

(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2010-17969

(P2010-17969A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 A	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z	2 H 1 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-181807 (P2008-181807)	(71) 出願人	000003322
(22) 出願日	平成20年7月11日 (2008.7.11)		大日本塗料株式会社
			大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番12号
		(74) 代理人	100101236
			弁理士 栗原 浩之
		(74) 代理人	100128532
			弁理士 村中 克年
		(72) 発明者	岩澤 昭
			栃木県大田原市下石上1382-12 大
			日本塗料株式会社那須事業所内
		(72) 発明者	塩谷 俊彦
			栃木県大田原市下石上1382-12 大
			日本塗料株式会社那須事業所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及び画像形成物

(57) 【要約】

【課題】 ノズル詰まりを防止でき、インクがプリンターヘッドノズルから基体表面に着弾した際の画像のにじみ、はじき及びタレを防止することができ、インク塗布後更にクリアー塗料等を塗布する場合でも、塗膜乾燥後の塗膜の仕上がり外観にいわゆる艶引けや光沢低下等の不具合が生じず、耐水性にも優れた塗膜が得られる画像形成方法を提供すること。

【解決手段】 基体上に下塗塗料を塗布し、表面積率が1.1～11.0である不完全硬化の塗膜面を形成し、インクジェット方式により該塗膜面上に着色インクを塗布することを特徴とする画像形成方法、画像形成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体上に下塗塗料を塗布し、表面積率が 1. 1 ～ 1 1. 0 である不完全硬化の塗膜面を形成し、インクジェット方式により該塗膜面上に着色インクを塗布することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

不完全硬化の塗膜面の明度指数（L*値）が 5 0 ～ 9 5 であることを特徴とする請求項 1 記載の画像形成方法。

【請求項 3】

下塗塗料をインクジェット方式により塗布することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の画像形成方法。

【請求項 4】

基体上に下塗塗料を塗布し、表面積率が 1. 1 ～ 1 1. 0 である不完全硬化の塗膜面を形成し、インクジェット方式により該塗膜面上に着色インクを塗布した後、更にクリア塗料を塗布することを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の画像形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の画像形成方法により得られる画像形成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は基体上に画像を形成する方法及び画像形成物に関し、例えば、インクジェット方式によって自動車、バス、車両等の車体面や建物の壁面等に任意の画像を形成する方法及びそれにより得られる画像形成物に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

インクジェット方式により基体上に画像を形成する場合には、インクがプリンターヘッドノズルから基体表面に着弾した際の画像のにじみ、はじき及びタレを防止するために、通常、基体表面にインクの受理層を設けている。インク受理層にはインクを吸収する成分として、多孔質無機物の粉末や有機樹脂の粉末等が使用されている。例えば、吸油性を有するシリカ微粒子を含有する下地塗膜層が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

【特許文献 1】国際公開番号 W O 2 0 0 2 / 1 0 0 6 5 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

しかし、それら吸油性を有する微粒子を含有するインク受理層はインクの吸収性や定着性等に優れるが、インク塗布後に更にクリア塗料等を塗布した場合にはクリア塗料まで吸収してしまい、塗膜乾燥後の塗膜の仕上がり外観にいわゆる艶引けや光沢低下等の不具合が生じる場合があった。また、多孔質無機粉末や有機樹脂粉末は塗料中で凝集し易いので、それらの粉末を含有する塗料をインクジェット方式にて吐出した場合にはその凝集物によってプリンターヘッドのノズル詰まりが生じることがあった。さらに、それらの多孔質無機粉末や有機樹脂粉末を含有した塗膜は、それらの多孔質無機粉末や有機樹脂粉末を含有しない塗膜と比較して耐水性が劣る傾向があった。

【0 0 0 4】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、下塗塗料に多孔質無機粉末や有機樹脂粉末を含有させる必要がないのでインクジェット方式にて下塗塗料を塗布した場合でもノズル詰まりを防止でき、インクがプリンターヘッドノズルから基体表面に着弾した際の画像のにじみ、はじき及びタレを防止することができ、インク塗布後更にクリア塗料等を塗布する場合でも、塗膜乾燥後の塗膜の仕上がり外観にいわゆる艶引けや光沢低下等の不具合が生じず、耐水性にも優れた塗膜が得られる画像形成方法を提供することを目的としている。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、上記の目的を達成するため鋭意検討した結果、基体上に下塗塗料を塗布した後、特定範囲の表面積率を持つ不完全硬化の塗膜面を形成し、その上にインクジェット方式により着色インクを塗布することにより上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明の画像形成方法は、基体上に下塗塗料を塗布し、表面積率が1.1～11.0である不完全硬化の塗膜面を形成し、インクジェット方式により該塗膜面上に着色インクを塗布することの特徴とする。

