(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2012-241096
(P2012-241096A)
(43)公開日　平成24年12月10日(2012.12.10)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C09D 4/02	(2006.01)	C09D 4/02		4J038
C08F 290/06	(2006.01)	C08F 290/06		4J127
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	Z	
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12		
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00		

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2011-111989 (P2011-111989)
(22)出願日　平成23年5月19日 (2011.5.19)

(71)出願人　000004020
ニチバン株式会社
東京都文京区関口二丁目３番３号
(74)代理人　100078662
弁理士　津国　肇
(74)代理人　100116919
弁理士　齋藤　房幸
(72)発明者　青木　純香
東京都文京区関口二丁目３番３号　ニチバン株式会社内
(72)発明者　松下　洋己
東京都文京区関口二丁目３番３号　ニチバン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紫外線硬化型マスキング剤組成物

(57)【要約】
【課題】本発明の目的は、任意の形状に塗工可能で、使用後は溶剤や高価な道具を使用することなく、容易に剥離可能なマスキング剤組成物の提供である。
【解決手段】本発明は、(A)官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマー、(B)単官能（メタ）アクリルモノマー及び（C）多官能（メタ）アクリルモノマー並びに(D)光開始剤を含む紫外線硬化型マスキング剤組成物であって、(A)/(B)/(C)の質量比が25～85/5～70/1～60であり、(A)～(C)の合計100質量部に対し、(D)の含有量が0.05～10質量部である、紫外線硬化型マスキング剤組成物である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
(A)官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマー、(B)単官能（メタ）アクリルモノマー及び（C）多官能（メタ）アクリルモノマー並びに(D)光開始剤を含む紫外線硬化型マスキング剤組成物であって、(A)/(B)/(C)の質量比が25～85/5～70/1～60であり、(A)～(C)の合計100質量部に対し、(D)の含有量が0.05～10質量部である、紫外線硬化型マスキング剤組成物。
【請求項２】
さらに、(A)～(C)の合計100質量部に対し、(E)熱可塑性エラストマーを30質量部以下含む請求項１記載の紫外線硬化型マスキング剤組成物。
【請求項３】
官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマーが、官能基数1～4の、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー及びポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーから選択される少なくとも1種である請求項１又は２に記載の紫外線硬化型マスキング剤組成物。
【請求項４】
官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマーの分子量が500～100000である請求項１～３のいずれかに記載の紫外線硬化型マスキング剤組成物。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載の組成物を、被着体と該組成物が接触しているすべての部分につき30μm以上の厚みになるように、被着体上に塗布した後、硬化させることを含む、マスキング塗膜を被着体上に形成する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、塗装時に使用されるマスキングテープの代替となるマスキング剤組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、被着体に塗布可能であり、紫外線照射により硬化塗膜を形成し、この硬化塗膜が、塗装工程の後に塗料塗膜と共に極めて容易に剥離可能な、紫外線硬化型マスキング剤組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
従来から、塗装工程におけるマスキングは、マスキングテープを使用して行われている。即ち、マスキングする部分にマスキングテープを貼付し、その上から塗装、乾燥する工程を経て、塗料塗膜と共にマスキングテープを剥離していた。
しかしながら、マスキングテープの貼付は人手によるのが通常であり、生産ラインでは自動化しにくい工程の一つであった。マスキングテープを貼付するのに、専用の貼付ロボットを導入しているところもあるが、それも直線部分のみであり、コーナー部などは人手で行なわれる場合が多い。このように、マスキング工程の完全自動化が望まれている。
