

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 11 月 4 日(04.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/125972 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 7/12 (2006.01) C09J 7/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09J 133/06 (2006.01)
B60B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057175
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 22 日(22.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-109593 2009 年 4 月 28 日(28.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 花木 一康 (HANAKI, Ikkou) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 齊藤 友紀 (SAITOU, Yuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山中 剛 (YAMANAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所 (UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 3 ー 9 新大阪MTビル 1 号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROTECTIVE FILM FOR AUTOMOTIVE WHEEL

(54) 発明の名称: 自動車ホイール用保護フィルム

(57) Abstract: A protective film for automotive wheels which has excellent performances including the following. The protective film has excellent weatherability, and even when the motor vehicle is stored for a long period from completion to delivery, the protective film can be sufficiently prevented from decreasing in adhesive force. The protective film for automotive wheels comprises a base layer and a pressure-sensitive adhesive layer, and is characterized in that the pressure-sensitive adhesive layer has been formed from a pressure-sensitive adhesive composition comprising at least a (meth)acrylic polymer and a crosslinking agent, the (meth)acrylic polymer comprising 40-90 wt.% (meth)acrylic monomer having an alkyl group with 1-14 carbon atoms and, as other constituent monomer ingredient, at least a hydroxylated monomer, and the crosslinking agent being contained in an amount of 0.1-6 parts by weight per 100 parts by weight of the acrylic polymer, and that the pressure-sensitive adhesive layer has a gel content of 60-95 wt.%.

(57) 要約: 本発明は、優れた耐候性を有し、自動車 completes から納車まで長期間保管されるような場合であっても、粘着力の低下を十分に防止できる等、優れた性能を有する自動車ホイール用保護フィルムを提供する。本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、基材層及び粘着剤層を有する自動車ホイール用保護フィルムであって、前記粘着剤層は、少なくとも(メタ)アクリル系ポリマー及び架橋剤を含有する粘着剤組成物からなり、前記(メタ)アクリル系ポリマーが、炭素数 1~14 であるアルキル基を有する(メタ)アクリル系モノマーを 40~90 重量%含有し、他のモノマー成分として、少なくとも、ヒドロキシ基含有モノマーを構成成分とし、前記架橋剤を、前記アクリル系ポリマー 100 重量部に対して、0.1~6 重量部含有し、前記粘着剤層のゲル分率が、60~95 重量%であることを特徴とする。

WO 2010/125972 A1

明 細 書

発明の名称：自動車ホイール用保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、自動車ホイール用保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来からアルミホイール等の自動車ホイールは、自動車の輸送段階において、例えば船舶による輸送の場合、船内の湿度の変化などにより、外部から自動車ホイールの内側に、水が浸入し、これによりホイールの内面側のディスクブレーキに錆が発生する等の問題が生じており、この錆の発生を防止するため、ホイール表面に保護フィルムが貼り付けられている。

[0003] 自動車ホイールに用いられる保護フィルムは、自動車の納車時まで貼付された状態を維持する必要がある、納車後、保護フィルムを剥離する際には、容易に剥離することができ、剥離した際に、ホイール表面に糊残りが発生しないこと等が要求されている。

[0004] 特許文献 1 には、自動車ホイールのディスク面の外側に保護フィルムを取り付け、前記保護フィルムに圧力逃がし部を形成して、自動車の搬送時に自動車ホイールの内外の圧力差や負圧に起因して、ホイールの外面に貼付した保護フィルムが剥離することを防止する方法が開示されている。

[0005] しかし、特許文献 1 の保護フィルムを用いた場合に、圧力を逃すために形成された切り込みから、水や塩水が浸入し、十分な防錆効果を発揮することができない問題が生じる。

[0006] 特許文献 2～8 には、耐候性を有し、ホイール表面から剥がれにくい自動車ブレーキディスクアンチトラストフィルム等が開示されている。

[0007] しかし、特許文献 2～8 に開示されている自動車ブレーキディスクアンチトラストフィルム等は、実際、上記要求を満たすまでには至っていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-155758号