また、本発明の画像形成物は、上記の画像形成方法により得られるものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明においては下塗塗料に多孔質無機粉末や有機樹脂粉末を含有させる必要がないのでインクジェット方式にて下塗塗料を塗布した場合でもノズル詰まりを防止でき、インクがプリンターヘッドノズルから基体表面に着弾した際の画像のにじみ、はじき及びタレを防止することができ、インク塗布後更にクリアー塗料等を塗布する場合でも、塗膜乾燥後の塗膜の仕上がり外観にいわゆる艶引きや光沢低下等の不具合が生じず、耐水性にも優れた塗膜が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に、本発明の画像形成方法について具体的に説明する。

本発明において画像形成の対象となる基体としては、特に限定されるものではなく、例えば、乗用車、トラック、バス、電車等の車体、建物の壁面、家電、携帯電話等が挙げられ、基体の水平面及び垂直面を問わず印刷することができる。

【0009】

下塗塗料には着色剤を含有させることが好ましい。着色剤は顔料であっても染料であっても良いが、屋外耐候性を考慮すると顔料を使用することが好ましい。また、画像が基体の色彩の影響をあまり受けないようにするためには下塗塗料は白色系であることが好ましく、さらには、下塗塗料を塗布後の不完全硬化の塗膜面の明度指数(L*値)が50～95であることが好ましい。本発明でいう明度指数(L*値)とは、JIS Z 8722並びにJIS Z 8720で規定される測定方法によって測定され、JIS Z 8729で規定される明度指数である。光源として標準の光C(またはD65)を用いる。

【0010】

下塗塗料の着色剤として用いることができる顔料として、例えば、ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、31、55、74、83、86、93、109、110、117、120、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、181、185、ピグメントオレンジ16、36、38、43、51、55、59、61、64、65、71、ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、244、254、ピグメントバイオレット19、23、29、30、32、37、40、50、ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、30、64、80、ピグメントグリーン7、36、ピグメントブラウン23、25、26、ピグメントブラック7、26、27、28、酸化チタン、酸化鉄、群青、黄鉛、硫化亜鉛、コバルトブルー、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、酸化チタンが特に好ましい。

【0011】

着色剤として顔料を用いる場合にはその体積平均粒子径は一般的には50～500nmであることが好ましく、80～300nmであることがより好ましい。しかし、着色剤と

10

20

30

40

50

して二酸化チタン等の無機顔料を用いる場合には100～400nmであることが好ましく、150～300nmであることがより好ましい。無機顔料の体積平均粒子径が400nmよりも大きいと下塗塗料中で沈降し易くなり、塗料の貯蔵安定性が低下する。また、100nmよりも小さいと着色力が低くなり下地への隠蔽性が低下するといった不都合が生じ易くなる。

【0012】

また、下塗塗料の着色剤として用いることができる染料として、例えば、ダイアリライド・イエロー (Diarylide Yellow)、アシド・イエロー (Acid Yellow) 13、ソルベント・イエロー (Solvent Yellow) 13、アシド・グリーン (Acid Green) 73、ソルベント・レッド (Solvent Red) 125、アシド・グリーン (Acid Green) 73、ソルベント・レッド (Solvent Red) 25、アシド・イエロー (Acid Yellow) 166、アシド・ブルー (Acid Blue) 260、アシド・ブルー (Acid Blue) 229、アシド・ブラック (Acid Black) 52等を挙げることができる。

【0013】

下塗塗料中の着色剤の配合量は使用する着色剤の種類等によって異なるが、一般的には下塗塗料の1～40質量%を占める量で用いる。下塗塗料中の着色剤として顔料を用いてインクジェット方式で塗布する場合にはプリンターヘッドのノズル詰まりが生じない程度に配合することが必要である。下地隠蔽性を確保するためには下塗塗料の着色剤として酸化チタンを用いることが好ましく、酸化チタンを用いる場合の配合量は好ましくは1.0～30.0質量%、より好ましくは3.0～20.0質量%である。下塗塗料中の酸化チタンの配合量が1.0質量%未満であると下地隠蔽性が低下して画像の色彩が基体の色彩の影響を受けやすくなり、一方、30.0質量%を超えると下塗塗料中で二酸化チタンが沈降し易くなり、インクジェット方式にて下塗塗料を塗布した場合にプリンターヘッドのノズル詰まりが生じ易くなる。