また、マスキングをする部分が複雑な形状や三次元的にカーブをしている場合、マスキング部の形に合わせてテープをカットすることが必要となり、高価な金型が必要であるとともに、テープの貼付もうきやたるみが出やすい等の問題があり、作業工程程が煩雑になる。
【０００３】
これらの方法に対し、光硬化型の樹脂を用いた無溶剤タイプのマスキング剤組成物が提案されている（特許文献１、２）。しかし、これらの方法では、マスキング作業終了後に不要となったマスキング剤の除去は、ヘラで擦ることによる除去、有機溶剤で溶解除去、加熱による熱分解除去の方法がとられており、手間がかかるだけでなく、マスキング部の素材によっては表面を傷つけてしまう恐れがある。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００４】
【特許文献１】特開２００２－１２６３４
【特許文献２】特開２００２－３７５０
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
したがって、任意の形状に塗工可能で、使用後は溶剤やヘラなどの道具を使用することなく、容易に剥離可能なマスキング剤組成物が求められている。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、前記したような課題を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の本発明に至ったものである。
即ち、本発明１は、(A)官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマー、(B)単官能（メタ）アクリルモノマー及び（C）多官能（メタ）アクリルモノマー並びに(D)光開始剤を含む紫外線硬化型マスキング剤組成物であって、(A)/(B)/(C)の質量比が25～85/5～70/1～60であり、(A)～(C)の合計100質量部に対し、(D)の含有量が0.05～10質量部である、紫外線硬化型マスキング剤組成物である。
本発明2は、さらに、(A)～(C)の合計100質量部に対し、(E)熱可塑性エラストマーを30質量部以下含む上記の紫外線硬化型マスキング剤組成物である。
本発明3は、官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマーが、官能基数1～4の、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー及びポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマーから選択される少なくとも1種である上記の紫外線硬化型マスキング剤組成物である。
本発明4は、官能基数1～4の（メタ）アクリレートオリゴマーの分子量が500～100000である上記の紫外線硬化型マスキング剤組成物である。
本発明5は、上記の紫外線硬化型マスキング剤組成物を、被着体と該組成物が接触しているすべての部分につき30μm以上の厚みになるように、被着体上に塗布した後、硬化させることを含む、マスキング塗膜を被着体上に形成する方法である。
【発明の効果】
【０００７】
本発明の紫外線硬化型マスキング剤組成物を用いれば、直線部、コーナー部、曲面部、凹凸部のいずれの部位に対しても、任意の形に塗布でき、光照射により塗膜形成が行えるので、従来技術のようなマスキングテープの打ち抜き加工や貼付作業を必要とせず、より簡単にマスキング層の形成を行うことができる。また、本発明の紫外線硬化型マスキング剤組成物は、使用後は、ヘラを用いることなく、一枚のテープ状に剥離可能であるため、マスキング面の表面を傷つける恐れがなく、作業性に優れている。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
本発明の紫外線硬化型マスキング剤組成物は、下記の成分(A)～(D)：
（A）官能基数1～4の(メタ)アクリレートオリゴマー
（B）単官能（メタ）アクリルモノマー
（C）多官能（メタ）アクリルモノマー、及び
（D）光開始剤
を必須成分として含み、(A)/(B)/(C)の質量比が25～85/5～70/1～60であり、(A)～(C)の合計100質量部に対し、(D)の含有量が0.05～10質量部である。
【０００９】
本発明に係る成分（Ａ）は、官能基数1～4の(メタ)アクリレートオリゴマーである。アクリレートオリゴマーとしては、例えば、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー（ビスフェノールＡ型、ノボラック型、

脂環系など）、ポリブタジエン（メタ）アクリレートオリゴマーが挙げられる。これらのオリゴマーとして以下のような市販品が使用できる。

ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー：例えば、ダイセル・サイテック社製エベクリル884、885など

ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー：例えば、日本合成化学社製紫光UV3000、UV6630など

ポリエーテル（メタ）アクリレートオリゴマー：例えば、日油社製ブレンマーAP-800、PDE-600など

エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー（ビスフェノールＡ型、ノボラック型、脂環系など）：例えば、ダイセル・サイテック社製エベクリル3708、3105など