特許文献2：特開2006-35914号

特許文献3：WO2005/090453

特許文献4：WO2005/090098

特許文献5：WO2007/114450

特許文献6：WO2008/111663

特許文献7：特許第3879985号

特許文献8：特開2008-137547号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、上記実情に鑑み、優れた耐候性を有し、自動車が完成してから納車まで長期間保管されるような場合であっても、粘着力の低下を十分に防止でき、納車までの期間にホイール表面に傷が付くこと、汚れが付着することを十分に防止でき、更に、ホイールの内面側のディスクブレーキに錆が発生することを防止することができ、また、前記保護フィルムを貼り付けてから長期間保管した後に納車する場合であっても、前記保護フィルムを高速で剥離する際には、前記保護フィルムがホイールから容易に剥離することができ、また、前記保護フィルムは、優れた耐候性を有するものであるため、紫外線、急激な温度変化や、高湿条件下や、雨水に曝される条件下であっても、所望の粘着力を発揮し、剥離の際には、糊残りの発生を防止できるという優れた性能を有する自動車ホイール用保護フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、基材層及び粘着剤層を有する自動車ホイール用保護フィルムであって、前記粘着剤層は、少なくとも（メタ）アクリル系ポリマー及び架橋剤を含有する粘着剤組成物からなり、前記（メタ）アクリル系ポリマーが、炭素数1～14であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを主成分とし、他のモノマー成分として、少な

くとも、ヒドロキシル基含有モノマーを構成成分とし、前記架橋剤を、前記アクリル系ポリマー１００重量部に対して、０．１～６重量部含有し、前記粘着剤層のゲル分率が、６０～９５重量％であることを特徴とする。

発明の効果

- [0011] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、特定のモノマーを使用して、（メタ）アクリル系ポリマーを合成し、これとともに架橋剤を特定量含有することにより得られた粘着剤層を使用することにより、優れた耐候性を有し、長期間保管されるような場合であっても、粘着力の低下を十分に防止することができ、ホイール表面に傷が付くことや、汚れが付着することを防止でき、更に、ホイールの内面側のディスクブレーキに錆が発生することを防止することができる。また、上記保護フィルムをホイールに貼り付けてから長期間保管した後であって、前記保護フィルムを高速で剥離する際に、ホイールから容易に剥離することができ、剥離の際には、糊残りの発生を防止できるという優れた効果を発揮する。

図面の簡単な説明

- [0012] [図１] 図１は引裂強度を評価する際に使用する試験片の説明図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。
- [0014] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、基材層及び粘着剤層を有する自動車ホイール用保護フィルムであって、前記粘着剤層は、少なくとも（メタ）アクリル系ポリマー及び架橋剤を含有する粘着剤組成物からなり、前記（メタ）アクリル系ポリマーが、炭素数１～１４であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを主成分とし、他のモノマー成分として、少なくとも、ヒドロキシル基含有モノマーを構成成分とし、前記架橋剤を、前記アクリル系ポリマー１００重量部に対して、０．１～６重量部含有し、前記粘着剤層のゲル分率が、６０～９５重量％であることを特徴とする。
- [0015] 上記自動車ホイール用保護フィルムは、上記粘着剤層を使用するものであって、優れた耐候性を有するものであるため、自動車が完成してから納車ま

で長期間保管されるような場合であっても、粘着力の低下を十分に防止することができ、納車までの期間にホイール表面に傷が付くこと、汚れが付着することを十分に防止でき、更に、ホイールの内面側のディスクブレーキに錆が発生することを防止することができる。また、上記保護フィルムを貼り付けてから長期間保管した後に納車する場合であって、前記保護フィルムを高速で剥離する際には、前記保護フィルムがホイールから容易に剥離することができる。

[0016] また、上記自動車ホイール用保護フィルムは、優れた耐候性を有するものであるため、紫外線、急激な温度変化、高温条件下、高湿条件下や、雨水に曝される条件下であっても、所望の粘着力を発揮し、剥離の際には、糊残りの発生を防止できる。

[0017] 前記（メタ）アクリル系ポリマーを構成する主成分の（メタ）アクリル系モノマーは、前記炭素数 1 ～ 14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーであれば、特に制限はないが、好ましくは、炭素数が 1 ～ 12 であり、より好ましくは、炭素数が 2 ～ 10 である。炭素数が前記範囲内にあるものを使用することにより、初期の接着性、冬場など低温雰囲気下での接着性を確保でき、自動車ホイール保護用途に適している。また、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを主成分とすることが、特に好ましい態様である。なお、前記炭素数 1 ～ 14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマー全量中において、前記炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを 40 ～ 80 重量%含有することが好ましく、より好ましくは 50 ～ 75 重量%である。前記炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを上記範囲で用いることにより、粘着剤の凝集力が向上し、使用後に剥離する際に糊残りを防止することができ、有効である。

[0018] 前記炭素数 1 ～ 14 のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーとして、たとえば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、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、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート、n-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、n-ドデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、n-トリデシル（メタ）アクリレート、n-テトラデシル（メタ）アクリレートなどがあげられる。なかでも、エチル（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、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレートなどが好適に用いられる。