【0014】

下塗塗料は基体との密着性を確保するためにバインダー樹脂を含有する。バインダー樹脂については、その樹脂単独では架橋反応を起こさないバインダー樹脂 (ラッカータイプ) と架橋反応を起こすバインダー樹脂に分けられる。その樹脂単独では架橋反応を起こさない樹脂として、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂及びそれらの変性樹脂などが挙げられる。また、架橋反応を起こすバインダー樹脂の例として、活性水素を有する樹脂と架橋反応を起こすことができる、シラノール基を有するシリコーン樹脂、グリシジル基を有するエポキシ樹脂、メチロール基を有するアミノ樹脂、イソシアネート基を有するイソシアネート樹脂などとの組合せが挙げられる。活性水素を有する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。さらに、酸化・熱・光などにより架橋を生じるアルキド樹脂、フェノール樹脂、紫外線硬化樹脂なども使用することができる。これらの樹脂は単独で用いることも2種以上を併用することもできる。バインダー樹脂の種類については特に限定されないが、基体との密着性を確保するために、基体上に形成されている塗膜の主たる樹脂系と同種のバインダー樹脂系を含有していることが好ましい。例えば、基体上に形成されている塗膜の主たる樹脂系がアクリル樹脂である場合は、バインダー樹脂にアクリル樹脂を含有させた方がよい。基体上に形成されている塗膜の主たる樹脂系と同種のバインダー樹脂系の配合量は、下塗塗料中の全バインダー樹脂の5～100質量%であることが好ましい。

【0015】

下塗塗料に用いる樹脂の配合量は、下塗塗料をインクジェット方式にて塗布する場合には1～20質量%であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。樹脂の配合量が1質量%より少ない場合には基体との密着性が不足する恐れがあり、20質量%より多い場合には下塗塗料の粘度が高くなり塗布性が不安定になる等の不都合が生じることがあり、好ましくない。下塗塗料をエアースプレー方式にて塗布する場合の下塗塗

料に用いる樹脂の配合量は5～50質量%であることが好ましく、10～30質量%であることがより好ましい。

【0016】

下塗塗料の塗布で形成される膜厚は1～20 μm であることが好ましく、3～15 μm であることがより好ましい。膜厚が1 μm 未満であると下地隠蔽性が低下する不具合が生じやすくなり、20 μm を超えると塗布時にタレが生じやすくなるので好ましくない。

【0017】

基体上への下塗塗料の塗布は常法のエアースプレー、エアレスプレー、静電塗装、ロールコーター、フローコーター、インクジェット方式等公知の何れの塗装方法を使用して好適に実施することができる。インクジェット方式のプリンターとして従来から公知の何れのプリンターも使用することができ、その制御方法も、例えば、オンディマンド方式、荷電制御方式によりインクを吐出させる方式を代表的なものとして挙げることができる。特に、インクジェット方式を用いると、下塗塗料を所望する部分のみに塗布することができるため望ましい。

【0018】

本発明の画像形成方法においては下塗塗料を塗布した後、表面積率が1.1～11.0、好ましくは1.7～9.0、より好ましくは2.5～7.0である不完全硬化の塗膜面を形成する。表面積率が1.1未満であると、画像を形成する際にインクののにじみによる画像の乱れが発生しやすく、また垂直面に対して画像を形成する際にインクのタレによる画像の乱れが発生しやすいので好ましくない。表面積率が11.0を超えると、インクのタレは抑えられるが画像形成面の光沢が下がる等の不具合が生じる。

【0019】

表面積率が1.1～11.0である不完全硬化の塗膜面を形成する方法としては、不完全硬化の塗膜面の表面積率が1.1～11.0となれば、いかなる方法でもよい。例えば、下塗塗料を塗装する前の基体表面上を紙ヤスリ等にて予め研磨しておく方法、インクジェット方式にて基体表面上を局所的に塗装することによって凹凸を形成する方法等がある。また、エアースプレーガンで塗装する場合、例えば、基体との距離を通常より長くし、いわゆるドライスプレー塗装によって塗膜に凹凸を形成して表面積率を調整する方法がある。

