

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5100656号  
(P5100656)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日(2012.10.5)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>B 6 8 F</b> 1/00 (2006.01)	B 6 8 F	1/00 A
<b>C 1 4 C</b> 11/00 (2006.01)	C 1 4 C	11/00
<b>B 0 5 D</b> 1/26 (2006.01)	B 0 5 D	1/26 Z
<b>B 0 5 D</b> 1/36 (2006.01)	B 0 5 D	1/36 Z
<b>B 0 5 D</b> 3/02 (2006.01)	B 0 5 D	3/02 Z

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-538653 (P2008-538653)	(73) 特許権者	000107907
(86) (22) 出願日	平成19年9月25日 (2007.9.25)		セーレン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/069156		福井県福井市毛矢1丁目10番1号
(87) 国際公開番号	W02008/044515	(74) 代理人	100095407
(87) 国際公開日	平成20年4月17日 (2008.4.17)		弁理士 木村 満
審査請求日	平成22年9月24日 (2010.9.24)	(74) 代理人	100109449
(31) 優先権主張番号	特願2006-266804 (P2006-266804)		弁理士 毛受 隆典
(32) 優先日	平成18年9月29日 (2006.9.29)	(74) 代理人	100132883
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 森川 泰司
		(74) 代理人	100123618
			弁理士 雨宮 康仁
		(74) 代理人	100148633
			弁理士 桜田 圭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 立体模様形成天然皮革

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に、模様状に部分的に被覆した樹脂部からなる立体模様をもち、該樹脂部の最大厚みが20～400μmの範囲内にあることを特徴とする立体模様形成天然皮革。

【請求項 2】

樹脂部が下塗り層表面を被覆する割合が3～60%の範囲内にあることを特徴とする、請求項1に記載の立体模様形成天然皮革。

【請求項 3】

樹脂部のマルテンス硬さが1～10N/mm<sup>2</sup>の範囲内にあることを特徴とする、請求項1または2に記載の立体模様形成天然皮革。

【請求項 4】

樹脂部が紫外線硬化性樹脂の硬化物から成ることを特徴とする、請求項1～3いずれか一項に記載の立体模様形成天然皮革。

【請求項 5】

天然皮革の表面に下塗り層形成用塗料を塗布し、熱処理を施して、下塗り層を形成する工程、および、該下塗り層表面に樹脂部形成用塗料を模様状に部分的に塗布し、熱処理または紫外線照射を施して、樹脂部からなる立体模様を形成する工程を含む立体模様形成天然皮革の製造方法であって、該樹脂部の最大厚みが20～400μmの範囲内にあることを特徴とする、立体模様形成天然皮革の製造方法。

## 【請求項 6】

下塗り層の 25 における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の 25 における静的表面張力を差し引いた値が  $-5 \sim 15 \text{ dyne/cm}$  の範囲内にあることを特徴とする、請求項 5 に記載の立体模様形成天然皮革の製造方法。

## 【請求項 7】

樹脂部形成用塗料の塗布方法がインクジェット印写であることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の立体模様形成天然皮革の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は天然皮革に関する。詳しくは、皮革表面に立体模様が形成され、衣料、鞆、靴、インテリア資材、車両用内装材などの部材として好適に用いられる天然皮革に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、天然皮革の表面に立体模様を形成する方法として、例えば特開昭 64 - 5149 号公報および特開平 7 - 138600 号公報に開示されるように、所望の模様を浮彫りあるいは逆彫りした金属製、木製、樹脂製などの押型の間に天然皮革をセットし、加熱押圧して皮革の表面に型押しする方法が知られている。また、特開 2002 - 188100 号公報には、デジタル画像データを基に、転写プリント、シルクスクリーン印刷、インク

ジェットプリントなどで皮革表面に画像を印刷するとともに、同じくデジタル画像データを基に製作した立体型を用いて立体成形し、印刷部と立体部が一体化した装飾性に優れた天然皮革を得る方法が記載されている。

しかしながら、これらの方法は、天然皮革を型に押し込み、部分的に天然皮革を圧縮することによって凹部を形成しているため、こうして立体模様が形成された天然皮革は、本来の厚みに戻ろうとする復元力により、凹部は徐々にその形状を保つことができなくなり、経時により立体模様が消失するという問題があった。また、小さな点や細い線など細やかな立体表現が困難で、形成できる立体模様の自由度が低いという問題があった。

また、特開 2004 - 217744 号公報には、天然皮革をメルカプト化合物溶液で処理することにより、皮革に含まれるコラーゲン蛋白質を開裂させ、この状態で成形型付けし、次いでコラーゲン蛋白質を再結合させることにより、皮革の立体形状を固定化させる方法が記載されている。しかしながら、皮革の結晶化度が変化するため、風合や触感など天然皮革特有の持ち味が損なわれるという問題があった。また、立体模様の自由度が低いという問題も依然残されていた。

一方、布帛の表面に樹脂を付与して立体模様を形成する方法が知られている。例えば特開 2004 - 306469 号公報には、紫外線硬化性樹脂を含み着色剤を含まない透明インクをインクジェット方式で布帛に付与し、紫外線により硬化させる工程を繰り返すことによって、布帛の表面に立体模様を形成した後、その表面に紫外線硬化性樹脂と着色剤を含むカラーインクを付与し、紫外線により硬化させることによって、布帛の表面に意匠性に優れた立体画像を形成する方法が記載されている。ここで、透明インク層は、光の乱反射防止と、カラーインクの滲み防止のため、布帛の全面に形成される。このような方法を天然皮革に転用した場合、風合や触感、皺、絞感など天然皮革特有の持ち味が損なわれるという問題があった。また、天然皮革は、その特有の持ち味を活かしたものづくりが主流であって、その表面に異物を付与して立体模様を形成するという発想自体がなかった。

## 【発明の開示】

## 【0003】

## 発明の目的

本発明はこのような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は、皮革表面に立体模様が形成された天然皮革であって、小さな点や細い線など細やかな立体表現が可能で、立体模様の自由度が高く、かつ、経時による立体模様の消失がなく、しかも、天然皮革特有

