

(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2014-25062

(P2014-25062A)

(43) 公開日 平成26年2月6日(2014. 2. 6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 101/10 (2006.01)	CO9D 101/10	4 J O 3 8
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12	
CO9D 5/29 (2006.01)	CO9D 5/29	
CO9D 133/10 (2006.01)	CO9D 133/10	
CO9D 133/14 (2006.01)	CO9D 133/14	
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2013-130685 (P2013-130685)	(71) 出願人	000001409
(22) 出願日	平成25年6月21日 (2013. 6. 21)		関西ペイント株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-140001 (P2012-140001)		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(32) 優先日	平成24年6月21日 (2012. 6. 21)	(72) 発明者	若杉 幸憲
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株式会社内
		(72) 発明者	湯川 嘉之
			愛知県みよし市筋生町平地1番地 関西ペイント株式会社内
		Fターム(参考)	4J038 BA041 CC061 CG031 CG141 CH031 CH071 CH121 CJ031 DG191 DG272 DG302 GA03 GA06 KA08 MA14 NA01 NA03 NA11 NA12 PC08

(54) 【発明の名称】 光輝性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】意匠性が高く、且つ素材付着性、特にプラスチック基材に対する付着性に優れ、耐候性等の塗膜物性にも優れて、しかも塗膜中の植物由来原料の割合が高い塗膜を形成し得る光輝性塗料組成物を提供する。

【解決手段】セルロースアセテートブチレート及びセルロースアセテートプロピオネートから選ばれる少なくとも1種であり、且つ数平均分子量55,000以上のセルロース誘導体(A)、アクリル樹脂(B)、及び光輝性顔料(C)を含有する光輝性塗料組成物であって、セルロース誘導体(A)とアクリル樹脂(B)との使用比が、固形分質量比で(A)/(B)=40/60~80/20の範囲内であり、アクリル樹脂(B)が特定の水酸基含有アクリル樹脂(B-1)を含有し、光輝性顔料(C)の含有量が(A)及び(B)の合計固形分100質量部に対して0.5~30質量部であることを特徴とする光輝性塗料組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

セルロースアセートブチレート及びセルロースアセートプロピオネートから選ばれる少なくとも 1 種であり、且つ数平均分子量 55,000 以上のセルロース誘導体 (A)、アクリル樹脂 (B)、及び光輝性顔料 (C) を含有する光輝性塗料組成物であって、

セルロース誘導体 (A) とアクリル樹脂 (B) との使用比が、固形分質量比で (A) / (B) = 40 / 60 ~ 80 / 20 の範囲内であり、

アクリル樹脂 (B) が、その成分の少なくとも一部として、メチルメタクリレート (a) 65 ~ 90 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー (b) 1 ~ 35 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー (c) 0 ~ 34 質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂 (B-1) を含有し、

光輝性顔料 (C) の含有量が、セルロース誘導体 (A) 及びアクリル樹脂 (B) の合計固形分 100 質量部に対して 0.5 ~ 30 質量部であることを特徴とする光輝性塗料組成物。

【請求項 2】

さらにアクリル樹脂 (B) が、その成分の少なくとも一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマー (d) 10 ~ 35 質量%、スチレン (e) 35 ~ 65 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー (f) 0 ~ 55 質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂 (B-2) を含有する請求項 1 記載の光輝性塗料組成物。

【請求項 3】

さらにブロックされてよいポリイソシアネート化合物 (D) を含有する請求項 1 又は 2 に記載の光輝性塗料組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の光輝性塗料組成物が塗装された物品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、意匠性が高く、且つ素材付着性、特にプラスチック基材に対する付着性に優れ、耐候性等の塗膜物性にも優れて、しかも塗膜中の植物由来原料の割合が高い塗膜を形成し得る光輝性塗料組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、自動車内外板部や樹脂部品、家電品などの塗装において、より高級感のある意匠が求められるようになり、メタリック塗料や干渉色塗料といった光輝性顔料を用いた塗料が多く用いられている。特に金属光沢感（キラキラ感）があり、しかもフリップフロップ性が高い塗膜の要求は強く、これらの要求に応じて、例えば、厚さが 0.01 ~ 0.2 μm、アスペクト比が 100 ~ 300 の薄片状のアルミニウム顔料を使った塗料が提案されている（例えば、特許文献 1）。

