

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3794271号  
(P3794271)

(45) 発行日 平成18年7月5日(2006.7.5)

(24) 登録日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(51) Int. Cl.

F I

**B05D 1/36 (2006.01)**  
**B05D 5/06 (2006.01)**  
**B05D 7/24 (2006.01)**  
**C09D 5/00 (2006.01)**  
**C09D 167/07 (2006.01)**

B O 5 D 1/36 B  
 B O 5 D 5/06 1 O 1 A  
 B O 5 D 7/24 3 O 1 T  
 B O 5 D 7/24 3 O 1 Z  
 B O 5 D 7/24 3 O 2 V

請求項の数 4 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-28296 (P2001-28296)  
 (22) 出願日 平成13年2月5日(2001.2.5)  
 (65) 公開番号 特開2002-224615 (P2002-224615A)  
 (43) 公開日 平成14年8月13日(2002.8.13)  
 審査請求日 平成14年10月22日(2002.10.22)

(73) 特許権者 000004075  
 ヤマハ株式会社  
 静岡県浜松市中沢町10番1号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (72) 発明者 鈴木 敏  
 静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株  
 式会社内  
 (72) 発明者 渡辺 孝  
 静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株  
 式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加飾塗装方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の上に、平均粒径50 $\mu$ m以上の加飾材料を含むレドックス硬化型塗料を50～300 $\mu$ mの厚さで塗布し、その上に透明な紫外線硬化型塗料を100～600 $\mu$ mの厚さで塗布し、これに紫外線照射して硬化させることを特徴とする加飾塗装方法。

【請求項2】

前記レドックス硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、コバルト・マンガン混合系重合促進剤、バナジル系重合促進剤、カルシウム系重合促進剤、バリウム系重合促進剤、コバルト・亜鉛混合系重合促進剤、コバルト・ジルコニウム混合系重合促進剤から選ばれる少なくとも一種の重合促進剤とを含むことを特徴とする請求項1に記載の加飾塗装方法

10

【請求項3】

前記レドックス硬化型塗料は、光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の加飾塗装方法。

【請求項4】

前記紫外線硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、波長が360～420nmの光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤とを含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の加飾塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、塗料の硬化時間が短く、塗装後に塗膜が変色することのない加飾塗装方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

アルミ蒸着フィルムフレックや金箔などを加飾材料として含む加飾塗料には、不飽和ポリエステル樹脂がベース樹脂として用いられている。この不飽和ポリエステル樹脂の硬化では、重合開始剤と重合促進剤とを不飽和ポリエステル樹脂に添加して硬化させるレドックス硬化が行われる。

レドックス硬化では、重合開始剤として、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどが用いられ、重合促進剤として、ナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルトなどが用いられる。重合開始剤は重合促進剤から電子を受容して分解し、ラジカルを有する重合活性種となる。

**【0003】****【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、重合促進剤としてナフテン酸コバルトまたはオクテン酸コバルトを用いると、その熱安定性が低いために、塗膜を変色させてしまう。また、レドックス硬化は、重合開始剤が重合促進剤と接触しなければ硬化が進行しないため、樹脂の硬化に時間を要し、塗装作業時間が長いという問題があった。

そのため、重合促進剤を用いない方法も行われる。例えば、紫外線を照射することにより活性化する光重合開始剤を用いて硬化させる紫外線硬化が挙げられる。紫外線硬化に用いられる光重合開始剤としては、例えば、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン（商品名；イルガキュア651、チバスペシャリティケミカルズ社製）が挙げられる。

ところが、この紫外線硬化方法では、粉体、粒体などの形状をした加飾材料が紫外線硬化型塗料層に含まれていると、粉体、粒体などが遮蔽体となって紫外線が層全体に照射されないため、硬化しない部分が生じることがあった。

また、加飾材料を含んでいなくても、塗膜が200  $\mu\text{m}$ 以上と厚い場合、塗膜の深層部まで紫外線が照射されないために、硬化しない部分が生じることがあった。

本発明は、上記事情を鑑みて行われたものであり、硬化時間が短く、塗膜の変色がなく、未硬化の部分を生じない加飾塗装方法を提供することを目的とする。

**【0004】****【課題を解決するための手段】**

本発明の加飾塗装方法は、基材の上に、平均粒径50  $\mu\text{m}$ 以上の加飾材料を含むレドックス硬化型塗料を50 ~ 300  $\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、その上に透明な紫外線硬化型塗料を100 ~ 600  $\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、これに紫外線照射して硬化させるものである。

前記レドックス硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、コバルト・マンガン混合系重合促進剤、バナジル系重合促進剤、カルシウム系重合促進剤、バリウム系重合促進剤、コバルト・亜鉛混合系重合促進剤、コバルト・ジルコニウム混合系重合促進剤から選ばれる少なくとも一種の重合促進剤とを含むことが好ましい。

前記レドックス硬化型塗料は、光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤を含むことができる。

前記紫外線硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、波長が360 ~ 420 nmの光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤とを含むことが好ましい。