【0020】

本発明において表面積率とは、図1に示すように測定視野面積を S_m 、測定部の表面積を S_a としたときに、 $(S_a/S_m) \times 100\%$ という数式により定量化される数値である。すなわち、測定視野面積領域内を全くの鏡面とした場合の表面積に対して、測定視野面積領域の表面凹凸面積の増加率を表わしたものである。この数値で表面積を定量化した理由は、 R_{max} 、 R_a などの従来の粗さ指標が高さ方向の面粗さ性状しか表現できなかったのに対して、この数値では水平方向の面粗さをも含めた3次元の面粗さに関する情報を定量化できるからである。測定部の表面積 S_a は、図2に黒点で示す位置の座標を、矢印M方向にサンプリングして求めた上で、測定部の表面上のサンプリング点 x_{11} 、 x_{12} 、 x_{21} 、・・・を頂点とした三角形の面積 s_{11} 、 s_{12} 、・・・の和として計算される。

【0021】

本発明において不完全硬化の塗膜面とは、具体的には、下塗塗料の塗膜をある程度乾燥させて得られるものであり、その定義は下塗塗料中の樹脂の種類によって異なる。下塗塗料中の樹脂が架橋する樹脂である場合にはゲル分率で定義することができ、常温～200℃で乾燥させたときの塗膜のゲル分率が10～95質量%、より好ましくは30～80質量%のものである。ゲル分率が10質量%未満の場合及び95質量%を超える場合は、次の工程でインクジェット方式により該塗膜面上に塗布されるインクのタレやにじみが生じやすくなるといった不具合が生じやすくなる。ここで、ゲル分率は、以下の方法によって求められる。下塗塗料をブリキ板に塗布し、所定の条件にて乾燥を行った後、ブリキ板から水銀アマルガム法によって塗膜を単離し、その塗膜をアセトン中に浸漬させ超音波を3

時間照射し可溶成分を完全に溶解させ、残った不溶成分を300メッシュの網で取り出し十分乾燥させ、塗膜の質量変化を測定して、次式からゲル分率が算出される。

ゲル分率(%) = (抽出後の塗膜質量 / 抽出前の塗膜質量) × 100

【0022】

下塗塗料に使用している樹脂が架橋しないラッカータイプである場合の塗膜の完全硬化とは、塗膜の加熱残分(以下、NVという)が100質量%である状態をいい、不完全硬化とは揮発成分を塗膜中に有している状態をいう。ここで、NVの測定は、JIS K 5601-1-2に基づく方法で実施される。本発明においては、ラッカータイプの塗料を被塗物に塗布した塗膜のNVが75~99.5質量%であることが好ましく、さらに80~90質量%であることがより好ましい。塗膜のNVが99.5質量%を超える場合及び75質量%未満であると、後に塗布されたインクのタレやにじみが生じやすくなるといった不具合が生じやすくなる。

10

【0023】

次に該不完全硬化の塗膜面上にインクジェット方式により着色インクを塗布して画像を形成する工程について説明する。

画像を形成する為に使用するインクジェット用インク組成物は着色剤を含有する。着色剤は顔料であっても染料であっても良いが、屋外耐候性を考慮すると顔料を使用することが好ましい。

【0024】

インクジェット用インク組成物の着色剤として用いることができる顔料として、例えば、ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、31、55、74、83、86、93、109、110、117、120、125、128、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、155、166、168、180、181、185、ピグメントオレンジ16、36、38、43、51、55、59、61、64、65、71、ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、177、180、192、202、206、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、244、254、ピグメントバイオレット19、23、29、30、32、37、40、50、ピグメントブルー15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、30、64、80、ピグメントグリーン7、36、ピグメントブラウン23、25、26、ピグメントブラック7、26、27、28、酸化チタン、酸化鉄、群青、黄鉛、硫化亜鉛、コバルトブルー、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等を挙げることができ、酸化チタンが特に好ましい。

20

30

【0025】

また、インクジェット用インク組成物の着色剤として用いることができる染料として、例えば、ダイアリライド・イエロー(Diarylide Yellow)、アシド・イエロー(Acid Yellow)13、ソルベント・イエロー(Solvent Yellow)13、アシド・グリーン(Acid Green)73、ソルベント・レッド(Solvent Red)125、アシド・グリーン(Acid Green)73、ソルベント・レッド(Solvent Red)25、アシド・イエロー(Acid Yellow)166、アシド・ブルー(Acid Blue)260、アシド・ブルー(Acid Blue)229、アシド・ブラック(Acid Black)52等を挙げることができる。