10

20

30

40

50

の持ち味が維持された天然皮革を提供することにある。

#### 発明の要約

すなわち、本発明は第1に、下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に、模様状に部分的に被覆した樹脂部からなる立体模様をもち、該樹脂部の最大厚みが20～400 μmの範囲内にあることを特徴とする立体模様形成天然皮革である。

樹脂部が下塗り層表面を被覆する割合は、3～60%の範囲内にあることが好ましい。

樹脂部のマルテンス硬さは、1～10 N/mm<sup>2</sup>の範囲内にあることが好ましい。

樹脂部は、紫外線硬化性樹脂の硬化物から成ることが好ましい。

本発明は第2に、天然皮革の表面に下塗り層形成用塗料を塗布し、熱処理を施して、下塗り層を形成する工程、および、該下塗り層表面に樹脂部形成用塗料を模様状に部分的に塗布し、熱処理または紫外線照射を施して、樹脂部からなる立体模様を形成する工程を含む立体模様形成天然皮革の製造方法であって、該樹脂部の最大厚みが20～400 μmの範囲内にあることを特徴とする、立体模様形成天然皮革の製造方法である。

下塗り層の25における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の25における静的表面張力を差し引いた値は、-5～15 dyne/cmの範囲内にあることが好ましい。

樹脂部形成用塗料の塗布方法は、インクジェット印写であることが好ましい。

#### 発明の効果

本発明によれば、小さな点や細い線など細やかな立体表現が可能で、自由度の高い立体模様が形成された天然皮革を提供することができる。しかも、経時による立体模様の消失がなく、天然皮革特有の持ち味が損なわれることもない。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0004】

図1は本発明の立体模様形成天然皮革を説明する図面であり、図1-1は平面図、図1-2はA-A断面図である。

図2は樹脂部の厚みを説明する図面である。

図3は立体模様の一例（絞柄）を示す図面である（黒が樹脂部）。

図4は立体模様の一例（ワニ柄）を示す図面である（黒が樹脂部）。

図5は立体模様の一例（幾何学模様）を示す図面である（黒が樹脂部）。

図1において、1は下塗り層、2は樹脂部（立体模様）、3は天然皮革を示す。図2においてTは樹脂部を含めた皮革厚み、tは樹脂部を含めない皮革厚みを示す。

$$\text{樹脂部の最大厚み} = T_{\text{max}} - t$$

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0005】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の立体模様形成天然皮革は、下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に、模様状に部分的に被覆した樹脂によって立体模様が形成されたものであって、該樹脂部の最大厚みが20～400 μmの範囲内にあることを特徴とするものである。

本発明に用いられる天然皮革としては、牛、馬、豚、山羊、羊、鹿、カンガルーなどの哺乳類革、ダチョウなどの鳥類革、ウミガメ、オオトカゲ、ニシキヘビ、ワニなどの爬虫類革など従来公知の天然皮革を挙げることができる。なかでも、銀面の凹凸が少なく、立体模様を形成しやすいという理由により、牛革が好ましい。

上記天然皮革の原皮は、通常、鞣、再鞣、中和、染色、加脂、乾燥の各工程を経ることにより、クラストと称される半製品状態の皮革となる。このクラストの銀面層表面に下塗り層が形成される。

下塗り層は、天然皮革の表面を滑らかにし、個体差や部位差、虫食い、引っかき傷など、樹脂による立体模様形成に不安定な要素を取り除き、均一化するため、天然皮革の全表面に設けられる。下塗り層の厚みは、皮革表面を均一化できる限り特に限定されないが、好ましくは10～40 μmの範囲内であり、より好ましくは15～30 μmの範囲内である。厚みが10 μm未満であると、皮革表面を十分に均一化できない虞がある。厚みが4

10

20

30

40

50

0  $\mu\text{m}$ を超えると、皮革全体の風合や触感が硬くなり、天然皮革特有の持ち味が損なわれる虞がある。

下塗り層の形成に用いられる樹脂は特に限定されるものでなく、皮革用として一般に用いられているものから適宜選択すればよい。通常は熱可塑性樹脂または加熱架橋型の樹脂が用いられる。例えば、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂などを挙げることができ、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。なかでも、皮膜強度に優れるという点で、ポリウレタン樹脂またはアクリル樹脂が好ましい。また上記樹脂を含んで成る塗料のタイプは、エマルジョン、溶剤溶液のいずれであっても構わないが、天然皮革へのしみ込みが少なく、良好な風合の皮革を得ることが可能なエマルジョンが好ましい。また、環境負荷が少ないという点でも、エマルジョンが有利である。

10

塗料には、必要に応じて、着色剤、艶消し剤、平滑剤、架橋剤、消泡剤、整泡剤、分散剤、タック防止剤、濡れ性向上剤、増粘剤などの任意成分が添加されていても良い。

本発明において下塗り層とは、樹脂部からなる立体模様の形成に先立ち、天然皮革表面に形成される塗装層の総称をいい、少なくとも1層の塗装層から成るものであるが、同一または異なる塗料により形成される2層以上の塗装層から成るものであっても良い。下塗り層は、上記樹脂を含んで成る下塗り層形成用塗料を天然皮革の表面に塗布し、熱処理を施すことにより形成することができる。

塗布方法は特に限定されるものでなく、例えば、リバースロール、スプレー、ロール、グラビア、キスロール、ナイフによるコーティングなど、従来公知の方法を挙げることができる。なかでも、均一な薄膜層を形成できるという点でスプレーコーティングが好ましい。

20

熱処理は、下塗り層形成用塗料中の溶媒を蒸発させ、樹脂を乾燥させるとともに、熱処理によって架橋反応を起こす架橋剤を用いる場合にあっては、反応を促進し、十分な強度を有する皮膜を形成するために行われる。天然皮革の過剰な水分蒸発を防ぐため、熱処理は、天然皮革自体が80以上の温度にならないように行うことが好ましい。そのため、熱処理温度は60~120の範囲内であることが好ましく、より好ましくは70~100の範囲内である。熱処理温度が60未満であると、熱処理に長時間を要し工程負荷が大きくなったり、樹脂の架橋が不十分となって耐摩耗性が得られなかったりする虞がある。熱処理温度が120を超えると、天然皮革の風合や触感が硬くなる虞がある。