【0003】

しかしながら、薄片状のアルミニウム顔料を用いても、塗膜中でアルミニウム薄片は様々な方向に向き、全てのアルミニウム薄片を素材と平行に配向させるということは困難であり、フリップフロップ性の低下や白色度の低下が起きる場合がある。そこで特許文献 2 では、鱗片状のアルミニウム顔料を素材と平行に配向させるため、アルミニウム顔料と有機溶剤だけの組成物を塗装する方法が開示されているが、この方法ではアルミニウム顔料の配向性は制御できるが、アルミニウム顔料層が凝集破壊しやすいという不具合があった。

【0004】

これに対し特許文献 3 では、光輝性顔料を高濃度に含有する有機溶剤系熱硬化性ベース塗料を固形分が 3 ~ 13 重量%になるまで有機溶剤で希釈した後、薄膜となるよう塗装して光輝性塗膜を形成することによって光輝性顔料が素材に対して平行に密に配位して意匠

性の非常に高い塗膜を形成できることが提案されている。しかしながらこの塗料では、特にプラスチック素材に対する付着性が不十分であり、また耐水性、耐候性の点から上層にクリアー塗料を塗装する必要があった。

【 0 0 0 5 】

一方、近年、地球温暖化による影響低減の視点から、世界的レベルで炭酸ガス排出量の削減が求められており、石油に替わる再生可能な資源であって、地球上の炭酸ガス循環において炭酸ガスの放出量を増大させない植物由来原料を積極的に利用することが求められており、塗料業界においてこのような原料を多く使用した塗料の開発が求められている。ニトロセルロースやセルロースアセートブチレート等のセルロース誘導体は上記観点から有用な原料であるが、セルロースの変性部分は植物由来ではないので、塗膜中の植物由来度（植物由来原料の割合）を高めて日本バイオマスプラスチック協会（JBP A）認定基準に到達しようとするすると相当量のセルロース誘導体を含む必要があり、意匠性が高く且つ素材付着性や耐候性等の塗膜物性を有する塗膜を形成することが困難であった。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 1 0 6 6 8 6 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 1 9 2 4 5 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 3 1 3 9 8 3 号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、光輝性顔料が良好に配向して意匠性が高く、且つ素材付着性、特にプラスチック基材に対する付着性に優れ、耐候性等の塗膜物性にも優れて、しかも塗膜中の植物由来原料の割合が高い塗膜を形成し得る光輝性塗料組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、高分子量で特定のセルロース誘導体と特定のアクリル樹脂及び光輝性顔料を特定の割合で含有する塗料とすることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 9 】

すなわち本発明は、

1．セルロースアセートブチレート及びセルロースアセートプロピオネートから選ばれる少なくとも 1 種であり、且つ数平均分子量 5 5 , 0 0 0 以上のセルロース誘導体（A）、アクリル樹脂（B）、及び光輝性顔料（C）を含有する光輝性塗料組成物であって、

セルロース誘導体（A）とアクリル樹脂（B）との使用比が、固形分質量比で（A）/（B）= 4 0 / 6 0 ~ 8 0 / 2 0 の範囲内であり、

アクリル樹脂（B）が、その成分の少なくとも一部として、メチルメタクリレート（a）6 5 ~ 9 0 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）1 ~ 3 5 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0 ~ 3 4 質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B - 1）を含有し、

40

光輝性顔料（C）の含有量が、セルロース誘導体（A）及びアクリル樹脂（B）の合計固形分 1 0 0 質量部に対して 0 . 5 ~ 3 0 質量部であることを特徴とする光輝性塗料組成物、

2．さらにアクリル樹脂（B）が、その成分の少なくとも一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマー（d）1 0 ~ 3 5 質量%、スチレン（e）3 5 ~ 6 5 質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（f）0 ~ 5 5 質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B - 2）を含有する 1 項記載の光輝性塗料組成物、

3．さらにブロックされてよいポリイソシアネート化合物（D）を含有する 1 又は 2 項に

50

記載の光輝性塗料組成物、

4. 1ないし3のいずれか1項に記載の光輝性塗料組成物が塗装された物品、
に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、光輝性顔料が良好に配向して意匠性が高く、且つ素材付着性、特にプラスチック基材に対する付着性に優れ、1コートでも耐候性等の塗膜物性にも優れた光輝性塗膜を形成することができる。しかも塗膜中の植物由来原料の割合が高くでき、BPA認定の下限である25質量%以上も達成可能である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の光輝性塗料組成物は、セルロースアセテートブチレート及びセルロースアセテートプロピオネートから選ばれる少なくとも1種のセルロース誘導体(A)、アクリル樹脂(B)、及び光輝性顔料(C)を含有する。