[0019] 本発明において、前記炭素数1～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーは、単独で使用しても良く、また2種以上を混合して使用してもよいが、モノマー全体に対する前記炭素数1～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーの含有量は、40～90重量%が好ましく、50～80重量%であることがより好ましい。90重量%を超えると、粘着剤の凝集力が著しく低下する場合があります、40重量%未満であると、初期接着性が低下する原因となり、好ましくない。

[0020] また、他のモノマー成分としては、ヒドロキシル基含有モノマーが用いられる。前記ヒドロキシル基含有モノマーを使用することにより、架橋剤との架橋性が高くなり、糊残りを防止することができ、有効である。前記ヒドロキシル基含有モノマーとして、たとえば、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8-ヒドロキシオク

チル（メタ）アクリレート、１０－ヒドロキシデシル（メタ）アクリレート、１２－ヒドロキシラウリル（メタ）アクリレート、（４－ヒドロキシメチルシクロヘキシル）メチルアクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシ（メタ）アクリルアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルなどがあげられる。なかでも、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートや、２－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートなどが好適に用いられる。

[0021] 本発明において、前記ヒドロキシル基含有モノマーは、単独で使用しても良く、また２種以上を混合して使用してもよいが、モノマー全体に対する前記ヒドロキシル基含有モノマーの含有量は、１～３０重量％が好ましく、２～２０重量％であることがより好ましく、３～１０重量％が特に好ましい。３０重量％を超えると、初期接着性が低下する場合があります、１重量％未満であると、粘着剤の凝集力が著しく低下する原因となり、好ましくない。

[0022] 更に、上記炭素数１～１４のアルキル基を有する（メタ）アクリレートや、ヒドロキシル基含有モノマーと共重合可能なビニル系モノマーを含有することもできる。たとえば、スルホン酸基含有モノマー、リン酸基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、ビニルエステルモノマー、芳香族ビニルモノマーなどの凝集力・耐熱性向上成分や、カルボキシル基含有モノマー、酸無水物基含有モノマー、アミド基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、イミド基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、ビニルエーテルモノマーなどの接着力向上や架橋化基点としてはたらく官能基を有する成分、ならびに、その他のアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーなどを適宜用いることができる。これらのモノマー化合物は単独で使用してもよく、また２種以上を混合して使用してもよい。

[0023] 上記スルホン酸基含有モノマーとしては、たとえば、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリルアミドプロパンスルホン酸、スルホプロピル（

メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルオキシナフタレンスルホン酸などがあげられる。

[0024] 上記リン酸基含有モノマーとしては、たとえば、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェートがあげられる。

[0025] 上記シアノ基含有モノマーとしては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあげられる。

[0026] 上記ビニルエステルモノマーとしては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ビニルピロリドンなどがあげられる。

[0027] 上記芳香族ビニルモノマーとしては、たとえば、スチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ベンジル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

[0028] 上記カルボキシル基含有モノマーとしては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシペンチル(メタ)アクリレート、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などがあげられる。なかでも、特にアクリル酸、およびメタクリル酸が好ましく用いられる。

[0029] 上記酸無水物基含有モノマーとしては、たとえば、無水マレイン酸、無水イタコン酸などがあげられる。

[0030] 上記アミド基含有モノマーとしては、たとえば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-(メタ)アクリロイルピロリドン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドなどがあげられる。

[0031] 上記アミノ基含有モノマーとしては、たとえば、N,N-ジメチルアミノエチル(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、N-（メタ）アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステルなどがあげられる。

[0032] 上記イミド基含有モノマーとしては、たとえば、シクロヘキシルマレイミド、イソプロピルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、イタコンイミドなどがあげられる。

[0033] 上記エポキシ基含有モノマーとしては、たとえば、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどがあげられる。

[0034] 上記ビニルエーテルモノマーとしては、たとえば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどがあげられる。

[0035] 本発明において、共重合可能なビニル系モノマーは、単独で使用しても良く、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量は（メタ）アクリル系ポリマーのモノマー成分全体において、10～50重量%が好ましく、20～40重量%であることがより好ましい。50重量%を超えると、初期接着性が低下する場合があります、10重量%未満であると、粘着剤の凝集力が著しく低下する場合があります、好ましくない。

[0036] また、粘着性能のバランスが取りやすい理由から、上記（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が 0°C 以下（通常 -100°C 以上）、好ましくは -10°C 以下であり、より好ましくは -20°C 以下である。ガラス転移温度が 0°C より高い場合、ポリマーが流動しにくく被着体への濡れが不十分となり、自動車ホイールと保護フィルムの粘着剤層との間に発生するフクレの原因となる傾向がある。なお、（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、用いるモノマー成分や組成比を適宜変えることにより上記範囲内に調整することができる。なお、ガラス転移温度（ T_g ）（ $^{\circ}\text{C}$ ）は、一般的な値を採用してよく、たとえば、Polymer Handbook Fourth Edition（J. Brandupら編、1999 John Wiley & Sons, Inc）VI章198から253項に記載されている数値等を用いることができる。また、新規ポリマーの場合には、粘弾性測定法（剪断法、測定周波数：1Hz）における損失正接