30

また、熱処理時間は2~30分間の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5~10分間の範囲内である。熱処理時間が2分間未満であると、樹脂の架橋が不十分となって耐摩耗性が得られない虞がある。熱処理時間が30分間を超えると、天然皮革から水分が過剰に失われることにより、天然皮革が収縮して好ましくない皺が発生したり、風合や触感が硬くなったりする虞がある。

かくして形成される下塗り層の常温における表面自由エネルギーは、18~60  $\text{dyne/cm}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは20~50  $\text{dyne/cm}$ の範囲内である。ここで、表面自由エネルギーとは、固体表面がどれくらいの表面張力をもつ液体に濡れるかを示した値であり、ASTM D5946 (Standard Test Method for Corona-Treated Polymer Films using Water Contact Angle Measurements) に準拠する方法により得ることができる。すなわち、コロナ処理樹脂フィルムにかえて下塗り層に対する水(純水)の接触角を測定し、この接触角に対応する表面自由エネルギーを、ASTM D5946に記載の表面エネルギー変換チャートを用いて導き出すことができる。本発明において、水の接触角は、25の条件下、1  $\mu\text{l}$ の水を天然皮革の表面に形成された下塗り層表面に滴下してから10秒後の接触角を、携帯式接触角計PG-X (FIBRO system ab製)を用いて測定した。

40

下塗り層の常温における表面自由エネルギーが18  $\text{dyne/cm}$ 未満であると、樹脂部形成用塗料に対する濡れ性が小さくなるため、塗料が下塗り層にはじかれやすくなり、樹脂部との接着性が低下し、耐摩耗性が得られない虞がある。表面自由エネルギーが60

50

dyne/cmを超えると、樹脂部形成用塗料に対する濡れ性が大きくなるため、塗料が下塗り層にしみやすくなり、所望する樹脂部の厚みが得られなかったり、細やかな立体表現が困難となったりする虞がある。

下塗り層には、必要に応じて、フレイム処理、プラズマ処理またはコロナ処理などの、親水化処理を施すことができる。

本発明の立体模様形成天然皮革は、上記下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に、該下塗り層表面を部分的に被覆する樹脂部からなる立体模様が形成されたものである。

図1に示すように、下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面が部分的に樹脂に被覆されることによって、下塗り層表面と樹脂部との間で高低差が生じ、立体模様が形成される。本発明における立体模様は、型押しにより天然皮革を部分的に圧縮して凹部を形成する従来の立体模様と異なり、皮革本来の厚みをそのままに、凸部を樹脂により形成するため、経時による立体模様の消失がない。また、樹脂部が部分的であることにより、風合や触感、皺、絞感など天然皮革特有の持ち味が損なわれることもない。

樹脂部の形状は特に限定されるものでなく、従来の型押しによる模様を含め適宜の模様をもたらす形状であればよい。例えば、ランダムな点、線、丸形、三角形、四角形、点線などを単独または組み合わせた幾何学模様、自由な発想によるキャラクター柄など、細やかな表現が可能であり、用途に応じて自由に選択することができる。

最も細やかな表現として、細線であればその幅が50 $\mu$ m、点であればその直径が50 $\mu$ m、幾何学模様であればその短辺が50 $\mu$ mであるような立体模様が表現可能である。また、立体模様(樹脂部)の厚みは段階的に変化させることが可能で、緩やかな曲線状の立体模様を形成することができるため、陰影によるさらなる表現を付与することができる。

樹脂部の最大厚みは20~400 $\mu$ mの範囲内であることが求められる。最大厚みが20 $\mu$ m未満であると、明瞭な立体感が得られず、例えば、段階的に高さを変化させた曲線による立体模様のように、細やかな立体表現が困難となる虞がある。最大厚みが400 $\mu$ mを超えると、皮革全体の風合や触感が硬くなり、天然皮革特有の持ち味が損なわれる虞がある。より好ましい樹脂部の最大厚みは、40~300 $\mu$ mの範囲内である。

ここで、樹脂部の最大厚みとは、下塗り層表面と樹脂部の最大高低差をいい、図2に示すように、樹脂部を含めた皮革の厚み方向における寸法が最も大きくなる部分の寸法と、樹脂部に被覆されていない皮革(下塗り層を含む)の厚み方向における寸法をそれぞれ皮革の厚み方向断面の電子顕微鏡写真から測定し、その差をとったものである。

樹脂部が下塗り層表面に占める被覆割合は、3~60%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5~40%の範囲内である。被覆割合が3%未満であると、皮革全面に均一な立体模様を表現するのが困難となる虞がある。被覆割合が60%を超えると、皮革全体の風合や触感が硬くなったり、皺や絞感が消失したりして、天然皮革特有の持ち味が損なわれる虞がある。

ここで、樹脂部が下塗り層表面に占める被覆割合は、以下のように求めたものである。すなわち、本発明の立体模様形成天然皮革を5cm $\times$ 5cmの大きさにカットし、これをスキャナーでパソコン内に読み込み、樹脂に被覆されている部分と樹脂に被覆されていない部分を2値化し、被覆割合を式1を用いて算出する。

〔式1〕

被覆割合(%) = 樹脂に被覆されている部分の面積 / 天然皮革の全面積  $\times$  100

あるいは、塗布パターンの画像データから算出してもよい。

樹脂部のマルテンス硬さは、1~10N/mm<sup>2</sup>の範囲内であることが好ましく、より好ましくは5~8N/mm<sup>2</sup>の範囲内である。ここでマルテンス硬さとは、圧子を、荷重をかけながら被測定物に押し込むことにより求められる、ISO14577に規定される物性値で、非常に柔軟な膜や、厚みが薄い膜などに対し精度の高い測定値が得られることから、近年、注目を集めているものである。このマルテンス硬さの測定は、例えば、超微小硬度計、フィッシャースコープPICODENTOR HM500(株式会社フィッシ