【0012】

本発明で用いられるセルロース誘導体(A)は、セルロースアセテートブチレート及びセルロースアセテートプロピオネートから選ばれる少なくとも1種で、且つ数平均分子量が55,000以上、特に塗料製造時の安定性、得られる塗膜の意匠性等の点から、60,000~100,000の樹脂であり、特に得られる塗膜の耐水性等の点から、セルロースアセテートブチレートが好適である。セルロースアセテートブチレートは、通常、セルロースを酢酸及び酪酸(又は無水酪酸)でトリエステル化した後、加水分解することによって得られるものであり、一般的には、アセチル基含有量が2~30重量%、ブチリル基含有量が17~53重量%、水酸基含有量が1~5%の樹脂が市販されている。その市販品の具体例には、例えば「CAB-500-5」(アセチル基含有量=4%、ブチリル基含有量=51%、数平均分子量:57,000)、「CAB-381-20」(アセチル基含有量=13.5%、ブチリル基含有量=37%、数平均分子量:70,000)、「CAB-171-15」(アセチル基含有量=29.5%、ブチリル基含有量=17%、数平均分子量:65,000)(いずれもイーストマンケミカルプロダクト社製、商品名)などが例示できる。またセルロースアセテートプロピオネートの市販品としては、「CAP-482-20」(アセチル基含有量=2.5%、プロピオニル基含有量=46%、数平均分子量:75,000)(イーストマンケミカルプロダクト社製、商品名)などが例示できる。

【0013】

なお、本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)を用いて測定した保持時間(保持容量)を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間(保持容量)によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。カラムは、「TSK gel G-4000H×L」、「TSK gel G-3000H×L」、「TSK gel G-2500H×L」、「TSK gel G-2000H×L」(いずれも東ソー(株)社製、商品名)の4本を用い、移動相;テトラヒドロフラン、測定温度;40、流速;1ml/分、検出器;RIの条件で行ったものである。

【0014】

本発明の光輝性塗料組成物には、さらに植物由来度を高める点から、セルロース誘導体(A)以外のセルロース誘導体や植物性繊維を塗膜性能に影響しない範囲で配合することができる。セルロース誘導体(A)以外のセルロース誘導体としては、例えば、数平均分子量55,000未満のセルロースアセテートブチレートやセルロースアセテートプロピオネートなどが挙げられる。これらはセルロース誘導体(A)との合計固形分質量を基準として50質量%以下、特に25質量%以下とすることが、得られる塗膜の意匠性等の点から望ましい。

【0015】

10

20

30

40

50

本発明では、特に、環境負荷を低減し、植物由来度を高くする観点から、得られる乾燥塗膜中にセルロース誘導体(A)を含む全てのセルロース誘導体が45質量%以上、特に48質量%以上含まれることが好適である。植物由来度は、乾燥塗膜中の植物由来材料の割合(質量%)を表すものであり、セルロース誘導体から植物由来材料の割合を算出する場合には、アセチル基含有量及びブチリル基、プロピオニル基含有量を減じて算出される。

【0016】

本発明で用いられるアクリル樹脂(B)は、通常、(メタ)アクリレートモノマーなどの重合性不飽和モノマーを溶液重合等それ自体既知の重合方法によって共重合することにより得られるものである。

【0017】

前記の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物や、該多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステル化物にε-カプロラク톤を開環重合した化合物等の水酸基含有重合性不飽和モノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル等の(メタ)アクリルアミド又はその誘導体；2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-(メタクリロイルオキシ)エチルトリメチルアンモニウムブロマイド等の第4級アンモニウム塩基含有モノマー；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の(メタ)アクリルアミド-アルカンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホアルキル(メタ)アクリレート；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン；アリルメタクリレート等の多ビニル化合物；-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0018】

尚、本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

【0019】

前記の重合性不飽和モノマーの共重合は、溶液重合法による共重合が好適であり、例えば、重合性不飽和モノマーとラジカル重合開始剤の混合物を、有機溶剤に溶解もしくは分散せしめ、通常、約80～約200の温度で、1～10時間程度撹拌しながら加熱し

10

20

30

40

50

て重合させる方法を挙げることができる。

【0020】

本発明では、被塗物との付着性等向上の点から、上記アクリル樹脂（B）が、その成分の少なくとも一部として、メチルメタクリレート（a）65～90質量%、特に70～85質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）1～35質量%、特に5～30質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0～34質量%、特に0～25質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B-1）を含有するものである。