**【0005】****【発明の実施の形態】**

本発明の加飾塗装方法を図1を参照しながら説明する。

まず、基材1に、ウレタンシーラーなどを塗り、これを乾燥させて下塗り2とする。形成された下塗り2は、サンドペーパーなどの研磨材で毛羽取りを行う。また、この後に、必要に応じてベース色塗装を行ってもよい。

10

20

30

40

50

基材 1 の材質、形状については特に制限はないが、化粧単板などの木質材料が好ましい。また、下塗り 2 を形成させる際の乾燥の条件にも特に制限はないが、一般的にはセッティングを 30 分した後、50 で 60 分乾燥する。遠赤外線乾燥機を用いる場合には、セッティングを 30 分した後、遠赤外線を約 10 分間照射して乾燥する。

#### 【0006】

次いで、この上にレドックス硬化型塗料を塗布した後、しばらくの間そのまま放置して、塗膜を硬化させて加飾層 3 を形成させる。また、レドックス硬化型塗料を塗布した後、短時間放置して、ゲル化したところで、次工程である紫外線硬化型塗料の塗布を行うこともできる。

このレドックス硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、加飾材料と、重合開始剤と、重合促進剤とを含んでいる。用いられる不飽和ポリエステル樹脂については特に制限はなく、公知のものが使用できる。また、不飽和ポリエステル樹脂にウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ポリエステルアクリレート樹脂などを混合してもよい。

10

加飾材料は、平均粒径 50  $\mu\text{m}$  以上のものである。加飾材料としては、平均粒径が 50  $\mu\text{m}$  以上であって、不飽和ポリエステル樹脂の物性を著しく損なわなければ、特に制限はなく、アルミ蒸着フィルムフレーク、金箔、人工大理石、パール材、アルミ粉などの無機または有機鱗粉体などの装飾材料を用いることができる。

#### 【0007】

重合開始剤についてはレドックス硬化が行うことができるものであれば特に制限はなく、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイドなど公知のものが使用できる。さらに、この重合開始剤とは別に光重合開始剤を含むことができる。このような光重合開始剤を併用することは、加飾層のレドックス硬化と紫外線硬化を同時に行う際には特に好ましいことである。さらに、波長が 360 ~ 420 nm の光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤を含むことにより、加飾層の深層部まで硬化させることができる。

20

また、重合促進剤については、コバルト・マンガン混合系重合促進剤、バナジル系重合促進剤、カルシウム系重合促進剤、バリウム系重合促進剤、コバルト・亜鉛混合系重合促進剤、コバルト・ジルコニウム混合系重合促進剤から選ばれる少なくとも一種の重合促進剤を含むことが好ましい。このような重合促進剤を用いることにより、塗膜の変色を小さく

30

#### 【0008】

また、レドックス硬化型塗料を塗布する方法については特に制限はなく、エアスプレーガン、ロールコートなどを用いることができる。

加飾塗料を塗布する厚さは、50 ~ 300  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは、100 ~ 200  $\mu\text{m}$  である。

塗膜の硬化時間は、2 ~ 120 分間であることが好ましい。2 分未満であると、脱泡していない場合があり、120 分を超えると硬化が不十分となり、塗膜やせする場合がある。

#### 【0009】

40

次いで、加飾層 3 の上に紫外線硬化型塗料を塗布する。

この紫外線硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、一般に紫外線硬化に用いられる光重合開始剤を含んでいる。さらに、波長 360 ~ 420 nm の光を照射することによって活性を発現する光重合開始剤とを含んでいることが好ましい。また、紫外線硬化型塗料は加飾材料を含まない。

紫外線硬化型塗料に含まれる不飽和ポリエステル樹脂については、透明なものであれば特に制限はなく、公知のものが使用できる。不飽和ポリエステル樹脂に含まれる光重合開始剤は公知のものが使用できる。さらに、波長 360 ~ 420 nm の光を照射することによって活性を発現する光重合開始剤についても公知のものが利用でき、例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (商品名; Lucirin

50

TPO、BASF社製)が挙げられる。このような光重合開始剤を用いることにより、紫外線硬化クリヤ層の深層部まで硬化させるのが容易となる。

紫外線硬化型塗料を塗布する方法については特に制限はなく、エアスプレーガン、ロールコートなどを用いることができる。また、塗布する厚さは、100～600  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは100～300  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0010】

この紫外線硬化型塗料の塗膜に波長360～420 nmの高波長紫外線光を照射して予備硬化する。この時の照射の条件は、照射強度が50  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上であり、好ましくは、100～300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ である。

その後、通常の高圧水銀ランプを用いて波長300～390 nmの紫外線光を照射して、最終硬化させて、紫外線硬化クリヤ層4を形成する。この時の照射の強度は、600～1200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。

また、紫外線硬化型塗料の塗膜の上に、さらに紫外線硬化型塗料を塗布し、硬化させて、塗膜を形成させてもよい。

上記の方法は、レドックス硬化型塗料と紫外線硬化型塗料とを別々に硬化させる方法であるが、本発明においては、紫外線硬化型塗料を塗布した後、レドックス硬化型塗料と紫外線硬化型塗料とを同時に硬化させてもよい。その際、レドックス硬化型塗料に光重合開始剤を添加して、レドックス硬化と紫外線硬化とを同時に行うことができる。