10

20

30

40

50

ヤー・インストルメンツ製)など、市販の装置を用いて行うことができる。

具体的には、圧子を、試験荷重  $F$  [N] をかけながら被測定物表面に押し込み、その押し込み量  $h$  [mm] と圧子形状から、圧子が侵入した表面積  $A_s(h)$  [mm<sup>2</sup>] を求め、式2によりマルテンス硬さ  $HM$  [N/mm<sup>2</sup>] を求める。

〔式2〕

$$HM = F / A_s(h)$$

本発明におけるマルテンス硬さの測定では、上記PICODENTOR HM500を使用し、10秒かけて最大荷重0.050mNとなるようにピッカーズ圧子を被測定物表面に押し込み、そのまま試験荷重を5秒間保持し、その後同様に荷重を減少させる条件を採用した。ピッカーズ圧子を用いた場合の表面積の算出式は式3の通りである。

〔式3〕

$$\begin{aligned} A_s(h) &= k \times h^2 \\ &= 26.43 \times h^2 \end{aligned}$$

$k$  : 圧子固有の係数

$h$  : 圧子の押し込み量

また、被測定物としては、別途作製した、樹脂部と同一組成の硬化皮膜を用いた。具体的には、ダイヤルゲージ法による厚みが100 $\mu$ mで、エンボス処理やコロナ処理などによる表面処理加工が施されていない平滑なポリエステルフィルム上に、バーコーターを用いて、樹脂部形成用塗料を10 $\mu$ m厚で塗布し、硬化させたものを用いた。

マルテンス硬さが1N/mm<sup>2</sup>未満であると、摩耗により樹脂部が削れ、経時により立体模様が消失する虞がある。マルテンス硬さが10N/mm<sup>2</sup>を超えると、皮革全体の風合や触感が硬くなり、天然皮革特有の持ち味が損なわれたり、樹脂部が皮革の伸縮に追従することができず、樹脂部が割れたりする虞がある。

樹脂部の形成に用いられる樹脂は特に限定されるものでなく、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、塩化ビニル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂などを挙げることができる。さらには、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴムなどを用いることもできる。これらは1種または2種以上組み合わせることができる。なかでも、耐光性や耐熱性を重視する場合は、脂肪族系の樹脂やゴムが好ましい。さらに、耐摩耗性を重視する場合には、前述のように適度な硬度を有することが好ましく、熱硬化性樹脂や紫外線硬化性樹脂、あるいは熱可塑性樹脂に架橋剤を添加して3次元架橋構造を持たせたものが好ましく、後述の理由により紫外線硬化性樹脂が特に好ましい。上記樹脂を含んで成る塗料のタイプは、エマルジョン、溶剤溶液、無溶剤液のいずれであっても構わないが、塗料中の固形分を多くすることが可能で、少ない塗布量で効率的に凸部を形成できるという理由により、溶剤溶液または無溶剤液が好ましい。

塗料には、必要に応じて、顔料または染料などの着色剤、分散剤、消泡剤、架橋剤、重合開始剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、濡れ性向上剤などの任意成分が添加されていても良い。

上記樹脂を含んで成る樹脂部形成用塗料の常温における静的表面張力は、18~45dyne/cmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは18~35dyne/cmの範囲内である。ここで、表面張力とは、液体の表面がその凝集力により縮まるうとして、その表面に沿って働く張力のことであり、静的表面張力とは液面が静止している時の表面張力である。静的表面張力は、プレート法やリング法により測定することができる。本発明においては、25 $^{\circ}$ Cの条件下、自動表面張力計CBVP-A3(協和界面科学株式会社製)を用いてプレート法により測定した。

樹脂部形成用塗料の常温における静的表面張力が18dyne/cm未満であると、下塗り層に対する濡れ性が大きくなるため、塗料が下塗り層に滲みやすくなり、所望する樹脂部の厚みが得られなかったり、細やかな立体表現が困難となったりする虞がある。静的表面張力が45dyne/cmを超えると、下塗り層に対する濡れ性が小さくなるため、

10

20

30

40

50

塗料が下塗り層にはじかれやすくなり、下塗り層との接着性が低下し、耐摩耗性が得られない虞がある。

さらに、下塗り層の常温における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の常温における静的表面張力を差し引いた値は、 $-5 \sim 15 \text{ dyne/cm}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 10 \text{ dyne/cm}$ の範囲内である。この値が $-5 \text{ dyne/cm}$ 未満であると、下塗り層に対する樹脂部形成用塗料の濡れ性が小さくなるため、塗料が下塗り層にはじかれやすくなり、下塗り層と樹脂部との接着性が低下し、耐摩耗性が得られない虞がある。この値が $15 \text{ dyne/cm}$ を超えると、下塗り層に対する樹脂部形成用塗料の濡れ性が大きくなるため、塗料が下塗り層にしみやすくなり、所望する樹脂部の厚みが得られなかったり、細やかな立体表現が困難となったりする虞がある。特に、樹脂部形成用塗料の粘度が低い場合は、濡れとはじきの現象が現れやすいため、この関係を満たすことが重要である。

10

下塗り層の常温における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の常温における静的表面張力を差し引いた値を $-5 \sim 15 \text{ dyne/cm}$ の範囲内とする場合、その方法としては、下塗り層の表面自由エネルギーを変化させて調整する方法、および、樹脂部形成用塗料の静的表面張力を変化させて調整する方法のいずれかを用いることができる。前者の方法として具体的には、下塗り層に、フレイム処理、プラズマ処理またはコロナ処理などの親水化処理を施すことによって調整可能である。後者の方法として具体的には、樹脂部形成用塗料に濡れ性向上剤を添加することによって調整可能である。なかでも、少量で効果が得られる点で、シリコン系またはフッ素系のものが好ましい。

20

樹脂部は、上記樹脂部形成用塗料を、下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に模様状に部分的に塗布し、熱処理または紫外線照射を施すことにより形成することができる。

塗布方法は特に限定されるものでなく、例えば、スプレー、グラビアによるコーティング、スクリーン、ロータリースクリーン、インクジェットによる印写など、従来公知の方法を挙げることができる。なかでも、吐出量の微調整により、細やかな立体表現が可能なインクジェット印写が好ましい。また、天然皮革の表面に本来存在している皺や絞感の有無に影響されることなく、立体模様を形成する手段としても、非接触式のインクジェット印写が好ましい。