($\tan \delta$) のピーク温度をガラス転移温度 (T_g) として採用すればよい。

[0037] このような上記 (メタ) アクリル系ポリマーの製造は、溶液重合、塊状重合、乳化重合などの公知のラジカル重合法を適宜選択できる。また、得られる (メタ) アクリル系ポリマーは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体などいずれでもよい。

[0038] なお、溶液重合においては、重合溶媒として、たとえば、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサノン、*n*-ヘキサン、トルエン、キシレン、メシチレン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、水、各種水溶液などが用いられる。反応は窒素などの不活性ガス気流下で、通常、60～80℃程度で、4～10時間程度行われる。

[0039] ラジカル重合に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤などは特に限定されず適宜選択して使用することができる。

[0040] 本発明に用いられる重合開始剤としては、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2- (5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジヒドロクロライド、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 二硫酸塩、2, 2'-アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス [N- (2-カルボキシエチル) -2-メチルプロピオンアミジン] ハイドレート (和光純薬製、VA-057) などのアゾ系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ジ (2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ (4-*t*-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジ-*n*-オクタノイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ (

4-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素などの過酸化物系開始剤、過硫酸塩と亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせ、過酸化物とアスコルビン酸ナトリウムの組み合わせなどの過酸化物と還元剤とを組み合わせたレドックス系開始剤などをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

[0041] 上記重合開始剤は、単独で使用しても良く、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.005~1重量部であることが好ましく、0.02~0.5重量部であることがより好ましい。

[0042] また、本発明においては、重合において連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤を用いることにより、アクリル系ポリマーの分子量を適宜調整することができる。

[0043] 連鎖移動剤としては、たとえば、ラウリルメルカプタン、グリシジルメルカプタン、メルカプト酢酸、2-メルカプトエタノール、チオグリコール酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールなどがあげられる。

[0044] これらの連鎖移動剤は、単独で使用しても良く、また2種以上を混合して使用してもよいが、全体としての含有量はモノマー100重量部に対して、0.01~0.1重量部程度である。

[0045] 本発明において用いられる粘着剤組成物は、上記の(メタ)アクリル系ポリマーを、架橋剤を用いて架橋することにより、より耐候性・耐熱性などに優れたものとなる。本発明に用いられる架橋剤としては、上記の官能基含有(メタ)アクリル系モノマーの官能基と反応(結合形成)可能な官能基を少なくとも2つ以上分子内に有する化合物が用いられ、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、メラミン系樹脂、アジリジン誘導体、および金属キレート化合物などが用いられ、中でも特にイソシアネート

化合物を使用することが好ましい態様である。なお、これらの化合物は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0046] このうち、イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、乳化型イソシアネートなどがあげられる。

[0047] より具体的なイソシアネート化合物としては、ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの低級脂肪族ポリイソシアネート類、シクロペンチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート類、2, 4-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、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類、トリメチロールプロパン／トリレンジイソシアネート3量体付加物（日本ポリウレタン工業製、商品名コロネートL）、トリメチロールプロパン／ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物（日本ポリウレタン工業製、商品名コロネートHL）、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（日本ポリウレタン工業製、商品名コロネートHX）などのイソシアネート付加物、自己乳化型ポリイソシアネート（日本ポリウレタン工業製、商品名アクアネート200）などがあげられる。これらのイソシアネート化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0048] オキサゾリン化合物としては、たとえば、2-オキサゾリン、3-オキサゾリン、4-オキサゾリン、5-ケト-3-オキサゾリン、エポクロス（日本触媒製）などがあげられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0049] エポキシ化合物としては、たとえば、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン（商品名TETRAD-X、三菱瓦斯化学製）や1, 3-ビス（N, N-ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン（商品名TETRAD-C、三菱瓦斯化学製）、テトラグリシジルジアミノジフ

エニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジル-ortho-トルイジンなどのポリグリシジルアミン化合物などがあげられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0050] メラミン系樹脂としてはヘキサメチロールメラミン、水溶性メラミン系樹脂などがあげられる。

[0051] アジリジン誘導体としては、たとえば、市販品としての商品名HDU（相互薬工製）、商品名TAZM（相互薬工製）、商品名TAZO（相互薬工製）などがあげられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0052] 金属キレート化合物としては、金属成分としてアルミニウム、鉄、スズ、チタン、ニッケルなど、キレート成分としてアセチレン、アセト酢酸メチル、乳酸エチルなどがあげられる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