ポリブタジエン（メタ）アクリレートオリゴマー：例えば、日本曹達社製TEA-1000、TE-2000など

なかでも、被着体に対する密着性、柔軟性及び強靭性を硬化塗膜に付与する等の観点から、ウレタンアクリレートオリゴマーがより好ましい。

また、成分（A）の官能基数は、1～4であるが、好ましくは１～３である。さらに、成分（A）の分子量は、500～100000であることが好ましく、500～50000であることがより好ましい。

本発明では、成分（A）として、上記の（メタ）アクリレートオリゴマーを１種又は２種以上使用することができる。上記（Ａ）成分は、(A)～(C)の合計100質量部に対し、２５～８５質量％、好ましくは３０～６０質量％の量で使用される。

【００１０】

本発明の係る成分（B）は、単官能（メタ）アクリルモノマーであり、下記のようなものが例示される。これらはそれぞれ１種又は２種以上で使用することができる。

（B）単官能アクリルモノマー：ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、２－エチルヘキシル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェノールEO変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO変性（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレートなど。

成分（B）は、分子量が大きく、沸点が高い方が、臭気が低くなるので好ましい。また、成分（B）は、(A)～(C)の合計100質量部に対し、５～７０質量％、好ましくは２０～５０質量％の量で使用される。

本発明に係る成分（C）は、多官能（メタ）アクリルモノマーであり、下記のようなものが例示される。これらはそれぞれ１種又は２種以上で使用することができる。

（C）多官能アクリルモノマー：１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジメチロール－トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール４００ジ（メタ）アクリレート、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（メタ）アクリレート、１，３－ビス（３’－（メタ）アクリルオキシエトキシ－２’－ヒドロキシプロピル）－５，５－ジメチルヒダントイン、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誘導体のジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなど

成分（C）は、分子量が大きく、沸点が高い方が、臭気が低くなるので好ましい。また、成分(C)は、(A)～(C)の合計100質量部に対し、１～６０質量％、好ましくは１０～３０質量％の量で使用される。

【００１１】
本発明に係る成分（D）は、光開始剤であり、例えば、アセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、ｍ－クロロアセトフェノン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルトリクロロアセトフェノン、４－ジアルキルアセトフェノンなどのアセトフェノン類；ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；ミヒラーケトンなどのミヒラーケトン類；ベンジル、ベンジルメチルエーテルなどのベンジル類； ベンゾイン、２－メチルベンゾインなどのベンゾイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテルなどのベンゾインエーテル類；ベンジルジメチルケタールなどのベンジルジメチルケタール類；チオキサントンなどのチオキサントン類；プロピオフェノン、アントラキノン、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンゾイルベンゾエート、α－アシロキシムエステル；などのカルボニル化合物を挙げることができる。

光開始剤としては、上記カルボニル化合物以外に、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、チオキサントン、２－クロロチオキサントン、ジフェニルジスルフィドなどの硫黄化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイドなどの過酸化物；が挙げられる。さらに、光開始剤として、フェニルグリオキシレート類；ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシドなどのアシルホスフィンオキシド類；有機色素系化合物、鉄－フタロシアニン系化合物などが挙げられる。

これらの光開始剤は、それぞれ単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用することができる。光開始剤として、これらの中でも、ベンゾイン類、アセトフェノン類、及びアシルホスフィンオキシド類が好ましく、アシルホスフィンオキシド類が特に好ましい。成分（D）は、樹脂組成の紫外線波長帯に合わせて選択することができる。成分（D）の含有量は、(A)～(C)の合計100質量部に対し、0.05～10質量部、好ましくは0.1～5質量部である。

【００１２】
本発明に係る成分（E）の熱可塑性樹脂は、特に限定されないが、成分（A）や（B）と相溶性が良好であるものが好ましい。具体的には、例えば、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソプレン、ポリビニルブチラール、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリカーボネイト、ポリ－ｐ－キシレン、ＥＶＡ、ＥＥＡ、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂類、ポリアセタール、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリスチレン、メタクリル樹脂、メチルペンテンポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリエーテル類、シリコーン類、ポリアミド誘導体、ポリケトン、熱可塑性エポキシ樹脂類、及び、これらの共重合体が挙げられる。また、成分（E）は、上記樹脂を２種以上含んでいてもよい。