インクジェット印写によれば、 $50 \mu\text{m}$ 程度の小さな点や細かい線はもちろん、段階的な高さの変化まで、所望の立体模様に応じて、吐出量を微調整することが可能である。このとき、塗布された塗料の形状が粘性などによって変化する前に、塗布直後の形状を維持したまま、硬化させることが重要である。この点において、紫外線照射により瞬時に硬化する紫外線硬化性樹脂が特に好ましい。また、紫外線硬化性樹脂は、加熱することなく樹脂を硬化させることが可能なため、風合や触感など天然皮革特有の持ち味が損なわれることもない。これらの利点は、インクジェット印写以外の塗布方法においても同様に認められるものである。

30

紫外線硬化性樹脂を含んで成る塗料は、一般に、オリゴマー、モノマー、光重合開始剤と、必要に応じて添加される任意成分から構成される。紫外線が照射されることにより、光重合開始剤がラジカルになり、これがオリゴマー、モノマーの重合性二重結合を活性化して、次々に鎖状に結合していく。

40

オリゴマーとしては、例えば、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、シリコンアクリレート、ポリブタジエンアクリレートなどを挙げることができ、これらを1種または2種以上組み合わせ用いることができる。なかでも、接着性に優れるという理由により、ウレタンアクリレートが好ましい。

モノマーとしては、例えば、単官能の2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフルルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、イソボニルアクリレート、アルコキシ化ノニルフェニルアクリレ

50

ート、アルコキシ化 2 - フェノキシエチルアクリレート、2 官能の 1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 9 - ノナンジオールジアクリレート、1, 10 - デカンジオールジアクリレート、1, 12 - ドデカンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、アルコキシ化ヘキサジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、3 官能のトリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、アルコキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、アルコキシ化グリセリルトリアクリレート、4 官能以上のペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルコキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、その他の多官能及びハイパーポランチ型アクリレートを挙げることができる。また、任意に様々な化学構造の反応性モノマーを添加することも可能である。さらには、接着性や柔軟性の向上などを目的に、反応性モノマーを任意に添加剤的に用いることも可能である。これらのモノマーは 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。なかでも、適度な硬度を有する硬化皮膜が得られるという理由により、単官能アクリレートまたは 2 官能アクリレートが好ましい。

10

20

モノマーは通常、粘度調整のための希釈剤として用いられるが、反応して樹脂の一部となることから、塗布方法としてインクジェット印写を採用する場合など、塗料の粘度が操作性に影響を与える場合には、主成分として用いることもできる。

光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル系、チオキサントン系、ベンゾフェノン系、ケタール系、アセトフェノンなどを挙げることができ、これらを 1 種または 2 種以上組み合わせて用いることができる。なかでも、硬化皮膜の黄変が少ないという理由によりアセトフェノン系が好ましい。

必要に応じて、顔料または染料などの着色剤、分散剤、消泡剤、架橋剤、重合開始剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、濡れ性向上剤などの任意成分が添加されていても良いことは、前述の通りである。

30

インクジェット印写用塗料の各成分の含有量は、硬化皮膜の柔軟性、天然皮革に対する追従性および接着性など硬化皮膜の物性、ならびにインクジェット印写用塗料としての粘度および吐出性などを総合的に考慮すると、塗料全量に対し、オリゴマーが 10 ~ 40 重量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 15 ~ 30 重量%の範囲内であり、モノマーが 50 ~ 85 重量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 55 ~ 75 重量%の範囲内であり、光重合開始剤が 1 ~ 10 重量%の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 3 ~ 7 重量%の範囲内である。

インクジェット印写用塗料の常温における粘度は、1 ~ 100 c p s の範囲内であることが好ましく、より好ましくは 5 ~ 50 c p s の範囲内である。粘度が 1 c p s 未満であると、吐出量の微調整が困難で、吐出性が不安定になることより、設定量より多く吐出されたり、吐出液滴が所望の位置に着滴しなかったりする虞がある。粘度が 100 c p s を超えると、加熱により粘度低下を図ってもなお、ノズルからの吐出が困難となる虞がある。本発明においては、25 の条件下、B 型粘度計 V I S C O M E T E R T V - 2 0 L (東機産業株式会社製)を用いて測定した。

40

本発明に用いることができるインクジェット印写装置は特に限定されない。通常のインクジェット印写装置に装備されるプリンタヘッドに加熱装置を備え、加熱により粘度を低くする構造のもので良い。このときの加熱温度は、天然皮革の風合が硬くならない温度であることが好ましく、例えば、常温 ~ 150 の範囲内、より好ましくは 30 ~ 70

50

の範囲内である。

下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に塗料を塗布した後、紫外線を照射して樹脂を硬化させる。紫外線照射の条件としては、例えば、電圧80～200W/cm、時間0.1～5秒を挙げることができる。

インクジェット印写において、樹脂部の厚みと樹脂塗布量は、その他の条件、例えば、下塗り層の表面自由エネルギーや、樹脂部形成用塗料の静的表面張力および粘度、印写パターンなどの条件が同一である場合、略比例の関係にある。ここで、樹脂塗布量は、樹脂部形成用塗料の吐出量と吐出の繰り返し回数の積によって決定される。そして、吐出量はプリンタヘッドの駆動条件の変更により、繰り返し回数は解像度の変更や重ね打ちにより、それぞれ調整可能である。すなわち、これらの諸条件を調整することによって、所望の厚みを有する樹脂部を形成することが可能となる。

10

本発明の立体模様形成天然皮革は、下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に、模様状に部分的に被覆した樹脂によって立体模様が形成されることを必須の構成とするものであるが、必要に応じてさらにその表面に、上塗り層が形成されたものであっても良い。上塗り層を形成することにより、耐摩耗性を向上させることができる。上塗り層は、1層または2層以上の塗装層から成るものであることができる。