40

【0026】

インクジェット用インク組成物における着色剤の配合量は使用する着色剤の種類等により任意に決定でき、通常はインク組成物の0.1~15質量%であり、好ましくは0.5~10質量%である。インクジェット用インク組成物中の着色剤として顔料を用いる場合にはプリンターヘッドのノズル詰まりが生じない程度に配合することが必要である。

【0027】

本発明で用いるインクジェット用インク組成物は通常のインク組成物と同様にバインダ

50

ーとして樹脂を含有することが好ましい。バインダー樹脂については、その樹脂単独では架橋反応を起こさないバインダー樹脂（ラッカータイプ）と架橋反応を起こすバインダー樹脂に分けられる。その樹脂単独では架橋反応を起こさない樹脂として、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂及びそれらの変性樹脂などが挙げられる。また、架橋反応を起こすバインダー樹脂の例として、活性水素を有する樹脂と架橋反応を起こすことができる、シラノール基を有するシリコン樹脂、グリシジル基を有するエポキシ樹脂、メチロール基を有するアミノ樹脂、イソシアネート基を有するイソシアネート樹脂などとの組合せが挙げられる。活性水素を有する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。さらに、酸化・熱・光などにより架橋を生じるアルキド樹脂、フェノール樹脂、紫外線硬化樹脂なども使用することができる。これらの樹脂は単独で用いることも2種以上を併用することもできる。バインダー樹脂の種類については特に限定されないが、下塗り塗料との密着性を確保するために、下塗り塗料塗膜の主たる樹脂系と同種のバインダー樹脂系を含有していることが好ましい。更に上塗りクリアー塗料を塗布する場合には、クリアー塗料塗膜との密着性を確保するために、クリアー塗料塗膜の主たる樹脂系と同種のバインダー樹脂系を含有していることが好ましい。例えば、上塗りクリアー塗膜の主たる樹脂系がアクリル樹脂である場合は、着色インク中にアクリル樹脂を含有させることが好ましい。下塗り塗料塗膜の主たる樹脂系及び／又は上塗りクリアーの主たる樹脂系と同種のバインダー樹脂系の配合量は、着色インク組成物の全バインダー樹脂の5～100質量%であることが好ましい。

10

20

【0028】

着色インク組成物に用いる樹脂の配合量は1～20質量%であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。樹脂の配合量が1質量%より少ない場合には下塗り塗料塗膜との密着性が不足する恐れがあり、20質量%より多い場合にはインク組成物の粘度が高くなり吐出性が不安定になる等の不都合が生じることがあり、好ましくない。

【0029】

本発明で用いる下塗り塗料及び着色インク組成物は顔料の分散性を向上させるため顔料分散剤を使用することが望ましい。顔料分散剤として、ポリアミド系樹脂、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート等を用いることができる。

30

【0030】

本発明で用いる下塗り塗料及び着色インク組成物は通常溶剤系塗料及びインクに用いられている有機溶剤を使用する。有機溶剤として、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、トリデシルアルコール、シクロヘキシルアルコール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等のグリコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールエーテル類；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、エチレングリコールモノブチルアセテート、ジエチレングリコール

40

50

モノメチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールエステル類；酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、ジアセトンアルコール等のケトン類；その他トルエン、キシレン、アセトニトリル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -エチル-2-ピロリドン等含窒素化合物等を挙げることができる。これらの有機溶剤については、印刷時のヘッドノズルの特性への適合性、安全性、乾燥性の観点から種々の溶剤が選択され、必要に応じて複数の溶剤を混合して用いることができる。

10

【0031】

本発明で用いる下塗塗料及び着色インク組成物は、表面調整剤、UV吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、可塑剤、防錆剤等の添加剤を含有していても良い。

【0032】

画像を形成するために使用するインクジェット方式により着色インクを塗布するプリンターは、従来から公知のプリンターを使用することができ、その制御方法も、例えば、オンディマンド方式、荷電制御方式によりインクを吐出させる方式が代表的なものとして挙げることができる。

20

【0033】

画像の形成方法については、インクジェット方式により下塗塗料塗膜面上に着色インクを塗布して画像を形成し、画像を形成した後、着色インク中のバインダー樹脂の種類によって異なるが、例えば室温～200℃で乾燥させる。