#### 【0011】

以上のようにして、加飾塗装を行うが、さらに必要に応じて、下記の塗装工程を行うことができる。

上記の塗装の表面をサンドペーパーなどの研磨材により研削し、着色塗料により上塗り5を形成する。次いで、これを乾燥し、表面を研磨材により研削し、パフで研磨し、鏡面に仕上げ、塗装を完成させる。これらの工程においてはいずれも制限はなく、公知の方法により行われる。

#### 【0012】

このように、基材の上に、平均粒径50  $\mu\text{m}$ 以上の加飾材料を含むレドックス硬化型塗料を50～300  $\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、その上に透明な紫外線硬化型塗料を100～600  $\mu\text{m}$ の厚さで塗布し、これに紫外線照射して硬化させることにより、レドックス硬化型塗料の塗膜厚さを薄くすることができる。その結果、重合促進剤としてナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルトを用いても、塗膜全体の変色への影響を小さくすることができる。また、塗膜をレドックス硬化型塗料のみで形成させるのではなく、紫外線硬化型塗料と併用し、かつ紫外線硬化型塗料が塗装表面側にあり、加飾材料が下層のレドックス硬化型塗料に含まれるので、塗膜を厚くした場合でも、加飾材料が含まれる深層部を硬化させることができ、全体の塗膜を厚くすることもできる。

#### 【0013】

##### 【実施例】

##### (実施例1)

##### [ベース塗料A]

ノンワックスタイプ不飽和ポリエステルクリヤ樹脂にアエロジルを1.5重量%と、シリコン系フロー調整剤0.1重量%と、シリコン系消泡剤0.1重量%添加して、ベース塗料となる粘度1500  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、揺変性2.5の不飽和ポリエステル樹脂クリヤ塗料を得た。

#### 【0014】

##### [加飾塗料B]

上記のベース塗料A100 gに、加飾材料としてアルミ蒸着フィルムフレーク1 mm角を1 g添加した。これに重合促進剤としてナフテン酸コバルト/ナフテン酸マンガン=1/10(金属換算; 5重量%)1 mlと、重合開始剤としてメチルエチルケトンパーオキシド(活性酸素量; 10.0重量%)2 mlと、スチレンモノマーを10 ml添加した。ゲルタイムは25分間とし、加飾塗料Bを得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

## 〔 紫外線硬化型塗料 C 〕

上記ベース塗料 A 1 0 0 g に、光重合開始剤として 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド 2 g と、スチレンモノマー 1 0 m l を添加して、紫外線硬化型塗料 C を得た。

## 【 0 0 1 6 】

## 〔 加飾塗装 〕

塗装する素材として樺化粧材を成形してなる楽器ドラムの胴に、ウレタンシーラーを 1 0  $\mu$  m の厚さで下塗りした。これを 3 0 分間セッティングした後、5 0 、1 時間乾燥し、# 2 4 0 サンドペーパーで毛羽取りを行った。

次いで、ウレタンメタリック塗料を 2 0  $\mu$  m の厚さでベース色塗装し、室温で 1 時間セッティングした。

その後、加飾塗料 B を通常のエアスプレーガンで 1 0 0  $\mu$  m 程度塗布し、塗膜を少し放置し、ゲル化させて加飾層を形成した。続いて、その上層として紫外線硬化型塗料 C を 1 0 0 、2 0 0 、3 0 0 、4 0 0 、5 0 0  $\mu$  m となるように通常のスプレーガンで塗布した。そして、波長 3 6 0 ~ 4 2 0 n m の高波長紫外線光を 2 分照射して予備硬化した後、通常の高圧水銀ランプを用いて波長 3 0 0 ~ 3 9 0 n m の光を 1 0 0 0 m J / c m<sup>2</sup> の強度で照射し、最終硬化させて紫外線硬化クリヤ層を形成した。

## 【 0 0 1 7 】

上記のサンプルの一部を # 8 0 0 のサンドペーパーで研削し、さらにバフで研磨し、鏡面に仕上げた。

また、上記のサンプルの別の一部を # 3 2 0 のサンドペーパーで研削し、ウレタンクリヤ塗料に着色剤を添加したカラークリヤ塗膜を塗装し、さらにウレタンクリヤ塗料を 2 回塗布して層厚 6 0  $\mu$  m のウレタン上塗り塗膜層を形成した。