上塗り層の厚みは特に限定されないが、好ましくは10～40μmの範囲内であり、より好ましくは15～30μmの範囲内である。厚みが10μm未満であると、均一に上塗り層を形成することが困難で、部分的に上塗り層が欠如する虞がある。厚みが40μmを超えると、皮革全体の風合や触感が硬くなり、天然皮革特有の持ち味が損なわれたり、立体模様が消失したりする虞がある。

20

上塗り層の形成に用いられる樹脂は、下塗り層の場合と略同様であるが、耐摩耗性の観点から、最外層となる上塗り層には、添加剤として平滑剤や架橋剤を用いることが好ましい。塗布方法およびその後の熱処理は、下塗り層の場合と同様である。

尚、下塗り層と立体模様（樹脂部）とは、同一色であっても異色であってもよく、さらには立体模様を無色透明な樹脂で形成して立体模様の陰影のみで意匠性を付与することも可能である。

#### 【実施例】

#### 【0006】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中における各評価試験は以下の方法に従った。

30

#### (a) 立体感

実施例および比較例で得られた立体模様形成天然皮革を目視で観察し、以下の基準に従って判定した。

- ：明瞭な立体感を有する。
- △：立体感はあるが、やや不明瞭。
- ×：立体感がない。

#### (b) 立体模様の細やかさ：

実施例および比較例で得られた立体模様形成天然皮革のうち、絞柄（全て1ピクセル幅の線からなる柄）で立体模様を形成した実施例1～3、6、7、および比較例1～3について、任意の場所における線の太さを測定し、以下の基準に従って判定した。

40

- ：1mm以下
- △：1～2mm
- ×：2mm以上

#### (c) 風合

実施例および比較例で得られた立体模様形成天然皮革に触れて、以下の基準に従って判定した。

- ：柔軟で、天然皮革の触感を残している。
- △：やや柔軟性にかける。
- ×：硬く、天然皮革の触感が残っていない。

50

( d ) 耐摩耗性

実施例および比較例で得られた立体模様形成天然皮革から、幅70mm、長さ300mmの大きさの試験片をタテ、ヨコ各方向それぞれ1枚採取し、裏面に幅70mm、長さ300mm、厚み10mmの大きさのウレタンフォームを添える。綿布をかぶせた摩擦子に荷重9.8Nを掛けて、試験片を摩耗する。摩擦子は試験片の表面上140mmの間を60往復/分の速さで10000回往復摩耗する。摩耗後の試験片を目視で観察し、以下の基準に従って判定した。

- : 摩耗前と比較し、立体感にほとんど差がない。
- : 摩耗前と比較し、立体感がやや減少している。
- x : 立体感がほとんど消失している。

10

( e ) 立体模様の消失

実施例および比較例で得られた立体模様形成天然皮革を、OCTAGONAL MILLING DRUM (BAGGIO TECHNOLOGIES, r.l. 製) にて、回転数15rpmで30分間ミリング加工を行う。加工後の試験片を目視で観察し、以下の基準に従って判定した。

- : ミリング加工前と比較し、立体模様の消失がない。
- : ミリング加工前と比較し、立体模様がやや消失している。
- x : ミリング加工前と比較し、立体模様がほとんど消失している。

実施例 1

( 1 ) クラストの製造

20

原皮として成牛皮を用い、通常の工程を実施した後、クロム鞣を行ない、水絞り、シェーピング、再鞣、中和、染色・加脂、水絞り、乾燥、味入れ、ステーキング、張り乾燥、縁断ち、銀むきを実施した。なお染色は下塗り層と同系色になるよう実施した。

( 2 ) 下塗り層の形成

処方1の各材料をミキサーにて混合し、下塗り層形成用塗料を作製した。このとき、カップ粘度計(アネスト岩田株式会社製)を用いて粘度が45秒になるよう増粘剤、純水で調整した。

処方 1

LCC FFカラー YELLOW F3R	10重量部	
(大日本インキ化学工業株式会社製、顔料コンク液)		30
LCC Filler MK-45	10重量部	
(大日本インキ化学工業株式会社製、タック防止剤)		
LCC BINDER SX-707	30重量部	
(大日本インキ化学工業株式会社製、アクリルエマルジョン)		
LCC BINDER UB-1100	30重量部	
(大日本インキ化学工業株式会社製、ウレタンエマルジョン)		
LCC ASSISTER RL	2重量部	
(大日本インキ化学工業株式会社製、濡れ性向上剤)		
LCC Thickener NA-3	適量	
(大日本インキ化学工業株式会社製、増粘剤)		40
純水	適量	

銀むきが終了した天然皮革に対して、リバースロールコーターを用い下塗り層形成用塗料の総We t塗布量が80g/m<sup>2</sup>になるよう塗布後、80の乾燥機で5分熱処理を行った。形成された下塗り層の厚みは25μm、25における表面自由エネルギーは36.8dyne/cmであった。

( 3 ) 樹脂部の形成

処方2の各材料をミキサーにて混合後、ビーズミルにて3時間分散させ、ろ過することにより樹脂部形成用塗料を作製した。樹脂部形成用塗料の25における静的表面張力は28.4dyne/cmであった。その結果、下塗り層の25における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の25における静的表面張力を差し引いた値は8.4dyn

50

e / cmであった。また、樹脂部形成用塗料の25における粘度は54.4 cps、60における粘度は14.5 cpsであった。また、別途作製した硬化膜のマルテンス硬さは6 N / mm<sup>2</sup>であった。

#### 処方2

IRGALITE BLUE GLNF	2重量部	
(チバスペシャルティケミカルズ社製、銅フタロシアニン顔料)		
フローレンドOPA-33	1重量部	
(共栄社化学株式会社製、分散剤、変性アクリル系共重合体)		
CN981	25重量部	
(サートマー社製、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー)		10
SR9003	31重量部	
(サートマー社製、プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート)		
SR489	31重量部	
(サートマー社製、トリデシルアクリレート)		
ダロキュア1173	10重量部	
(チバスペシャルティケミカルズ社製、光重合開始剤、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン)		