【0034】

本発明においては、画像を形成する工程の後に、画像の色落ち防止、耐候性等を考慮して、更にクリアーコートを形成する工程を有することが好ましい。この場合には画像を形成した後、着色インク中のバインダー樹脂の種類によって異なるが、例えば室温～200℃で乾燥させ、その後クリアー塗料を塗布し常温～200℃で乾燥させる方法を採用しても、画像を形成した後、1～60分間のインターバルをおいた後にクリアー塗料を塗布し、強制乾燥させる方法を採用してもよい。

30

【0035】

本発明で使用できるクリアー塗料は、従来から一般的に用いられているクリアー塗料であるが、例えば、アクリル樹脂、フッ素樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂並びにイソシアネート等からなる群から選ばれる少なくとも1種をバインダー樹脂として含有するクリアー塗料を用いることができる。

【0036】

なお、本発明で使用できるクリアー塗料は、体質顔料、着色顔料あるいはカラーマイカ、ウレタン系、アクリル系等の着色ビーズ、ウレタン系、アクリル系等の透明ビーズ、鱗片状黒鉛、鱗片状酸化鉄、メッキ処理ガラスフレーク等の各種顔料類を含有することができる。

40

【0037】

更に、本発明で使用できるクリアー塗料は、必要に応じて各種の添加剤、改質剤を適宜混合して使用することができる。各種の添加剤、改質剤として、分散剤、沈殿防止剤、表面改質剤、紫外線吸収剤、光安定剤、水分捕捉剤、電導度調整剤、界面活性剤等を挙げることができる。これらの成分はバインダーの固形分100質量部に対し0.1～10質量部の範囲で使用可能である。

【0038】

上塗りクリアー塗料は、常法のエアースプレー、エアレスプレー、静電塗装、ロールコーター、フローコーター等公知の塗装方法を使用して好適に塗布できる。また上塗りク

50

リアーは、上述の様に着色インクの塗膜が未乾燥状態でも、あるいは乾燥状態いずれの時でも塗り重ねることが可能である。

【0039】

さらに、クリアー塗膜の鮮映性等の向上のためにクリアー塗装後に更にクリアー塗装する、いわゆるダブルクリアーを施しても良い。また本上塗りクリアーの乾燥条件は常温～200℃の温度範囲にて3分～24時間である。

【0040】

以下に本発明を実施例及び比較例によりさらに具体的に説明する。なお、以下において「部」及び「%」はいずれも質量基準によるものである。

【0041】

<下塗塗料の調製>

第1表に示す成分を第1表に示す配合量で含有する混合物をそれぞれ顔料分散機で練合して下塗塗料1～7を調製した。

【0042】

【表 1】

第 1 表

下塗塗料		1	2	3	4	5	6	7
顔料	酸化チタン	1 8	1 2	3 0	1 5	3 0	1 7	6
	フタロシアニン顔料		2					
吸油性顔料	シリカ微粒子							1 3
顔料分散剤	ソルスパー S 3 2 6 0 0	1 0	1 1	4	7	3	9	7
樹脂	ポリエステル樹脂	8	8	3 5				8
	アクリル樹脂 A				1 1	3 7		
	メラミン樹脂	4	4	1 5	4			4
	イソシアネート樹脂					7		
	アクリル樹脂 B						4	
溶剤	有機溶剤 A	1 1	1 1		1 0		1 2	1 2
	有機溶剤 B	1 0	8	5	1 0	4	8	8
	有機溶剤 C	2 3	2 5		2 5	5	2 8	2 6
	有機溶剤 D	1 1	1 3	7	1 5	1 4	1 5	1 1
	有機溶剤 E	5	6	4	3		7	5
		IJ用	IJ用	SP用	IJ用	SP用	IJ用	IJ用