## 【 0 0 1 8 】

このように塗装したサンプルの、加飾層膜厚と、紫外線硬化クリヤ層膜厚と、上塗りの有無と、鏡面仕上げの有無とを表 1 に示す。

## 【 0 0 1 9 】

## 【 表 1 】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu$ m)	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu$ m)	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 1	1 - 1	1 0 0	1 0 0	無し	有り
	1 - 2	1 0 0	2 0 0	無し	有り
	1 - 3	1 0 0	3 0 0	無し	有り
	1 - 4	1 0 0	4 0 0	無し	有り
	1 - 5	1 0 0	5 0 0	無し	有り
	1 - 6	1 0 0	1 0 0	有り	有り
	1 - 7	1 0 0	2 0 0	有り	有り
	1 - 8	1 0 0	3 0 0	有り	有り
	1 - 9	1 0 0	4 0 0	有り	有り
	1 - 1 0	1 0 0	5 0 0	有り	有り

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

これらの塗装について、以下の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。なお、表中、 $\bigcirc$  は「優良」であり、実用に特に推奨できるランクである。 $\Delta$  は「良好」であり、一般の実用に適用できるランクである。 $\times$  は「可」であり、実用には差し支えない程度のランクである。 $\times$  は「不可」であり、実用には適用できないランクである。

[ 加飾層硬化性、紫外線硬化クリヤ層硬化性 ]

加飾層硬化性および紫外線硬化クリヤ層硬化性については、目視により実施可能かどうかを評価した。

[ 塗膜密着性 ]

塗膜密着性については、ナイフ破壊により評価した。

10

[ 仕上り平滑性 ]

仕上り平滑性については、目視により評価した。

## 【 0 0 2 1 】

[ 耐熱試験 ]

耐熱試験については、塗装の一部を切り出し、これを 80 のオープン中で 100 時間放置し、加熱前を基準とした色差  $E$  を色差計を用いて測定することにより行った。

[ 耐候試験 ]

耐候試験については、塗装の一部を切り出し、これを環境試験機中で、温度 35 、湿度 95 % RH の条件を 2 日間、温度 35 、湿度 20 % RH の条件を 5 日間のサイクルを 2 回行って、サイクル終了後の塗装のヤセを目視により判定した。

20

## 【 0 0 2 2 】

【表 2】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
1-1	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.4	$\Delta$	$\Delta$
1-2	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.7	$\bigcirc$	$\odot$
1-3	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.8	$\bigcirc$	$\odot$
1-4	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.9	$\bigcirc$	$\odot$
1-5	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	3.1	$\bigcirc$	$\odot$
1-6	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.5	$\Delta$	$\Delta$
1-7	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.8	$\bigcirc$	$\odot$
1-8	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	2.9	$\bigcirc$	$\odot$
1-9	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	3.2	$\bigcirc$	$\odot$
1-10	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	3.3	$\bigcirc$	$\odot$

30

40

## 【 0 0 2 3 】

( 実施例 2 )

ベース色塗装をウレタンメタリックの代わりに黒色ウレタンにし、加飾塗料 B 中の重合促進剤には、ナフテン酸コバルト / ナフテン酸マンガン = 1 / 10 ( 金属換算 ; 5 重量 % ) 1 ml の代わりにナフテン酸コバルト / ナフテン酸ジルコニウム = 1 / 10 ( 金属換算 ; 5 重量 % ) 1 ml を用い、加飾材料としてアルミ蒸着フィルムフレークの代わりに 1.5 mm 角の金箔を用いた以外は実施例 1 と同様に塗装した。これらの塗装条件を表 3 に、評

50

価結果を表 4 に示す。

【 0 0 2 4 】

【 表 3 】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 2	2-1	100	100	無し	有り
	2-2	100	200	無し	有り
	2-3	100	300	無し	有り
	2-4	100	400	無し	有り
	2-5	100	500	無し	有り
	2-6	100	100	有り	有り
	2-7	100	200	有り	有り
	2-8	100	300	有り	有り
	2-9	100	400	有り	有り
	2-10	100	500	有り	有り

【 0 0 2 5 】

【 表 4 】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
2-1	○	○	○	○	2.1	△	△
2-2	○	○	○	○	2.4	○	◎
2-3	○	○	○	○	2.4	○	◎
2-4	○	○	○	○	2.5	○	◎
2-5	○	○	○	○	2.7	○	◎
2-6	○	○	○	○	2.2	△	△
2-7	○	○	○	○	2.4	○	◎
2-8	○	○	○	○	2.5	○	◎
2-9	○	○	○	○	2.7	○	◎
2-10	○	○	○	○	2.9	○	◎

【 0 0 2 6 】

( 実施例 3 )

加飾材料には、アルミ蒸着フィルムフレークの代わりに平均粒径 50  $\mu\text{m}$  のアルミニウム

10

20

30

40

50

粉を用い、加飾塗料 B 中の重合促進剤には、ナフテン酸コバルト / ナフテン酸ジルコニウム = 1 / 10 ( 金属換算 ; 5 重量 % ) 1 m l の代わりにナフテン酸コバルト / ナフテン酸亜鉛 = 1 / 10 ( 金属換算 ; 5 重量 % ) 1 m l を用いた以外は実施例 1 と同様に塗装した。これらの塗装条件を表 5 に、評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 5】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリア層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 3	3-1	100	100	無し	無し
	3-2	100	200	無し	無し
	3-3	100	300	無し	無し
	3-4	100	400	無し	無し
	3-5	100	500	無し	無し