[0053] これらの架橋剤の含有量は、架橋すべき（メタ）アクリル系ポリマーとのバランスにより、さらには、自動車ホイール用保護フィルムとして、適宜選択される。（メタ）アクリル系ポリマーの凝集力により十分な耐候性、耐熱性を得るためには、上記（メタ）アクリル系ポリマー100重量部に対して、0.1～6重量部含有し、0.2～4重量部含有されていることが好ましく、0.4～2重量部含有されていることがより好ましい。架橋剤の含有量が0.1重量部よりも少ない場合、架橋剤による架橋形成が不十分となり、ゲル分率が低下する傾向があり、また、粘着剤層の凝集力が小さくなり、糊残りの原因となる傾向がある。一方、含有量が6重量部を超える場合、粘着剤層の初期接着力が不足し、また、ポリマーの凝集力が大きく、流動性が低下し、被着体への濡れが不十分となって、はがれの原因となる傾向がある。

[0054] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムに耐候性を付与するため、粘着剤層に耐候安定剤を含有することができる。前記耐候安定剤とは、紫外線吸収剤、光安定剤、または酸化防止剤をいい、これらの化合物は耐候安定剤とし

て、単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。前記耐候安定剤を使用することにより、本発明の自動車ホイール用保護フィルムをホイールに貼り付けた状態での長期間保管後において、フィルムの剥がれ、糊残りを防止することができる。

[0055] 上記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等を挙げることができる。

[0056] 上記紫外線吸収剤の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール)]、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-t-ブチルフェニルサリチレート、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート等を挙げることができる。これらの紫外線吸収剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 上記紫外線吸収剤のなかでも、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を使用することが好ましい。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を用いる場合には、耐候性をより向上させることができるため、紫外線吸収剤のブリードによって、粘着力が低下してしまうことをより防止することができる。そして、その結果、保護フィルムをホイールに貼り付けた後、長期間保管した場合であっても、粘着力を十分に保持することができるため、粘着力の低下によって走行中にホイールからフィルムが剥がれることを十分に防止することができる。

きる。また、長期間保管後の糊残りを十分に防止することができる。

[0058] 上記粘着剤層において、紫外線吸収剤の含有量は、上記粘着剤層中に含まれるアクリル系粘着剤の樹脂固形分100重量部に対して、0.05～2重量部であることが好ましく、0.1～1.5重量部であることがより好ましい。0.05重量部未満であると、耐候性を向上させる効果を得ることができないおそれがある。2重量部を超えると、紫外線吸収剤がブリードするおそれがある。

[0059] 上記光安定剤としては、従来公知のものを使用することができるが、たとえば、ヒンダードアミン系光安定剤やベンゾエート系光安定剤など公知の光安定剤を適宜使用することができる。中でも特に、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS: Hindered Amine Light Stabilizer）を使用する場合には、耐候性をより向上させることができるため、光安定剤のブリードによって、粘着力が低下してしまうことをより防止することができる。そして、その結果、保護フィルムをホイールに貼り付けた後、長期間保管した場合であっても、粘着力を十分に保持することができるため、粘着力の低下によって走行中にホイールからフィルムが剥がれることを十分に防止することができる。また、長期間保管後の糊残りを十分に防止することができる。

[0060] 前記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、例えば、ビスー（2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル）セバケート、[コハク酸ジメチルー1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン]縮合物、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジールトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジノール及び3, 9-ビス（2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル）-2, 4, 8, 10-テトラスピロ[5, 5]ウンデカンとブタンテトラカルボン酸とのエステル等を挙げることができる。これらの光安定剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0061] また、前記ヒンダードアミン系光安定剤としては、たとえば、旭電化社製のアデカスタブ LA-82、LA-87などの反応型、ヘキスト・ジャパン社製のホスタビン N-20、吉富ファインケミカル社製のトミソープ 77 や、三共ライフテック社製のサノール LS-770 などのモノマータイプ、ビーエーエスエフ・ジャパン社製の Uvinal 5050H などのオリゴマータイプのものがあげられる。
- [0062] 上記粘着剤層において、上記光安定剤の含有量は、粘着剤層中に含まれるアクリル系粘着剤の樹脂固形分 100 重量部に対して、0.05~2 重量部であることが好ましく、0.05~1.5 重量部であることがより好ましい。0.05 重量部未満であると、耐候性を向上させる効果を得ることができないおそれがある。2 重量部を超えると、光安定剤がブリードするおそれがある。
- [0063] 酸化防止剤としては、たとえば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系加工熱安定剤、ラクトン系加工熱安定剤、イオウ系耐熱安定剤など公知の酸化防止剤を適宜使用することができる。これらの酸化防止剤は単独で使用してもよく、また 2 種以上を混合して使用してもよい。
- [0064] 上記酸化防止剤の添加量は、各樹脂層のベースポリマー 100 重量部に対して、3 重量部以下が好ましく、より好ましくは 1 重量部以下、さらに好ましくは 0.01~0.5 重量部程度である。
- [0065] また、更に上記粘着剤組成物には、粘着付与剤を添加しても構わない。前記粘着付与剤としては特に限定されず、従来から粘着剤に用いられているものを使用することができ、例えば、キシレン樹脂、ロジンや重合ロジン、水添ロジン、ロジンエステル等の変性ロジン系樹脂；テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンフェノール樹脂等のテルペン系樹脂；脂肪族系、芳香族系及び脂環式系石油樹脂；クマロン樹脂、スチレン系樹脂、アルキルフェノール樹脂等を挙げることができる。なかでも、アルミホイール等の自動車ホイールとの接着性に優れる点から、ロジン系樹脂、芳香族石油樹脂、テルペンフェノール樹脂が好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2 種以