【0021】

上記の通り得られる水酸基含有アクリル樹脂（B-1）は、水酸基価が5～160mg KOH/g、好ましくは24～130mg KOH/gの範囲内であることが望ましく、また得られる塗膜の意匠性や耐候性等の点から、重量平均分子量が5,000～100,000、好ましくは10,000～70,000の範囲内であることが望ましい。

10

【0022】

さらに本発明では、得られる塗膜の意匠性向上の点から、上記アクリル樹脂（B）が、その成分の少なくとも一部として、水酸基含有重合性不飽和モノマー（d）10～35質量%、特に15～25質量%、スチレン（e）35～65質量%、特に35～55質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（f）0～55質量%、特に20～50質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B-2）を含有することが好適である。

【0023】

上記の通り得られる水酸基含有アクリル樹脂（B-2）は、水酸基価が45～160mg KOH/g、好ましくは70～120mg KOH/gの範囲内であることが望ましく、また得られる塗膜の意匠性や耐候性等の点から、重量平均分子量が3,000～30,000、好ましくは6,000～20,000の範囲内であることが望ましい。

20

【0024】

本発明では、得られる塗膜の意匠性、付着性、耐候性等の点から、前記セルロース誘導体（A）と上記アクリル樹脂（B）との使用比が、固形分質量比で（A）/（B）=40/60～80/20、特に50/50～70/30の範囲内とする。前述の水酸基含有アクリル樹脂（B-1）は、セルロース誘導体（A）と上記アクリル樹脂（B）の合計固形分を基準として、5～30質量%、好ましくは10～20質量%配合されることが望ましく、水酸基含有アクリル樹脂（B-2）は、セルロース誘導体（A）と上記アクリル樹脂（B）の合計固形分を基準として、0～30質量%、好ましくは10～30質量%配合されることが望ましい。

30

【0025】

本発明で用いられる光輝性顔料（C）としては、メタリック顔料、光干渉顔料等をあげることができる。メタリック顔料としては、代表的なものとして、アルミニウム、酸化アルミニウム、銅、亜鉛、鉄、ニッケル、スズ等の金属または合金等の無着色あるいは着色された金属製光輝剤等をあげることができ、又、特殊な金属蒸着フィルムフレーク等も含まれる。光干渉顔料としては、雲母、金属酸化物で表面被覆した雲母、雲母状酸化鉄、グラファイト顔料、ホログラム顔料などが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は2種以上組み合わせて使用することができる。

40

【0026】

光輝性顔料（C）の含有量は、得られる塗膜の意匠性等の点から、前記セルロース誘導体（A）及びアクリル樹脂（B）の合計固形分100質量部に対して0.5～30質量部、特に5～25質量部の範囲内である。

【0027】

本発明の光輝性塗料組成物は、成分（A）、成分（B）及び成分（C）を必須とするものであり、さらにブロックされてよいポリイソシアネート樹脂（D）を含有することができる。

【0028】

ブロックされてよいポリイソシアネート化合物（D）としては、ポリイソシアネート化

50

合物、ブロック化ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0029】

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート類；これらの脂肪族ポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物、アロファネートタイプ付加物、ウレトジオンタイプ付加物；イソホロ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)、メチルシクロヘキサン-2, 4-もしくは-2, 6-ジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類；これらの脂環族ジイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；これらの芳香族ジイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；水添MDI及び水添MDIの誘導体；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物；これらのウレタン化付加物のビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等を挙げることができる。

10

20

【0030】

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記のポリイソシアネート化合物のイソシアネート基にブロック剤を付加させたものであり、そして付加によって生成するブロックポリイソシアネート化合物は常温においては安定であるが、塗膜の焼付け温度(通常約80~約200)に加熱した際、ブロック剤が解離して遊離のイソシアネート基を再生するものであることが望ましい。このような要件を満たすブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、アルコール系、エーテル系、オキシム系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、ピラゾール系等のブロック剤が挙げられる。これらのうち特に、活性メチレン系やピラゾール系のブロック剤によるブロック化ポリイソシアネート化合物が好適である。

30

【0031】

ブロックされてよいポリイソシアネート樹脂(D)を使用する場合には、その含有量は前記セルロース誘導体及びアクリル樹脂(B)の合計固形分量100質量部に対して、50質量部以下、特に5~40質量部の範囲内が適当である。