10

【 0 0 2 8 】

【表 6】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリア層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
3-1	○	○	○	△	2.5	△	△
3-2	○	○	○	△	2.6	○	△
3-3	○	○	○	△	2.8	○	△
3-4	○	○	○	△	3.1	○	△
3-5	○	○	○	△	3.1	○	△

20

30

【 0 0 2 9 】

( 実施例 4 )

ベース色塗装をウレタンメタリック塗料の代わりにクリアウレタンとし、加飾塗料 B 中の重合促進剤には、ナフテン酸コバルト / ナフテン酸ジルコニウム = 1 / 10 ( 金属換算 ; 5 重量 % ) 1 m l の代わりにナフテン酸バナジウム ( 金属換算 ; 5 重量 % ) 1 m l を用い、加飾材料にアルミ蒸着フィルムフレークの代わりに平均粒径 0 . 3 m m の人工大理石を用いた以外は実施例 1 と同様に塗装した。なお、人工大理石の添加量は 20 g とした。これらの塗装条件を表 7 に、評価結果を表 8 に示す。

40

【 0 0 3 0 】

【表 7】



	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 4	4-1	100	100	無し	無し
	4-2	100	200	無し	無し
	4-3	100	300	無し	無し
	4-4	100	400	無し	無し
	4-5	100	500	無し	無し

10

【0031】

【表8】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
4-1	○	○	○	△	2.6	△	△
4-2	○	○	○	△	2.7	○	△
4-3	○	○	○	△	2.9	○	△
4-4	○	○	○	△	3.0	○	△
4-5	○	○	○	△	3.1	○	△

20

【0032】

(実施例5)

ベース色塗装をウレタンメタリックの代わりに黒色ウレタンにし、加飾塗料B中の重合促進剤には、ナフテン酸コバルト/ナフテン酸マンガン = 1/10 (金属換算; 5重量%) 1mlの代わりにナフテン酸カルシウム (金属換算; 5重量%) 1mlを用い、加飾材料にはアルミ蒸着フィルムフレークの代わりに1.5mm角の金箔を用いた以外は実施例1と同様に塗装した。これらの塗装条件を表9に、評価結果を表10に示す。

30

【0033】

【表9】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 5	5-1	100	100	無し	無し
	5-2	100	200	無し	無し
	5-3	100	300	無し	無し
	5-4	100	400	無し	無し
	5-5	100	500	無し	無し

40

【0034】

【表10】

サンプル	加飾層硬化性	UV硬化 クリア層硬化性	塗膜密着性	仕上り平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合評価
5-1	○	○	○	△	2.5	△	△
5-2	○	○	○	△	2.7	△	△
5-3	○	○	○	△	2.8	○	△
5-4	○	○	○	△	3.0	○	△
5-5	○	○	○	△	3.1	○	△

10

## 【0035】

(実施例6)

加飾塗料B中の重合促進剤には、ナフテン酸コバルト/ナフテン酸マンガン = 1/10 (金属換算; 5重量%) 1mlの代わりにナフテン酸バリウム (金属換算; 5重量%) 1mlを用いた以外は実施例1と同様に塗装した。これらの塗装条件を表11に、評価結果を表12に示す。

## 【0036】

20

【表11】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu m$ )	UV硬化 クリア層膜厚 ( $\mu m$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 6	6-1	100	100	無し	無し
	6-2	100	200	無し	無し
	6-3	100	300	無し	無し
	6-4	100	400	無し	無し
	6-5	100	500	無し	無し

30

## 【0037】

【表12】

サンプル	加飾層硬化性	UV硬化 クリア層硬化性	塗膜密着性	仕上り平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合評価
6-1	○	○	○	△	2.5	△	△
6-2	○	○	○	△	2.8	△	△
6-3	○	○	○	△	2.9	○	△
6-4	○	○	○	△	3.0	○	△
6-5	○	○	○	△	3.1	○	△

40

## 【0038】

(実施例7)

ベース色塗装をウレタンメタリック塗料の代わりにクリアウレタンとし、加飾塗料B中の

50

重合促進剤にはナフテン酸コバルト/ナフテン酸ジルコニウム = 1 / 10 (金属換算 ; 5重量%) 1 ml の代わりにナフテン酸コバルト (金属換算 ; 5重量%) 1 ml を用い、加飾材料には、アルミ蒸着フィルムフレークの代わりに平均粒径 0.3 mm の人工大理石を用いた以外は実施例 1 と同様に塗装した。なお、人工大理石の添加量は 20 g とした。これらの塗装条件を表 13 に、評価結果を表 14 に示す。

【0039】

【表 13】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV 硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 7	7-1	100	100	無し	無し
	7-2	100	200	無し	無し
	7-3	100	300	無し	無し
	7-4	100	400	無し	無し
	7-5	100	500	無し	無し

10

【0040】

【表 14】

サンプル	加飾層 硬化性	UV 硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
7-1	○	○	○	△	2.6	△	△
7-2	○	○	○	△	2.8	△	△
7-3	○	○	○	△	2.8	○	△
7-4	○	○	○	△	3.0	○	△
7-5	○	○	○	△	3.1	○	△