上を併用してもよい。

[0066] 上記粘着剤層において、上記粘着付与剤の含有量は、上記粘着剤層中に含まれるアクリル系粘着剤の樹脂固形分 100 重量部に対して、1～100 重量部であることが好ましく、より好ましくは 5～50 重量部である。1 重量部未満であると、粘着剤層の接着力が不十分となるおそれがある。100 重量部を超えると、自動車ホイールから保護フィルムを剥がす際に、ホイールからフィルムをきれいに剥離させることができず、ホイール上に糊が残ってしまうおそれがある。

[0067] さらに上記粘着剤組成物には、その他の公知の添加剤を含有していてもよく、たとえば、着色剤、顔料などの粉体、染料、界面活性剤、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、界面活性剤、軟化剤、帯電防止剤、無機または有機の充填剤、金属粉、粒子状、箔状物などを使用する用途に応じて適宜添加することができる。また、これらの任意成分の配合量は、表面保護材の分野で通常用いられている使用量を用いることができる。

[0068] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムの製造方法としては、基材層上に粘着剤層を形成する方法が使用でき、特に制限されないが、たとえば、上記粘着剤組成物を剥離処理したセパレーターなどに塗布し、重合溶剤などを乾燥除去して粘着剤層を基材層に形成する方法、または基材層上に上記粘着剤組成物を塗布し、重合溶剤などを乾燥除去して粘着剤層を基材層に形成する方法などにより作製される。その後、粘着剤層の成分移行の調整や架橋反応の調整などを目的として養生（エージング処理）を行なってもよい。また、粘着剤組成物を基材層上に塗布して自動車ホイール用保護フィルムを作製する際には、基材層上に均一に塗布できるよう、粘着剤組成物中に重合溶剤以外の一種以上の溶媒（溶剤）を新たに加えてもよい。

[0069] 本発明において用いられる溶媒としては、たとえば、メチルエチルケトン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサノン、*n*-ヘキサン、トルエン、キシレン、メシチレン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、水、各種水溶液などがあげ

られる。これらの溶剤は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0070] また、本発明の粘着剤層の形成方法としては、保護フィルム（表面保護フィルム）の製造に用いられる公知の方法が用いられる。具体的には、たとえば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法があげられる。

[0071] 前記粘着剤層の厚さは、特に制限されず、適宜選択されるが、たとえば、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。これにより、粘着剤層と自動車用ホイールとの密着性及び接着力を向上させることができる。 $3 \mu\text{m}$ 未満であると、十分な密着性及び接着力を得ることができないおそれがある。 $50 \mu\text{m}$ を超えても、効果の向上は望めず、経済的に不利となるおそれがある。

[0072] また、上記粘着剤層の表面にはコロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの表面処理をおこなってもよい。

[0073] 本発明においては、後述の測定方法に基づき測定される粘着剤層のゲル分率が、 $60 \sim 95$ 重量%であることが必要であり、好ましくは $70 \sim 93$ 重量%であり、より好ましくは $75 \sim 90$ 重量%である。ゲル分率が 60 重量%より小さくなると、凝集力が低下するため耐衝撃性(耐久性)等に劣り、 95 重量%を超えると、接着性に劣る。

[0074] 前記粘着剤層のゲル分率は、架橋剤の添加量や、架橋処理条件（加熱処理温度、加熱時間など）等で調整することができる。なお、架橋処理は、粘着剤層の乾燥工程時の温度で行ってもよいし、乾燥工程後に別途架橋処理工程を設けて行ってもよい。