【0032】

本発明の光輝性塗料組成物は、さらに必要に応じて、着色顔料、体質顔料などの顔料類、非水分散樹脂、ポリマー微粒子、硬化触媒、有機溶剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、顔料分散剤、硬化触媒などの塗料用添加剤を適宜組み合わせることで配合することができる。

【0033】

着色顔料としては、酸化チタン等の白色顔料、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラックなどの黒色顔料、黄色酸化鉄、チタンイエロー、モノアゾイエロー、縮合アゾイエロー、アゾメチンイエロー、ビスマスバナデート、ベンズイミダゾロン、イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ベンジジンイエロー、パーマネントイエロー等の黄色顔料、パーマネントオレンジ等の橙色顔料、赤色酸化鉄、ナフトールAS系アゾレッド、アンサンスロン、アンスラキノニルレッド、ペリレンマルーン、キナクリドン系赤顔料、ジケトピロロピロール、ウォッチングレッド、パーマネントレッド等の赤色顔料、コバルト紫、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット等の紫色顔料、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、スレンブルーなどの青色顔料、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などが挙げ

40

50

られる。

【0034】

体質顔料としては、バリタ粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、マイカ粉などが挙げられる。

【0035】

本発明の光輝性塗料組成物は、形成塗膜の意匠性向上の点から、固形分が3～20重量%、特に4～15重量%になるまで有機溶剤で希釈して塗装することが望ましい。希釈に用いる有機溶剤は特に限定されるものではなく、例えば炭化水素系、エステル系、エーテル系、アルコール系、ケトン系などの通常の塗料用溶剤が使用できる。

10

【0036】

本発明では、上記光輝性塗料組成物を被塗物上に塗装して、塗装物品を得ることができる。

【0037】

上記被塗物の素材としては、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ステンレス鋼、ブリキ、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Feなど）メッキ鋼などの金属材料；ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、ポリカーボネート-ポリブチレンテレフタレート（PC/PBT）樹脂などの熱可塑性ポリエステル樹脂；アクリロニトリル-スチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート（ASA）樹脂などのスチレン系樹脂；その他ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオキシメチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂などまたはこれらのハイブリッド樹脂や繊維強化プラスチック（Fiber-Reinforced Plastics）などやエンジニアリング樹脂などのプラスチック材料（合成樹脂成型品）；ガラス、セメント、コンクリートなどの無機材料；木材；繊維材料（紙、布など）などを挙げることができ、特にプラスチック材料（合成樹脂成型品）が好適である。これらの素材に応じて適宜、脱脂処理や表面処理して被塗物とすることができる。さらに、上記被塗物に下塗り塗膜や中塗り塗膜を形成させたものを被塗物とすることもできる。

20

30

【0038】

本発明の光輝性塗料組成物を塗装する方法は、特に限定されない。例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機、浸漬塗装、刷毛などにより塗装することができる。塗装の際、静電印加を行ってもよい。

【0039】

本発明の光輝性塗料組成物による塗膜は、通常、硬化膜厚で通常3～50μm、好ましくは3～30μm、さらに好ましくは5～15μmの範囲内とすることができる。

【0040】

本発明の光輝性塗料組成物の塗膜形成方法における、加熱条件は特に限定されないが、50～100℃、好ましくは50～90℃で10～90分間保持することにより行なうことができる。熱によりプラスチック材料に変形が伴う場合の加熱条件は、例えばABS樹脂などを用いる場合には、50～80℃で10～90分間保持することが好ましい。

40

【0041】

また、本発明の光輝性塗料組成物を塗装して、得られた塗膜上に、クリアー塗料組成物を塗装することができる。

【0042】

さらに被塗物上に、着色塗料組成物を塗装して、得られた塗膜上に、本発明の光輝性塗料組成物を塗装することもできる。

【実施例】

【0043】

50

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」及び「%」は、別記しない限り、それぞれ、「質量部」及び「質量%」を示す。

製造例 1

攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器に、酢酸ブチル 4.5 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 110 で攪拌し、この中にメチルメタクリレート 7.5 部、エチルアクリレート 1.5 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 8 部、アクリル酸 2 部、酢酸ブチル 1.0 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.6 部の混合物を 4 時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で 2 時間熟成した。その後さらに酢酸ブチル 1.5 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.0 部の混合物を 3 時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成させたのち、メチルエチルケトン 3.0 部で希釈し、固形分 50% の水酸基含有アクリル樹脂 (B1) 溶液を得た。

10

【0044】

得られた水酸基含有アクリル樹脂 (B1) の酸価は 15.6 g KOH / g、水酸基価は 34.5 mg KOH / g、重量平均分子量は 47,000 であった。