20

30

【0041】

(実施例 8)

加飾層は実施例 1 と同様に形成した。次に、紫外線硬化型塗料 C 中の光重合開始剤には、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシドを用いる代わりに、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いて UV 硬化クリヤ層を紫外線硬化させたものと、さらに 1 回 ~ 2 回、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含む UV 硬化クリヤ層を塗布層ごとに照射し硬化させ、塗膜の厚さを変えたもの形成した以外は実施例 1 と同様に塗装した。なお、層間は # 320 のサンドペーパーで研削した。これらの塗装条件を表 15 に、評価結果を表 16 に示す。

40

【0042】

【表 15】

	サンプル	加飾層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層 塗り回数 (回)	UV硬化 クリヤ層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 8	8-1	100	1	100	無し	有り
	8-2	100	1	200	無し	有り
	8-3	100	2	200	無し	有り
	8-4	100	2	300	無し	有り
	8-5	100	3	600	無し	有り
	8-6	100	3	600	有り	有り

10

【0043】

【表16】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
8-1	○	○	○	△	2.5	△	△
8-2	○	○	○	△	2.7	○	○
8-3	○	○	○	○	2.8	○	◎
8-4	○	○	○	○	3.0	◎	◎
8-5	○	○	○	◎	3.1	◎	◎
8-6	○	○	○	◎	3.3	◎	◎

20

【0044】

(実施例9)

加飾材料にアルミ蒸着フレークの代わりに1.5mm角の金箔を用い、加飾塗料B中のナフテン酸コバルト/ナフテン酸マンガン=1/10の代わりにナフテン酸コバルト(金属換算; 5重量%)1mlを用い、紫外線硬化型塗料C中の光重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシドを用いる代わりに、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いてUV硬化クリヤ層を硬化させた後、さらに1回または2回、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含むUV硬化クリヤ層を塗布硬化させ、塗膜の厚さを変えたものを形成した以外は実施例1と同様に塗装した。なお、層間は#320サンドペーパーで研削した。これらの塗装条件を表17に、評価結果を表18に示す。

40

【0045】

【表17】

30

	サンプル	加飾層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリア層 塗り回数 (回)	UV硬化 クリア層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 9	9-1	100	1	100	無し	有り
	9-2	100	1	200	無し	有り
	9-3	100	2	200	無し	有り
	9-4	100	2	300	無し	有り
	9-5	100	3	600	無し	有り
	9-6	100	3	600	有り	有り

10

【0046】

【表18】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリア層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
9-1	○	○	○	△	2.6	△	△
9-2	○	○	○	△	2.7	○	○
9-3	○	○	○	○	2.9	○	◎
9-4	○	○	○	○	3.2	◎	◎
9-5	○	○	○	◎	3.3	◎	◎
9-6	○	○	○	◎	3.4	◎	◎

20

30

【0047】

(実施例10)

ベース色塗装をウレタンメタリック塗料の代わりにクリアウレタンとし、加飾塗料B中の重合促進剤には、ナフテン酸コバルト/ナフテン酸ジルコニウム = 1/10 (金属換算; 5重量%) 1mlの代わりにナフテン酸コバルト (金属換算; 5重量%) 1mlを用い、加飾材料には、アルミ蒸着フィルムフレークの代わりに平均粒径0.3mmの人工大理石を用い、さらに加飾塗料Bに、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド2gを追加し、加飾塗料BのUV硬化およびレドックス硬化を同時に行った以外は実施例1と同様に塗装した。なお、人工大理石の添加量は20gとした。これらの塗装条件を表19に、評価結果を表20に示す。

40

【0048】

【表19】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗りの 有無	鏡面仕上げ 有無
実施例 10	10-1	100	100	無し	有り
	10-2	100	200	無し	有り
	10-3	100	300	無し	有り
	10-4	100	400	無し	有り
	10-5	100	500	無し	有り
	10-6	100	100	有り	有り
	10-7	100	200	有り	有り
	10-8	100	300	有り	有り
	10-9	100	400	有り	有り
	10-10	100	500	有り	有り

10

【0049】

【表20】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
10-1	○	○	○	○	2.5	△	△
10-2	○	○	○	○	2.7	○	◎
10-3	○	○	○	○	2.8	○	◎
10-4	○	○	○	○	2.9	○	◎
10-5	○	○	○	○	3.2	○	◎
10-6	○	○	○	○	2.5	△	△
10-7	○	○	○	○	2.8	○	◎
10-8	○	○	○	○	3.0	○	◎
10-9	○	○	○	○	3.2	○	◎
10-10	○	○	○	○	3.3	○	◎

20

30

【0050】

(実施例11)