[0075] 本発明においては、後述の測定方法に基づき測定される粘着剤層のゾル分の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは、 $5000 \sim 30$ 万であり、より好ましくは 1 万 ~ 20 万の範囲である。前記範囲内にある場合には、粘着剤

組成物の接着性と凝集性のバランスの他、低分子量物による被着体(自動車ホイール)に対して、汚染防止などを図ることができ、好ましい。

[0076] 本発明における後述の測定方法に基づき測定される粘着剤層の膨潤度としては、5～40倍が好ましく、より好ましくは、10～30倍である。膨潤度が上記範囲外となると、被着体(自動車ホイール)に対する密着性の向上効果が乏しくなる傾向となる。

[0077] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムに用いられる粘着剤層表面が、露出する場合には、実用に供されるまで剥離処理したシート(剥離シート、セパレーター、剥離ライナー)で粘着剤層を保護してもよい。

[0078] セパレーター(剥離シート、剥離ライナー)の構成材料としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルム、紙、布、不織布などの多孔質材料、ネット、発泡シート、金属箔、およびこれらのラミネート体などの適宜な薄葉体などをあげることができるが、表面平滑性に優れる点からプラスチックフィルムが好適に用いられる。

[0079] そのフィルムとしては、上記粘着剤層を保護し得るフィルムであれば特に限定されず、たとえば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムなどがあげられる。

[0080] 上記セパレーターの厚みは、通常5～200 μm 、好ましくは5～100 μm 程度である。

[0081] 上記セパレーターには、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉などによる離型および防汚処理や、塗布型、練り込み型、蒸着型などの帯電防止処理もすることもできる。特に、上記セパレーターの表面にシリコーン処理、長鎖アルキル処理、フッ素処理などの剥離処理を適宜おこなうことにより、上記粘着剤層が

らの剥離性をより高めることができる。

[0082] なお、上記の製造方法において、剥離処理したシート（剥離シート、セパレーター、剥離ライナー）は、そのまま自動車ホイール用保護フィルムのセパレーターとして用いることができ、工程面における簡略化ができる。

[0083] また、本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、上記の構成を有する粘着剤層を基材層の片面または両面に形成してなるものである。

[0084] なお、本発明において、フィルムとは、平面状の材料を意味し、通常、テープ、シートとよばれるものを含む。

[0085] 本発明の基材層としては、耐候性（耐水性、耐湿性、耐熱性など）、耐衝撃性（引裂強度など）及び、透明性の観点から、ポリエチレン系樹脂からなるポリエチレン系樹脂層を用いることが好ましい。ポリエチレン系樹脂層としては、たとえば、エチレン系ポリマー（低密度、高密度、リニア低密度ポリエチレン樹脂等）、エチレン・ α オレフィン共重合体などのオレフィン系ポリマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・ α オレフィン共重合体などのエチレンと他モノマーとのオレフィン系ポリマーなどからなる樹脂層があげられ、特に、低密度ポリエチレン樹脂からなることがより好ましい。これらのポリエチレン層を用いることにより、耐候性、耐衝撃性、及び、透明性の観点において好ましいものとなる。

[0086] また、上記基材層としては、特に、低密度ポリエチレン樹脂のみからなり、単一層であることがより好ましい態様である。ポリエチレンとポリプロピレンなどの異種複数種のポリオレフィン樹脂を配合して形成された基材層は、脆くなり、前記フィルム（保護フィルム）を剥離する際に、裂けるという問題が生じる恐れがある。また、高速での剥離の際に、特に基材層の裂けが発生するため、好ましくない。

[0087] 上記基材層は樹脂を延伸したものであっても無延伸のものでもよい。また、これらのポリエチレン系樹脂層は単独で使用してもよく、また2種以上を貼り合せて使用してもよい。