【0045】

製造例 2

攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器に、酢酸ブチル 4.5 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 110 で攪拌し、この中にメチルメタクリレート 6.8 部、エチルアクリレート 8 部、n-ブチルアクリレート 1.0 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.2 部、アクリル酸 2 部、酢酸ブチル 1.0 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2 部の混合物を 4 時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で 1 時間熟成した。その後さらに酢酸ブチル 1.5 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5 部の混合物を 1 時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後 1 時間熟成させたのち、メチルエチルケトン 3.0 部で希釈し、固形分 50% の水酸基含有アクリル樹脂 (B2) 溶液を得た。

20

【0046】

得られた水酸基含有アクリル樹脂 (B2) の酸価は 15.6 mg KOH / g、水酸基価は 51.8 mg KOH / g、重量平均分子量は 20,000 であった。

【0047】

製造例 3

製造例 2 において、スチレン 3.3 部、メチルメタクリレート 2.3 部、n-ブチルアクリレート 2.3 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.0 部、アクリル酸 1 部、酢酸ブチル 1.0 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2 部の混合物を用いる以外は製造例 2 と同様にして、固形分 50% の水酸基含有アクリル樹脂 (B3) 溶液を得た。

30

【0048】

得られた水酸基含有アクリル樹脂 (B3) の酸価は 7.8 mg KOH / g、水酸基価は 86.3 mg KOH / g、重量平均分子量は 22,000 であった。

【0049】

製造例 4

攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器に、エチル-3-エトキシプロピオネート 4.0 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 150 で攪拌し、この中にスチレン 4.0 部、n-ブチルアクリレート 3.0 部、n-ブチルメタクリレート 5 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2.4 部、アクリル酸 1 部、「スワゾール 1000」(丸善石油化学社製、商品名、石油系溶剤) 1.5 部及びジ-t-アミルパーオキサイド 4 部の混合物を 5 時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で 2 時間熟成し、固形分 65% の水酸基含有アクリル樹脂 (B4) 溶液を得た。

40

【0050】

得られた水酸基含有アクリル樹脂 (B4) の酸価は 7.8 g KOH / g、水酸基価は 103.6 mg KOH / g、重量平均分子量は 7,500 であった。

50

【 0 0 5 1 】

製造例 5

製造例 4 において、スチレン 1 0 部、メチルメタクリレート 2 0 部、2 - エチルヘキシルアクリレート 2 0 部、イソボルニルアクリレート 3 0 部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 2 0 部、「スワゾール 1 0 0 0」1 5 部及びジ - t - アミルパーオキサイド 3 部の混合物を用いる以外は製造例 4 と同様にして、固形分 6 5 % の水酸基含有アクリル樹脂 (B 5) 溶液を得た。

【 0 0 5 2 】

得られた水酸基含有アクリル樹脂 (B 5) の水酸基価は 9 6 . 7 m g K O H / g 、重量平均分子量は 6 , 0 0 0 であった。

10

【 0 0 5 3 】

製造例 6

攪拌混合容器内に、メチルエチルケトン 2 6 4 部、シクロヘキサノン 1 3 2 部及び「C A B - 3 8 1 - 2 0」(注 1) を 7 0 部加え、異物がなくなるまで攪拌混合し、透明な固形分 1 5 % のセルロースアセテートブチレート溶液 (A 1) を得た。

【 0 0 5 4 】

製造例 7

製造例 6 において「C A B - 3 8 1 - 2 0」を「C A P - 4 8 2 - 2 0」(注 2) にかえて用いる以外はすべて製造例 6 と同じとし、透明な固形分 1 5 % のセルロースアセテートプロピオネート溶液 (A 2) を得た。

20

【 0 0 5 5 】

製造例 8

攪拌混合容器内に、酢酸ブチル 2 8 0 部及び「C A B - 5 5 1 - 0 . 2」(注 3) を 7 0 部加え、異物がなくなるまで攪拌混合し、透明な固形分 2 0 % のセルロースアセテートブチレート溶液 (A 3) を得た。

【 0 0 5 6 】

製造例 9

製造例 8 において「C A B - 5 5 1 - 0 . 2」を「ニトロセルロース D H X 3 0 - 5 0」(注 4) にかえて用いる以外はすべて製造例 6 と同じとし、透明な固形分 2 0 % のニトロセルロース溶液 (A 4) を得た。

