y K 製、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン)

【 0 0 7 3 】

< 紫外線吸収剤 (ベンゾフェノン系) >

バイオソープ 1 3 0 (共同薬品 (株) 製、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン)

【 0 0 7 4 】

< 紫外線吸収剤 (トリアジン系) >

チヌビン 4 0 0 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、2 - (4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - ヒドロキシフェニルとオキシラン [(C 1 0 - C 1 6 主として C 1 2 - C 1 3 アルキルオキシ) メチル] オキシランとの反応生成物)

40

【 0 0 7 5 】

< オルガノシリケート化合物 >

M K C シリケート M S 5 8 B 3 0 (三菱化学 (株) 製、メチル基をブチル基で部分置換したメチルシリケートの縮合物、平均縮合度 1 5)

【 0 0 7 6 】

< 触媒 >

50

アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)(川研ファインケミカル(株)製、商品番号 アルミキレートD)

【0077】

実施例1~3、比較例1~6

表1に記載の配合でコーティング組成物A~Iを得た。なお、実施例1~3、比較例1~6において、水酸基含有フッ素樹脂とイソシアネート系硬化剤の混合割合は、水酸基含有フッ素樹脂の水酸基1モルに対してイソシアネート系硬化剤のイソシアネート基が1.1モルであった。

【0078】

実施例4~9、比較例7~12

透明ポリカーボネート板(三菱ガス化学(株)製、厚さ5mm)および透明アクリル樹脂板(住友化学(株)製、厚さ5mm)は両面、亜鉛めっき鋼板にポリエステル塗料を塗布し作製したポリエステル塗装鋼板およびポリウレタン樹脂成形品にポリウレタン樹脂塗料を塗布し作製したポリウレタン成形品は塗装面に、エアースプレーにて、乾燥後膜厚20μmになるように、得られたコーティング組成物A~Iを塗布し、室温にて15分間放置した後、80℃で1時間焼付乾燥を行って基材を作製した。塗膜性能試験結果を表2、3に示した。

【0079】

比較例13、14

比較例13は、コーティング組成物を塗布していないポリカーボネート板(三菱ガス化学(株)製、厚さ5mm)、比較例14は、コーティング組成物を塗布していないアクリル板(住友化学(株)製、厚さ5mm)である。

【0080】

10

20

【表 1】

表 1

配合量 (重量部)	実施例			比較例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
A	17	17	17	D	E	F	G	H	I
水酸基含有フッ素樹脂	17	17	17	17	17	17	17	17	17
イソシアネート系硬化剤	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
シクロヘキサノン	12	12	12	57.5	57.5	25.5	12	12	—
ジイソブチルケトン	16	23	39	—	—	—	—	—	—
メチルイソブチルケトン	51.5	44.5	28.5	22	22	54	67.5	67.5	79.5
フッ素系界面活性剤	0.01	0.01	0.01	—	0.01	0.01	0.01	—	0.01
シリコン系界面活性剤	—	—	—	0.06	—	—	—	0.06	—
紫外線吸収剤	—	—	—	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	1.7	1.7	1.7	—	—	—	—	—	—
オルガノシリケート化合物	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
触媒	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

【 0 0 8 1 】

【表 2】

	実施例							比較例							
	4	5	6	7	8	9	7	8	9	10	11	12	13	14	
コーティング組成物	A	B	C	C	C	C	D	E	F	G	H	I	-	-	
基材	ポリカーボネート		ポリエ ステル 鋼板	アクリル	ポリウ レタン 成形品	ポリカーボネート									アクリル
外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	○	○	×	◎	◎	
全光線透過率 (%)	88.0	88.0	88.0	93.2	-	-	86.2	86.5	86.9	88.1	87.9	87.0	86.8	93.5	
へイズ	0.2	0.2	0.2	0.1	-	-	3.6	3.4	1.9	0.8	0.7	4.8	0.1	0.1	
密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	20/100	60/100	-	-	

【 附 3 】

表 3

		実施例						比較例						
		6	7	8	9	7	8	9	8	9	13	14		
コーティング組成物		C	C	C	C	C	C	C	C	D	E	F	-	-
基材		ポリカーボネート	アクリル	ポリエステル鋼板	ポリウレタン成形品	ポリカーボネート	アクリル	ポリエステル鋼板	ポリウレタン成形品	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	ポリカーボネート	アクリル
促進耐候性試験1	100時間	異常なし	-	-	-	異常なし	-	-	-	-	異常なし	異常なし	異常なし	-
	300時間	-0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-1.1	-1.4	6.8	-
	500時間	異常なし	-	-	-	-	-	-	-	-	一部はく離	異常なし	黄変	-
	200時間	-0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	13.8	-0.7	13.4	-
	1000時間	異常なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	異常なし	黄変大	-
促進耐候性試験2	3000時間	-0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.2	24.3	-
	5000時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	-
	初期	23	26	35	27	26	26	35	27	76	27	31	-	-
	12ヵ月	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	-
	3000時間	17	21	30	-	17	21	30	-	74	24	29	-	-
屋外暴露試験	5000時間	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	-
	初期	16	16	-	-	16	16	-	-	72	20	24	-	-
	12ヵ月	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	一部はく離	一部はく離	一部はく離	-	-
	3000時間	15	17	29	-	15	17	29	-	-	-	-	-	-
	5000時間	86.3	-	-	-	86.3	-	-	-	86.9	86.4	85.9	88.2	91.6
屋外暴露試験	初期	◎	-	-	-	◎	-	-	-	×	◎	◎	×	×
	12ヵ月	-0.08	-	-	-	-8.61	-	-	-	-8.61	-1.17	-1.37	-8.82	-6.17
	3000時間	85.8	-	-	-	75.3	-	-	-	75.3	85.9	85.9	77.3	80.7

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

本発明のクリヤーコーティング組成物は、1コート1ベークでき、かつ高い透明性を損なうことなく塗装ができ、長期間屋外に曝されても密着性と高い透明性を維持できることより、たとえば道路や鉄道に設置されている遮音壁、自動車などの樹脂製窓、建築物などの樹脂製採光窓、カーポートやアーケードなどの屋根材に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 5 D 7/24 (2006.01) B 0 5 D 7/24 3 0 2 L

- (72)発明者 川上 寿夫
三重県伊賀市柘植町2700 株式会社トウペ 関西技術研究所内
- (72)発明者 加来 保紀
茨城県古河市北利根8-5 株式会社トウペ 関東技術研究所内
- (72)発明者 小出 崇志
滋賀県蒲生郡竜王町大字鏡字谷田731-1 積水樹脂株式会社内
- (72)発明者 松岡 豊
滋賀県蒲生郡竜王町大字鏡字谷田731-1 積水樹脂株式会社内

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開平08-012922(JP,A)
特開2002-256217(JP,A)
特開2004-256679(JP,A)
特開平06-271807(JP,A)
特開平01-249839(JP,A)
特開平04-198286(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1 2 7 / 1 2、1 2 9 / 1 0、1 7 5 / 0 4、1 8 3 / 0 2