加飾塗料B中のナフテン酸コバルト/ナフテン酸マンガンの代わりにナフテン酸コバルト(金属換算; 5重量%) 1mlを用い、紫外線硬化型塗料C中に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン2gを追加し、紫外線硬化クリヤ塗料には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシドを用いる代わりに、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを用いて硬化させた。さらに1回~2回の紫外線硬化クリヤ塗料の重ね塗りを行ったものも用意した。なお、層間は#320サンドペーパーで研削した。これらの塗装条件を表21に、評価結果を表22に示す。

【0051】

【表21】

40

	サンプル	加飾層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層 塗り回数 (回)	UV硬化 クリヤ層 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ有無
実施例 11	11-1	100	1	100	無し	有り
	11-2	100	1	200	無し	有り
	11-3	100	2	200	無し	有り
	11-4	100	2	300	無し	有り
	11-5	100	3	600	無し	有り
	11-6	100	3	600	有り	有り

10

【0052】

【表22】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
11-1	○	○	○	△	3.3	△	△
11-2	○	○	○	△	3.4	○	○
11-3	○	○	○	○	3.4	○	◎
11-4	○	○	○	○	3.4	◎	◎
11-5	○	○	○	◎	3.8	◎	○
11-6	○	○	○	◎	4.0	◎	○

20

【0053】

(比較例1)

硬化をレドックス硬化にするために、紫外線硬化型塗料C中の2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド2gの代わりにメチルエチルケトンパーオキシド(活性酸素量; 10.0重量%)2ml、ナフテン酸コバルト(金属換算; 5重量%)1mlを用いて、レドックス硬化で行った以外は実施例1と同様に塗装した。これらの塗装条件を表23に、評価結果を表24に示す。

【0054】

【表23】

30

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ 有無
比較例 1	21-1	100	100	無し	有り
	21-2	100	200	無し	有り
	21-3	100	300	無し	有り
	21-4	100	400	無し	有り
	21-5	100	500	無し	有り
	21-6	100	100	有り	有り
	21-7	100	200	有り	有り
	21-8	100	300	有り	有り
	21-9	100	400	有り	有り
	21-10	100	500	有り	有り

【0055】

【表24】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
21-1	○	○	○	○	8.5	△	×
21-2	○	○	○	○	8.6	○	×
21-3	○	○	○	○	8.7	○	×
21-4	○	○	○	○	8.7	○	×
21-5	○	○	○	○	8.7	○	×
21-6	○	○	○	○	8.5	△	×
21-7	○	○	○	○	8.5	○	×
21-8	○	○	○	○	8.6	○	×
21-9	○	○	○	○	8.7	○	×
21-10	○	○	○	○	8.8	○	×

【0056】

(比較例2)

加飾材料にアルミ蒸着フレークの代わりにアルミニウム粉を用い、加飾塗料Bを紫外線硬化にするために、ナフテン酸コバルト/ナフテン酸マンガンを1/10(金属換算; 5重量%) 1mlおよびメチルエチルケトンパーオキシド(活性酸素量; 10.0重量%) 2mlの代わりに、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド2gを添加し、加飾塗料Bと紫外線硬化型塗料Cとを一括硬化させた以外は実施例1と同様に塗装した。これらの塗装条件を表25に、評価結果を表26に示す。



この例においては、加飾層の硬化性、塗膜密着性が悪かった。そのため、仕上り平滑性、耐熱試験後の色差 E、耐候試験後のヤセについては測定ができなかった。

【 0 0 5 7 】

【表 2 5】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリア層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ 有無
比較例 2	2 2 - 1	1 0 0	1 0 0	無し	有り
	2 2 - 2	1 0 0	2 0 0	無し	有り
	2 2 - 3	1 0 0	3 0 0	無し	有り
	2 2 - 4	1 0 0	4 0 0	無し	有り
	2 2 - 5	1 0 0	5 0 0	無し	有り
	2 2 - 6	1 0 0	1 0 0	有り	有り
	2 2 - 7	1 0 0	2 0 0	有り	有り
	2 2 - 8	1 0 0	3 0 0	有り	有り
	2 2 - 9	1 0 0	4 0 0	有り	有り
	2 2 - 1 0	1 0 0	5 0 0	有り	有り

【 0 0 5 8 】

【表 2 6】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリア層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
2 2 - 1	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 2	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 3	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 4	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 5	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 6	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 7	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 8	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 9	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×
2 2 - 1 0	×	○	×	判定不能	測定不能	測定不能	×

【 0 0 5 9 】

( 比較例 3 )

紫外線硬化型塗料 C 中の 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィンオキシド 2 g を除いた以外は実施例 1 と同様に塗装した。これらの塗装条件を表 2 7 に、評価結

10

20

30

40

50

果を表 28 に示す。

この例においては、紫外線硬化クリヤ層の硬化性が悪かった。そのため、仕上り平滑性、耐熱試験後の色差 E、耐侯試験後のヤセについては測定ができなかった。

【 0 0 6 0 】

【表 27】

	サンプル	加飾層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	UV硬化 クリヤ層膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	上塗り有無	鏡面仕上げ 有無
比較例 3	23-1	100	100	無し	無し
	23-2	100	200	無し	無し
	23-3	100	300	無し	無し
	23-4	100	400	無し	無し
	23-5	100	500	無し	無し