成分（E）の量は、(A)～(C)の合計100質量部に対し、30質量部以下、特に5～30質量部にするのが望ましい。

【００１３】
本発明組成物は、これらの成分のほか、必要に応じて増感剤、充填剤、レベリング剤、チキソトロープ性付与剤、熱重合禁止剤等の公知の添加剤を適宜配合することもできる。

【００１４】
本発明の組成物は、各成分を均一に混合すれば製造することができる。例えば、攪拌機、ニーダー等の公知の混合装置で混合すれば良い。

【００１５】
本発明の組成物は、被着体上に塗布して塗膜を形成でき、この塗膜に光照射して硬化すればマスキング塗膜を得ることができる。被着体は、アルミ、ガラス、セラミックス、PP、PE等の各種の材質の部材とすることができる。塗布方法は、公知の方法をそのまま適用できる。例えば、ローラー、刷毛、スプレーのほか、シルクスクリーン印刷等の公知の印

刷方法も適用できる。

【００１６】

本発明の組成物は、被着体と接触している全ての部分につき、30μm以上の厚みで塗布をすることが望ましい。塗膜の厚さは、1 mm以下であるのが望ましい。更に、塗膜の厚みを出来るだけ均一にすることが望ましい。

【００１７】

本発明の組成物の光照射は、被着体上に形成された塗膜が硬化される限りは制限されないが、通常は紫外線を照射すればよい。使用後に不要となった塗膜は、適度な柔軟性と強靭さを有しているので、ヘラを用いることなく、ロボット等の自動装置または手で通常のテープ類と同様の剥離が可能である。

【実施例】

【００１８】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されない。

【００１９】

実施例1～11

表１の実施例1～11に示す材料をそれぞれ攪拌・混合して得た配合物を紫外線硬化型マスキング剤組成物とした。この組成物のそれぞれを、アルミ板の上に、アプリケーターを用いて幅50 mmで、0.3 mmの均一の厚みに塗布した。直後に、高圧水銀ランプ（270mW/cm^2、UVA）で10秒間照射したところ、表面にタックもなく、完全に硬化した。紫外線照射時も殆ど発煙はなく、臭気も殆どしなかった。このマスキング塗膜の端を少し剥がして浮き上がらせ、端を持って引っ張ると、容易に一枚のテープ状にきれいに剥がれた。また、テープ剥離後にマスキング塗膜による汚染がないことを確認した。さらに、アルミ板上に作成したマスキング塗膜を120℃で20分間加熱したところ、マスキング塗膜のウキや変形は見られず、この加熱したマスキング塗膜は、室温まで冷却後に、容易にテープ状にきれいに剥離できた。表１において、塗工性の評価は、○：かすれや、流れがなく均一の厚みに塗工可能、○△：厚さのムラはあるも全面に塗工可能、△：スジなど発生しやすいが塗工可能、×：塗工不可能であり、剥離性の評価は、○：剥離時に破断がなく、容易に剥離可能、○△：剥離可能、△：剥離時に破断、×：剥離不可能であり、表面状態の評価は、○：表面にタックがない、○△：表面に僅かにタックあり、△：表面にタックあり、×：表面が硬化していないである。

【００２０】

【表１】

		官能基数	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(メタ)アクリレートオリゴマー	紫光UV3000	2			50	50						35	80
	紫光UV6630	2	50				80	30	40				
	エベクリル8402	2		50									
	エベクリル3708	2								50	60		
単官能モノマー	アロニックスM101A	1	40	40	40	43	18	65	15			10	5
	アクリル酸イソノニル	1								40	30		
多官能モノマー	ライトアクリレートNP-A	2					2	5	45			55	15
	ライトアクリレートDCP-A	2								10			
	ライトアクリレートBP-4EA	2	10	10	10								
	アロニックスM309	3				7					10		
光開始剤	ダロキュア1173		3	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3
充填剤	ミクロエースK1		40	40	40	40	10	10	10	20		10	10
エラストマー	LIR30										20		
塗工性	かすれや、流れがなく均一の厚みに塗工可能か		○	○	○	○	○△	○	○	○	○	○	○
剥離性	剥離時に破断がなく容易に剥離可能か		○	○	○	○	○	○△	○△	○	○	○△	○
表面状態	表面にタックがないか		○	○	○	○	○△	○	○	○	○	○	○△