酸化チタン：石原産業社製、CR 9 5

フタロシアニン顔料：チバ・ジャパン社製、イルガライトブルー 8 7 0 0

シリカ微粒子：エボニックデグサ社製、RX 2 0 0

ポリエステル樹脂：三井化学社製、アルマテックス P 6 4 5

アクリル樹脂 A：DIC 社製、アクリディック A-4 3 0-6 0

メラミン樹脂：三井化学社製、ユーバン 1 2 5

イソシアネート樹脂：三井化学ポリウレタン社製、D-1 6 5 N

アクリル樹脂 B：三菱レーヨン社製、ダイヤナール MB-2 6 6 0

有機溶剤 A：シクロヘキサノン

有機溶剤 B：キシレン

有機溶剤 C：エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート

有機溶剤 D：エクソンモービル社製、ソルベツソ 1 5 0

有機溶剤 E：ブチルアセテート

I P 用：インクジェットプリンター用

S P 用：エアースプレー用

<着色インクの調製>

第2表に示す成分を第2表に示す配合量で含有する混合物をそれぞれ顔料分散機で練合して着色インク1～3を調製した。

【0044】

【表2】

第2表

	着色インク	1	2	3
顔料	マゼンタ顔料	4	4	4
顔料分散剤	ソルスパース32600	11	10	11
樹脂	ポリエステル樹脂 アクリル樹脂A メラミン樹脂 アクリル樹脂B	6 3	 5 3	 4
溶剤	有機溶剤A 有機溶剤B 有機溶剤C 有機溶剤D 有機溶剤E	16 10 31 11 8	17 11 32 10 8	17 11 34 10 9

顔料：DIC株式会社製、ファストゲンスーパーマゼンタRG

ポリエステル樹脂：三井化学社製、アルマテックスP645

アクリル樹脂A：DIC社製、アクリディックA-430-60

メラミン樹脂：三井化学社製、ユーバン125

アクリル樹脂B：三菱レーヨン社製、ダイヤナールMB-2660

有機溶剤A：シクロヘキサノン

有機溶剤B：キシレン

有機溶剤C：エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート

有機溶剤D：エクソンモービル社製、ソルベッソ150

有機溶剤E：ブチルアセテート

【0045】

<塗膜付き基板の作成>

電着塗膜が設けられている鋼板上にアルキッドメラミン系塗料（商品名：デリコン100、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させ、その後ポリエステルメラミン系塗料（商品名：デリコンTP-110、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させて、塗膜付き基板1を作成した。

【0046】

電着塗膜が設けられている鋼板上にアルキッドメラミン系塗料（商品名：デリコン100

0、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させ、その後アクリルメラミン系塗料（商品名：アクローゼ#9900、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させて、塗膜付き基板2を作成した。

【0047】

電着塗膜が設けられている銅板上にアルキッドメラミン系塗料（商品名：デリコン100、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させ、その後アクリルウレタン系塗料（商品名：Vトップ#クリアーデラックス、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させて、塗膜付き基板3を作成した。

【0048】

実施例1～10及び比較例1、2及び4

10

上記の塗膜付き基板1、2又は3の垂直面上に、下塗塗料1～7の何れかをインクジェットプリンター HEK-1（コニカミノルタ社製）又はエアースプレーによって乾燥塗膜が3～12μmとなるように塗布し、60～120℃で1～20分間の条件でプレヒートした。プレヒート後の塗膜のゲル分率又はNVはそれぞれ第3表に示す通りであった。プレヒート後の塗膜の表面積率は、インクジェット方式にて塗装する方法又はエアースプレーガン塗装する方法によって第3表に示す値となるように調整した。その後、該基板の垂直面上に、第3表に示すように着色インク1～3の何れかをインクジェットプリンター HEK-1（コニカミノルタ社製）によって乾燥塗膜が約2μmとなるように塗布し、約10分間のインターバル後にアクリルメラミン樹脂系のクリアー塗料（商品名：アクローゼ#9900、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させて画像形成物を得た。なお、実施例3及び比較例2についてのみ、#1000紙ヤスリにて予め研磨後、インクジェット方式にて塗装することで表面積率を調整した。実施例6は、下塗塗料1と下塗塗料4の重量比を1：1の割合にて混合した塗料を使用した。

20

【0049】

比較例3

上記の塗膜付き基板1の垂直面上に、下塗塗料1をインクジェットプリンター HEK-1（コニカミノルタ社製）により乾燥塗膜が約3μmとなるように塗布し、150℃で30分間で塗膜を完全硬化させた。その後、該基板の垂直面上に、着色インク1をインクジェットプリンター HEK-1（コニカミノルタ社製）によって乾燥塗膜が約2μmとなるように塗布し、約10分間のインターバル後にアクリルメラミン樹脂系のクリアー塗料（商品名：アクローゼ#9900、大日本塗料社製）を塗布し、150℃で30分間で完全硬化させて画像形成物を得た。

30

【0050】

実施例1～10及び比較例1～4についてノズル詰まり性、表面積率、目視外観、層間密着性及び耐水性を下記の方法で評価、測定した。

【0051】

<ノズル詰まり性>

下塗塗料をインクジェットプリンター HEK-1（コニカミノルタ社製）で数分間印字した後、印字を停止して5分間放置し、再度印字を開始した際に、所定の位置にインクを吐出出来ないノズル数をカウントし、下記の基準で評価した。