10

【 0 0 6 1 】

【表 28】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤ層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差 $\Delta E$	耐侯試験 後のヤセ	総合 評価
23-1	○	×	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
23-2	○	×	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
23-3	○	×	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
23-4	○	×	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
23-5	○	×	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×

20

30

【 0 0 6 2 】

(比較例 4)

加飾塗料 B 中のナフテン酸コバルト / ナフテン酸マンガン = 1 / 10 (金属換算 ; 5 重量 % ) 1 ml を除いた以外は実施例 1 と同様に塗装した。これらの塗装条件を表 29 に、評価結果を表 30 に示す。

この例においては、加飾層の硬化性が悪かった。また、紫外線硬化クリヤ層はリフティングした。そのため、仕上り平滑性、耐熱試験後の色差 E、耐侯試験後のヤセについては測定ができなかった。

40

なお、リフティングとは、複層塗膜を形成する際、下層塗膜が硬化しない状態で上層塗膜が硬化すると、上層塗膜の硬化収縮で上層塗膜が縮み、その結果として塗膜が盛り上がった形態を示す現象のことである。

【 0 0 6 3 】

【表 29】

	サンプル	加飾層膜厚	UV硬化 クリヤー層膜厚	上塗り有無	鏡面仕上げ 有無
比較例 4	2 4 - 1	1 0 0	1 0 0	無し	無し
	2 4 - 2	1 0 0	2 0 0	無し	無し
	2 4 - 3	1 0 0	3 0 0	無し	無し
	2 4 - 4	1 0 0	4 0 0	無し	無し
	2 4 - 5	1 0 0	5 0 0	無し	無し

10

【 0 0 6 4 】

【 表 3 0 】

サンプル	加飾層 硬化性	UV硬化 クリヤー層 硬化性	塗膜 密着性	仕上り 平滑性	耐熱試験 色差△E	耐候試験 後のヤセ	総合 評価
2 4 - 1	×	リフティング	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
2 4 - 2	×	リフティング	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
2 4 - 3	×	リフティング	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
2 4 - 4	×	リフティング	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×
2 4 - 5	×	リフティング	評価不能	評価不能	評価不能	評価不能	×

20

【 0 0 6 5 】

【 発明の効果 】

本発明の加飾塗装方法によれば、基材の上に、平均粒径  $50\ \mu\text{m}$  以上の加飾材料を含むレドックス硬化型塗料を  $50 \sim 300\ \mu\text{m}$  の厚さで塗布し、その上に透明な紫外線硬化型塗料を  $100 \sim 600\ \mu\text{m}$  の厚さで塗布し、これに紫外線照射して硬化させるものであるため、塗装の硬化時間を短くすることができ、硬化した後の塗膜の変色を小さくすることができる。また、加飾材料を含んでいても塗膜全体を硬化することができる。

前記加飾塗装方法では、レドックス硬化型塗料を塗布した後に硬化させて、その上に透明な紫外線硬化型塗料を塗布することにより、塗膜の密着性を高めることができる。

また、前記加飾塗装方法では、紫外線硬化型塗料を塗布した後、紫外線照射して硬化させると同時に、光重合開始剤を含むレドックス硬化型塗料を硬化することにより、レドックス硬化型塗料の硬化時間をさらに短縮させることができる。

【 0 0 6 6 】

また、前記レドックス硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、コバルト・マンガ混合系重合促進剤、バナジル系重合促進剤、カルシウム系重合促進剤、バリウム系重合促進剤、コバルト・亜鉛混合系重合促進剤、コバルト・ジルコニウム混合系重合促進剤から選ばれる少なくとも一種の重合促進剤とを含むことにより、塗膜の変色をさらに小さくすることができる。

また、前記レドックス硬化型塗料は、光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤を含むことにより、加飾層が厚くても、塗膜も硬化させることができる。

また、前記紫外線硬化型塗料は、不飽和ポリエステル樹脂と、波長が  $360 \sim 420\ \text{nm}$  の光を照射することによって活性が発現する光重合開始剤とを含むことにより、紫外線硬

30

40

50

化クリヤ層が厚くても、硬化時間を短縮できる。

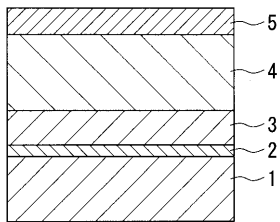
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明における加飾塗装の層の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 下塗り
- 3 加飾層
- 4 紫外線硬化クリヤ層
- 5 上塗り

【図 1】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
B 0 5 D 7/24 3 0 3 C  
C 0 9 D 5/00 Z  
C 0 9 D 167/07

(72)発明者 柿原 純江  
静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内

(72)発明者 大隅 久芳  
静岡県浜松市中沢町 1 0 番 1 号 ヤマハ株式会社内

審査官 細井 龍史

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 3 5 4 8 2 3 ( J P , A )  
特開昭 5 9 - 1 5 8 2 8 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
B05D  
C09D 5/00  
C09D167/07