30

【 0 0 5 7 】

(注 1) 「C A B - 3 8 1 - 2 0」: セルロースアセテートブチレート、イ - ストマンケミカルプロダクト社製、商品名、アセチル基含有量 = 1 3 . 5 % 、ブチリル基含有量 = 3 7 % 、数平均分子量: 7 0 , 0 0 0 。

【 0 0 5 8 】

(注 2) 「C A P - 4 8 2 - 2 0」: セルロースアセテートプロピオネート、イ - ストマンケミカルプロダクト社製、商品名、アセチル基含有量 = 2 . 5 % 、プロピオニル基含有量 = 4 6 % 、数平均分子量: 7 5 , 0 0 0 。

【 0 0 5 9 】

(注 3) 「C A B - 5 5 1 - 0 . 2」: セルロースアセテートブチレート、イ - ストマンケミカルプロダクト社製、商品名、アセチル基含有量 = 2 . 0 % 、ブチリル基含有量 = 5 2 % 、数平均分子量: 3 0 , 0 0 0 。

40

【 0 0 6 0 】

(注 4) 「ニトロセルロース D H X 3 0 - 5 0」: ニトロセルロース、ノーベル社製、商品名、窒素含有量約 1 2 % 、数平均分子量: 7 6 , 0 0 0 。

【 0 0 6 1 】

光輝性塗料の製造

実施例 1

攪拌混合容器内に、セルロースアセテートブチレート溶液 (A 1) を 4 6 7 部と水酸基含有アクリル樹脂 (B 1) 溶液を 3 0 部、水酸基含有アクリル樹脂 (B 4) 溶液を 2 3 部

50

、を加え、攪拌混合しながら、固形分 55% のアルミニウムペースト「BP - 6360」(東洋アルミニウム社製、商品名)を 36.4 部加え、さらに表面調整剤「ディスパロン LS - 009」(楠本化成社製、商品名)を 0.5 部、紫外線吸収剤「TINUVIN 384 - 2」(BASF 社製、商品名)を 1 部および光安定剤「TINUVIN 292」(BASF 社製、商品名)を 1.5 部加えて、攪拌混合した。この混合溶液に硬化剤としてポリイソシアネート「スミジュール N3300」(住友バイエルウレタン(株)製、商品名、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物、固形分含有率 100%)を 30 部加え、均一に混合して、光輝性塗料(1)を得た。

【0062】

実施例 2 ~ 10 及び比較例 1 ~ 6

10

実施例 1 において、配合組成を表 1 に示すとおりとする以外は実施例 1 と同様に操作して、各光輝性塗料(2) ~ (16)を得た。

尚、表 1 中の配合量は、固形分の配合量を示す。

【0063】

【表 1】

表 1

	実施例										比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6
光輝性塗料 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
セルロースアセテートブチレート (A1)	70		70	70	70	70	53	47	35	30		15				70
セルロースアセテートプロピオレート (A2)		70														
セルロースアセテートブチレート (A3)							17	23	35						70	
ニトロセルロース (A4)													40	40		
水酸基含有アクリル樹脂 (B1)	15	15		15		30	15	15	15	10.0	10	10	10	10	15	
水酸基含有アクリル樹脂 (B2)			15		15											
水酸基含有アクリル樹脂 (B3)											90	75	50			15
水酸基含有アクリル樹脂 (B4)	15	15	15				15	15	15	10.0					15	15
水酸基含有アクリル樹脂 (B5)				15	15									50		
アルミニウムペースト	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
表面調整剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
紫外線吸収剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
光安定剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリイソシアネート	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	60	60	60	30.0	30.0	30.0
乾燥塗膜中の植物由来材料の割合 (%)	22.7	23.6	22.7	22.7	22.7	22.7	22.3	22.1	21.9	25.9	0.0	4.1	10.9	13.1	21.1	22.7

【0064】

試験板の作製

実施例 11 ~ 22 及び比較例 7 ~ 13

表 2 に示すように被塗物を選択し、これに実施例及び比較例で得た光輝性塗料を、メチルイソブチルケトン/シクロヘキサノン/「スワゾール 1500」(商品名、コスモ石油社製、石油系芳香族炭化水素系溶剤) = 48/48/4 (質量比) の混合溶剤を添加することにより、イワタカップにて 20 で 22 秒の粘度になるように調整をし、エアスプレーを用いて、乾燥膜厚が 8 ~ 10 μm となるように塗装して、常温で 5 分セッティングを