紫光UV3000:ウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学社製：分子量18000）
紫光UV6630:ウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学社製：分子量3000）

エベクリル8402：ウレタンアクリレートオリゴマー（ダイセル・サイテック社製：分子量12500）
エベクリル3708：エポキシアクリレートオリゴマー（ダイセル・サイテック社製：分子量1500）
アロニックスM101A:フェノールＥＯ２モル変性アクリレート（東亞合成化学工業社製）
アクリル酸イソノニル:イソノニルアクリレート（日本触媒社製）
ライトアクリレートNP-A:ネオペンチルグリコールジアクリレート(共栄社化学社製)
ライトアクリレートDCP-A:ジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート(共栄社化学社製)
ライトアクリレートBP-4EA：ビスフェノールAのEO付加物ジアクリレート(共栄社化学社製)
アロニックスM309:トリメチロールプロパントリアクリレート（東亞合成化学工業社製）
ダロキュア1173：2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン
ミクロエースK1:微粉タルク（日本タルク社製）
LIR30:ポリイソプレン（クラレ社製）

【００２１】

比較例1～3

表２の比較例1～3に示す材料を用いて、実施例と同様の操作を行ない、紫外線硬化型マスキング剤組成物を得、これを評価した。その結果、マスキング塗膜の剥離時に切断しやすく、テープ状での剥離が困難であった。

【００２２】

【表２】

		官能基数	比較例1	比較例2	比較例3
(メタ)アクリレートオリゴマー	紫光UV3000	2		20	90
	紫光UV6630	2			
	紫光UV7600	6	50		
	エベクリル8402	2			
	エベクリル3708	2			
単官能モノマー	アロニックスM101A	1	40	70	10
	アクリル酸イソノニル	1			
多官能モノマー	ライトアクリレートNP-A	2		10	
	ライトアクリレートDCP-A	2			
	ライトアクリレートBP-4EA	2	10		
	アロニックスM309	3			
光開始剤	ダロキュア1173		3	3	3
充填剤	ミクロエースK1		40	20	
エラストマー	LIR30				
塗工性	かすれや、流れがなく均一の厚みに塗工可能か		○	○△	△
剥離性	剥離時に破断の恐れがなく容易に剥離可能か		×	×	△
表面状態	表面にタックがないか		○	○	△

紫光UV7600:ウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学社製：分子量1400）

【産業上の利用可能性】

【００２３】

本発明によれば、直線部、コーナー部、曲面部、凹凸部のいずれの部位に対しても、任意の形に塗布でき、光照射により塗膜形成が行え、従来技術のようなマスキングテープの打ち抜き加工や貼付作業を必要とせず、より簡単にマスキング層の形成を行うことができる紫外線硬化型マスキング剤組成物を提供できる。また、本発明によれば、使用後は、へ

ラを用いることなく、一枚のテープ状に剥離可能であるため、マスキング面の表面を傷つける恐れがなく、作業性に優れた紫外線硬化型マスキング剤組成物を提供できる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J038 CA021 CA022 CB021 CB022 CB081 CB082 CB121 CB122 EA011 EA012
FA111 FA112 FA121 FA122 FA131 FA132 FA231 FA232 FA251 FA252
FA261 FA262 FA271 FA272 FA281 FA282 GA03 KA03 PC02
4J127 AA03 AA06 BA041 BB221 BD171 BD411 CA02 CB141 CB151 CB282
CB342 CC022 CC031 CC032 CC131 CC132 FA08