40

◎：所定の位置に吐出出来ないノズル数が、全ノズル数の60分の1以下、

○：所定の位置に吐出出来ないノズル数が、全ノズル数の60分の1より多く、60分の2以下、

×：所定の位置に吐出出来ないノズル数が、全ノズル数の60分の2より多い。

【0052】

<表面積率>

表面積率はレーザー顕微鏡VK-8500（キーエンス社製）を用いて下塗塗膜の表面積を測定し、表面積率を算出した。

【0053】

<目視外観>

50

得られた画像形成物の塗膜の外観を目視により下記評価基準にて評価した。

○：着色インクのにじみやタレがなく、かつ塗膜表面の光沢低下がない、

△：着色インクの若干のにじみやタレが生じている、または塗膜表面の若干の光沢低下がみられる、

×：着色インクのにじみやタレが生じているか、塗膜表面の光沢低下がみられる。

【0054】

<層間密着性>

画像形成物の表面塗膜を2mm巾碁盤目ガイドを用いカッターナイフでカットし、カット部分の塗膜面に粘着セロハンテープを貼り付け強く剥離した後の塗膜面を下記評価基準にて評価した。

10

○：剥離なし

△：若干剥離有り

×：著しい剥離有り

【0055】

<耐水性>

各試験板を40℃の恒温水槽に10日間浸漬し取り出した後1時間放置後、素地に達するようにクロスカットし、その塗膜面に粘着セロハンテープを貼り付け強く剥離した後の塗膜面を下記評価基準にて評価した。

○：剥離なし

△：若干剥離有り

×：著しい剥離有り

20

各々の評価結果、測定結果は第3表に示す通りであった。

【0056】

【表 3】

	実 施 例										比 較 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
基板	1	1	1	1	1	1	1	2	3	1	1	1	1	1
下塗塗料	1	2	1	3	5	1、4	6	4	5	1	3	1	1	7
下塗りの塗布方法	I J	I J	I J	S P	S P	I J	I J	I J	S P	I J	S P	I J	I J	I J
着色インク	1	1	1	1	1	1	1	2	1	3	1	1	1	1
明度指数	9 1	7 5	8 9	9 3	9 3	9 0	8 9	9 0	9 3	9 1	9 3	8 7	9 1	8 8
NV (質量%)	—	—	—	—	—	—	9 0	—	—	—	—	—	—	—
ゲル分率 (%)	4 5	4 7	4 9	6 2	6 7	5 2	—	6 5	7 3	4 7	6 0	4 7	100	6 0
ノズル詰まり性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
表面積率	1.8	1.7	10.1	3.5	3.2	1.8	2.0	1.8	3.3	1.9	1.0	12.2	1.6	4.1
目視外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×
層間密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0057】

第3表に示すデータから明らかなように、本発明の実施例1～10においては良い評価

10

20

30

40

50

結果が得られた。しかし、比較例 1 ～ 4 においては、着色インクのタレやにじみが生じたり、塗膜表面の光沢低下等が見られた。

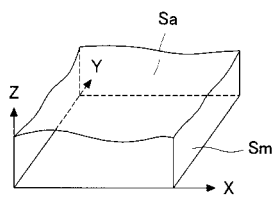
【図面の簡単な説明】

【0058】

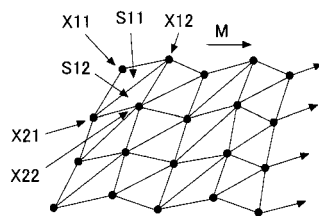
【図 1】 表面積率の定義を説明するための模式的斜視図である。

【図 2】 サンプリングによって測定部の表面積率を求める手法を説明するための概略図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 石田 則之

大阪府大阪市此花区西九条 6-1-124 大日本塗料株式会社大阪事業所内

(72)発明者 小菅 規央

愛知県小牧市三ツ渚字西ノ門 878 大日本塗料株式会社小牧事業所内

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 EE17 HA42

2H186 AA01 AB03 AB09 AB29 AB34 AB39 AB52 AB54 AB58 BA13

BB05X BB05Y BB21X BB21Y BB23X BB24Y BB27X BB27Y BB27Z BB34Y

BB34Z BC24X BC33X BC51X BC65X CA04 CA05 CA07 CA16 DA18

FB04 FB15 FB24 FB28 FB29 FB48 FB54