行った後、次いで、65 で15分間乾燥させて各試験板を得た。

【0065】

得られた試験板について評価に供した評価結果を表2に併せて示す。

【0066】

(ABS被塗物)

100mm×150mm×3.0mmのABS板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂してABS被塗物とした。

【0067】

(PC/PBT被塗物)

100mm×150mm×3.0mmのPC/PBT板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂してPC/PBT被塗物とした。

10

【0068】

試験方法

(*1)仕上がり性：

各試験板を目視にて観察し、メタリックムラの発生度合を下記基準で評価した。

【0069】

：メタリックムラがほとんど認められず、極めて優れた塗膜外観を有する

○：メタリックムラがわずかに認められるが、優れた塗膜外観を有する

：メタリックムラが認められ、塗膜外観がやや劣る

×：メタリックムラが多く認められ、塗膜外観が劣る。

20

【0070】

(*2)付着性(初期)：

試験板の塗膜面にJIS K 5600-5-6(1990)に準じて塗膜に2mm×2mmのゴバン目100個を作り、その面にセロハン粘着テープを貼着し、急激に剥がした後に、塗面に残ったゴバン目塗膜の数を評価した。

：残存個数/全体個数=100個/100個で縁欠けなし

○：残存個数/全体個数=100個/100個で縁欠けあり

：残存個数/全体個数=99個～90個/100個

×：残存個数/全体個数=89個以下/100個。

【0071】

30

(*3)耐水性：

各試験板について、40の温水に240時間浸漬した後、水洗いした試験板の外観および付着性を下記基準にて評価した。

【0072】

<外観〔耐水試験後〕>

：試験前の塗膜に対して、全く外観の変化のないもの

○：試験前の塗膜に対して、わずかにツヤびけ、ふくれ又は変色が見られるが、製品とした時に問題ないレベル

：試験前の塗膜に対して、若干、ツヤびけ、ふくれ又は変色が見られる

×：試験前の塗膜に対して、著しく、ツヤびけ、ふくれ又は変色が見られる。

40

【0073】

<付着性〔耐水試験後〕>

各塗面にJIS K 5600-5-6(1990)に準じて塗膜に2mm×2mmのゴバン目100個を作り、その面に粘着テープを貼着し、急激に剥がした後に、塗面に残ったゴバン目塗膜の数を評価した。

：残存個数/全体個数=100個/100個で縁欠けなし

○：残存個数/全体個数=100個/100個で縁欠けあり

：残存個数/全体個数=99個～90個/100個

×：残存個数/全体個数=89個以下/100個。

【0074】

50

(＊４) 耐候性：

促進耐候性試験には、ＪＩＳ Ｂ ７７５４に規定されたスーパーキセノンウェザオメーター（商品名、スガ試験機社製）を使用し、１時間４２分間のキセノンアークランプの照射と１８分間の降雨の条件による２時間を１サイクルとして、５００サイクルの繰り返し試験終了後の塗板と、実験室内に保管しておいた控え塗板（初期）と比較して評価を行った。

< 外観〔耐候試験後（目視・色差）〕 >

：塗膜表面に異常が認められず、初期と試験後における試験板において、ＪＩＳＺ ８７３０に準拠する色差　Ｅが１．０未満である

○：僅かな黄変が認められるがワレの発生がなく、初期と試験後における試験板において、ＪＩＳ　Ｚ　８７３０に準拠する色差　Ｅが１．０以上かつ２．０未満であり、製品とした場合に問題がないレベル

：塗膜に黄変が認められるがワレの発生がなく、初期と試験後における試験板において、ＪＩＳ　Ｚ　８７３０に準拠する色差　Ｅが２．０以上かつ３．０未満である

×：塗膜の黄変が認められ、初期と試験後における試験板において、ＪＩＳ　Ｚ　８７３０に準拠する色差　Ｅが３．０以上であるか、もしくはワレが生じているもの。

【００７５】

【表 2】

表 2

		実施例											比較例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	7	8	9	10	11	12	13	
被塗物 種		ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	ABS	PC/PBT	PC/PBT	ABS	ABS	ABS	ABS	PC/PBT	ABS		
光輝性塗料 N.O.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	8	11	12	13	14	15	15	16	
仕上がり性		◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	◎	○	△	△	○	○	△	△	◎	
付着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△		
耐水性		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○		
付着性		◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○	△		
耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△	△	◎	◎		

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 9 D 125/14	(2006.01)	C 0 9 D 125/14	
C 0 9 D 175/04	(2006.01)	C 0 9 D 175/04	