下塗り層が形成された天然皮革の下塗り層表面に対して、インクジェット印写装置を用い樹脂部形成用塗料を印写後、紫外線を照射し、樹脂を硬化させることにより、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。印写条件および紫外線照射条件は以下の通りである。形成された樹脂部の最大厚みは200 μmであった。

#### 印写条件

ヘッド加熱温度	: 60	
ノズル径	: 70 μm	
印加電圧	: 50 V	
パルス幅	: 20 μs	
駆動周波数	: 1 kHz	
解像度	: 360 dpi	
印写パターン	: 絞柄 (図3。画像データより求めた被覆割合は11%。)	
樹脂塗布量	: 200 g / m <sup>2</sup> (樹脂塗布量は、樹脂部で被覆された部分の平均塗布量を表し、樹脂部で被覆されていない部分は考慮しないものとする。)	30

#### 紫外線照射条件

ランプ種類	: メタルハライドランプ
電圧	: 120 W / cm
照射時間	: 1 秒
照射高さ	: 10 mm

#### 実施例2

樹脂部形成用塗料として処方3のものを用い、樹脂塗布量を20 g / m<sup>2</sup>とした以外は実施例1と同様にして、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。樹脂部形成用塗料の25における静的表面張力は32.2 dyne / cmであった。その結果、下塗り層の25における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の25における静的表面張力を差し引いた値は4.6 dyne / cmであった。また、樹脂部形成用塗料の25における粘度は90.3 cps、60における粘度は25 cpsであった。また、別途作成した硬化膜のマルテンス硬さは25 N / mm<sup>2</sup>であった。また、形成された樹脂部の最大厚みは20 μmであった。

#### 処方3

IRGALITE BLUE GLNF	2重量部	
(チバスペシャルティケミカルズ社製、銅フタロシアニン系顔料)		
フローレンドOPA-33	1重量部	
(共栄社化学株式会社製、分散剤、変性アクリル系共重合体)		50

C N 9 8 1	2 5 重量部	
(サートマ <u>ー</u> 社製、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー)		
S R 9 0 0 3	6 2 重量部	
(サートマ <u>ー</u> 社製、プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート)		
ダロキュア 1 1 7 3	1 0 重量部	
(チバスペシャルティケミカルズ社製、光重合開始剤、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン)		

## 実施例 3

樹脂塗布量を  $400 \text{ g/m}^2$  とした以外は実施例 1 と同様にして、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。形成された樹脂部の最大厚みは  $400 \mu\text{m}$  であった。

10

## 実施例 4

印写パターンをワニ柄(図 4。画像データより求めた被覆割合は 67%。)とし、樹脂塗布量を  $50 \text{ g/m}^2$  とした以外は実施例 1 と同様にして、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。形成された樹脂部の最大厚みは  $100 \mu\text{m}$  であった。

## 実施例 5

印写パターンを幾何学模様(図 5。画像データより求めた被覆割合は 32%。)とした以外は実施例 1 と同様にして、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。形成された樹脂部の最大厚みは  $200 \mu\text{m}$  であった。

## 実施例 6

樹脂部形成用塗料として処方 4 のものを用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。樹脂部形成用塗料の 25 における静的表面張力は  $19.8 \text{ dyne/cm}$  であった。その結果、下塗り層の 25 における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の 25 における静的表面張力を差し引いた値は  $17.0 \text{ dyne/cm}$  であった。また、樹脂部形成用塗料の 25 における粘度は  $52.5 \text{ cps}$ 、60 における粘度は  $14.2 \text{ cps}$  であった。また、別途作成した硬化膜のマルテンス硬さは  $6 \text{ N/mm}^2$  であった。また、形成された樹脂部の最大厚みは  $155 \mu\text{m}$  であった。

20

## 処方 4

I R G A L I T E B L U E G L N F	2 重量部	
(チバスペシャルティケミカルズ社製、銅フタロシアン顔料)		
フローレン D O P A - 3 3	1 重量部	
(共栄社化学株式会社製、分散剤、変性アクリル系共重合体)		
C N 9 8 1	2 5 重量部	
(サートマ <u>ー</u> 社製、脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー)		
S R 9 0 0 3	3 1 重量部	
(サートマ <u>ー</u> 社製、プロポキシ化(2)ネオペンチルグリコールジアクリレート)		
S R 4 8 9	3 0 重量部	
(サートマ <u>ー</u> 社製、トリデシルアクリレート)		
D O W C O R N I N G 5 7 A D D I T I V E	1 重量部	
(東レダウコーニング株式会社製、濡れ性向上剤、シリコン化合物)		

30

ダロキュア 1 1 7 3

1 0 重量部

40

(チバスペシャルティケミカルズ社製、光重合開始剤、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン)

## 実施例 7

下塗り層形成用塗料として処方 5 のもの(粘度 45 秒)を用いた以外は実施例 1 と同様にして、本発明の立体模様形成天然皮革を得た。形成された下塗り層の 25 における表面自由エネルギーは  $22.2 \text{ dyne/cm}$  であった。その結果、下塗り層の 25 における表面自由エネルギーから樹脂部形成用塗料の 25 における静的表面張力を差し引いた値は  $-6.2 \text{ dyne/cm}$  であった。また、形成された樹脂部の最大厚みは  $213 \mu\text{m}$  であった。

## 処方 5

50

LCC FFカラー YELLOW F3R (大日本インキ化学工業株式会社製、顔料コンク液)	10重量部	
LCC Filler MK-45 (大日本インキ化学工業株式会社製、タック防止剤)	10重量部	
LCC BINDER SX-707 (大日本インキ化学工業株式会社製、アクリルエマルジョン)	30重量部	
LCC BINDER UB-1100 (大日本インキ化学工業株式会社製、ウレタンエマルジョン)	30重量部	
LCC ASSISTER RL (大日本インキ化学工業株式会社製、濡れ性向上剤)	2重量部	10
DOW CORNING TORAY 19 ADDITIVE (東レダウコーニング株式会社製、濡れ性向上剤、シリコーン化合物)	3重量部	
LCC Thickener NA-3 (大日本インキ化学工業株式会社製、増粘剤)	適量	
純水	適量	

## 比較例 1

樹脂塗布量を  $10 \text{ g/m}^2$  とした以外は実施例 1 と同様にして、立体模様形成天然皮革を得た。形成された樹脂部の最大厚みは  $10 \mu\text{m}$  であった。

## 比較例 2

樹脂塗布量を  $500 \text{ g/m}^2$  とした以外は実施例 1 と同様にして、立体模様形成天然皮革を得た。形成された樹脂部の最大厚みは  $500 \mu\text{m}$  であった。

## 比較例 3

下塗り層が形成された天然皮革に対して、ハイドリックタイプエンボス機を用い、80で5秒間型押しすることにより、絞柄(図3)の立体模様が形成された天然皮革を得た。

実施例および比較例で得られた立体模様形成天然皮革について評価した結果を表1に示す。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例7	実施例1	実施例2	比較例3
塗料の処方	1	1	1	1	1	1	5	1	1	1
下塗り層										
表面自由エネルギー [dyne/cm] (a)	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	36.8	22.2	36.8	36.8	36.8
塗料の処方	2	3	2	2	2	4	2	2	2	—
塗料の静的表面張力 [dyne/cm] (b)	28.4	32.2	28.4	28.4	28.4	19.8	28.4	28.4	28.4	—
(a) - (b)	8.4	4.6	8.4	8.4	8.4	17.0	-6.2	8.4	8.4	—
樹脂部										
マルデンス硬さ [N/mm <sup>2</sup> ]	6	25	6	6	6	6	6	6	6	—
印字パターン	絞柄	絞柄	絞柄	フニ柄	幾何学 模様	絞柄	絞柄	絞柄	絞柄	(絞柄)
被覆割合[%]	11	11	11	67	32	11	11	11	11	—
樹脂塗布量[g/m <sup>2</sup> ]	200	20	400	50	200	200	200	10	500	—
最大厚み[μm]	200	20	400	100	200	155	213	10	500	—
立体感	○	○	○	○	○	△	○	×	○	○
立体模様の細やかさ	○	○	○	—	—	△	○	○	△	×
風合	○	△	○	△	○	○	○	○	×	△
耐摩耗性	○	△	○	○	○	○	△	△	○	×
立体模様の消失	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
総合評価	○	△	○	△	○	△	△	×	×	×

【 図 1 - 1 】

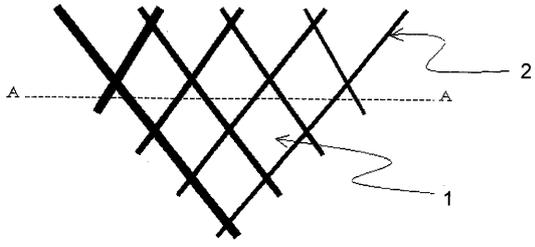


FIG. 1-1

【 図 1 - 2 】

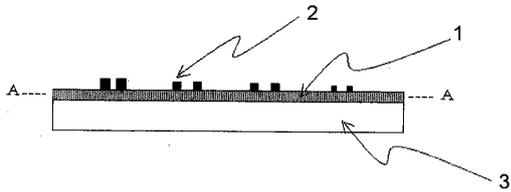


FIG. 1-2

【 図 2 】

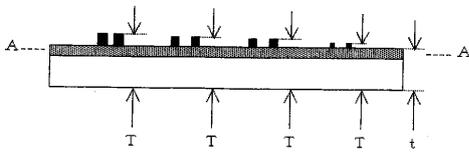


FIG. 2

【 図 3 】

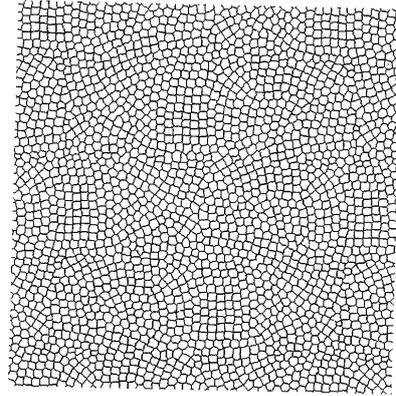


FIG. 3

【 図 4 】

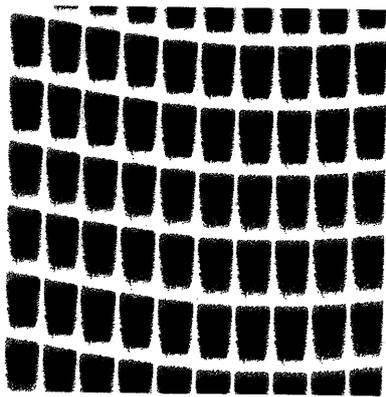


FIG. 4

【 図 5 】

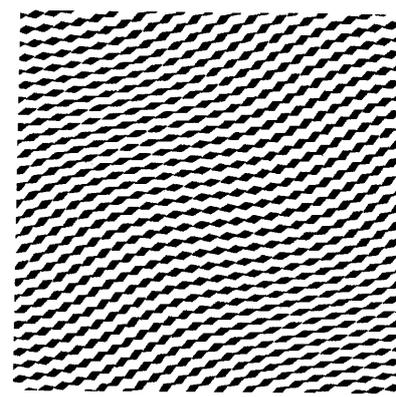


FIG. 5

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 5 D 3/06 (2006.01) B 0 5 D 3/06 1 0 2 Z  
B 0 5 D 5/06 (2006.01) B 0 5 D 5/06 1 0 4 B  
B 0 5 D 7/12 (2006.01) B 0 5 D 7/12

(72)発明者 窪田 治和  
福井県福井市毛矢1丁目10番1号 セーレン株式会社内  
(72)発明者 来馬 健太  
福井県福井市毛矢1丁目10番1号 セーレン株式会社内  
(72)発明者 伊東 芳勝  
福井県福井市毛矢1丁目10番1号 セーレン株式会社内

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 登録実用新案第3048473(JP,U)  
特開2003-336179(JP,A)  
特開2001-335729(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B68F 1/00- 3/04  
C14B 1/00-99/00  
C14C 1/00-99/00  
B05D 1/00- 7/26