- [0088] 上記基材層の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましく、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 未満では貼付け作業性に劣り、 $200 \mu\text{m}$ を超えると、曲面への追従性に劣る傾向にある。
- [0089] また、他の樹脂層、粘着剤層、下塗り剤等との密着性を向上させるため、基材層（または各樹脂層）の表面には、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理などの表面処理をおこなってもよい。また、基材層（樹脂層）には背面処理を行ってもよい。
- [0090] また、耐候性の観点より、本発明の透明性等を損なわない範囲内で、上記基材層にも、耐候安定剤を用いた処理を適宜行うことができる。
- [0091] 上記耐候安定剤（紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤）を用いた処理は、上記樹脂層表面に塗布処理、または転写処理、上記樹脂層への練りこみ等によっておこなうことができる。
- [0092] また、本発明の効果を損なわない範囲内で、上記基材層に難燃剤、不活性無機粒子、有機粒子、滑剤、帯電防止剤など任意の添加剤も配合することができる。
- [0093] また、本発明は、自動車ホイール用の保護フィルムに用いるため、基材層として耐熱性および耐溶剤性を有すると共に可とう性を有する樹脂フィルムであることが好ましい。基材層が可とう性を有することにより、ロールコーターなどによって粘着剤組成物を塗布することができ、ロール状に巻き取ることができる。
- [0094] また、上記基材層には、必要に応じて、シリコーン系、フッ素系、長鎖アルキル系もしくは脂肪酸アミド系の離型剤、シリカ粉等による離型および防汚処理や酸処理、アルカリ処理、プライマー処理、塗布型、練り込み型、蒸着型などの静電防止処理をすることもできる。
- [0095] また、上記基材層には、必要に応じて、表面コート層、たとえば、ハードコート層やソフトコート層を適宜設けることもできる。そのような例としては、シリコーン系、メラミン系、ウレタン系、シラン系、アクリレート系な

どの熱硬化型もしくは化学反応硬化型の表面コート層をあげることができる。これにより、耐擦傷性、耐薬品性、耐候性、防曇性などにおいて、より優れた自動車ホイール用の保護フィルムとすることができる。

[0096] 本発明の自動車ホイール用保護フィルムの後述の測定方法に基づき測定される縦方向（MD）のトラウザー引裂強度が3 N以上であることが好ましく、より好ましくは、4 N以上である。この数値を満足すれば、高速（30 m/min.）剥離を実施した場合であっても、良好な作業性とフィルムの切れや裂けを防止することができる。

[0097] また、本発明の自動車ホイール用保護フィルムは、上記粘着剤層や基材層を使用することにより、耐候性、接着信頼性、透明性、および耐衝撃性に優れた機能を有するため、屋外等での長期保管、流通過程を経る自動車ホイール用保護フィルムに適したものとなる。

[0098] なお、本発明において、自動車ホイール用保護フィルムとは、屋内・屋外にて自動車等のホイール表面を保護するフィルムを意味し、たとえば、小型自動車、普通乗用車、大型自動車、特殊車両、重機、またはオートバイなどのホイール表面の保護、及び、ホイールの内面側のディスクブレーキの防錆効果を発揮するために用いられるものを含むものである。

[0099] 上記自動車ホイール用保護フィルムを貼り付ける自動車ホイールの素材としては、ホイールの素材として用いられているものであれば特に限定されず使用することができる。なかでも、貼り付けた状態で長期間保管した後において、粘着力が比較的大きく、糊残りを十分に防止することができる点から、アルミホイールであることが好ましい。

実施例

[0100] 以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例等における評価項目は下記のようにして測定を行った。

[0101] 〔実施例1〕

（（メタ）アクリル系ポリマーの調製）

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた四つ口フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート30重量部、エチルアクリレート70重量部、メチルメタクリレート5重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート4重量部、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部、および酢酸エチル200重量部を仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入し、フラスコ内の液温を65℃付近に保って約6時間重合反応を行い、(メタ)アクリル系ポリマー溶液(35重量%)を調整した。前記(メタ)アクリル系ポリマーのガラス転移温度(T_g)は-29℃であった。

[0102] (粘着剤溶液の調整)

前記(メタ)アクリル系ポリマー溶液(35重量%)を酢酸エチルで20重量%に希釈し、この溶液中の(メタ)アクリル系ポリマー固形分100重量部あたり、イソシアネート系化合物(コロネートL、日本ポリウレタン工業社製)0.6重量部、および架橋触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ(1重量%酢酸エチル溶液)0.05重量部、耐候安定剤として、光安定剤(サノールLS-770、三共ライフテック社製)1重量部を加えて、常温(25℃)下で約1分間混合攪拌を行い、(メタ)アクリル系粘着剤溶液(A)を調製した。

[0103] (自動車ホイール用保護フィルムの作製)

低密度ポリエチレン樹脂(ペトロセン180、密度: 0.922g/cm³、東ソー株式会社製)を用い、インフレーション法で160℃に加熱したダイスから押し出し、75μmのポリエチレンフィルムを成膜し、更に前記ポリエチレンフィルムの片面にコロナ処理を施した。前記コロナ処理面に、前記(メタ)アクリル系粘着剤溶液(A)を塗布し、90℃で1分間加熱して、厚さ10μmの粘着剤層を形成し、自動車ホイール用保護フィルムを作製した。

[0104] [実施例2]

前記イソシアネート系化合物(コロネートL、日本ポリウレタン工業社製)を0.8重量部配合して得られた(メタ)アクリル系粘着剤溶液(B)を

使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、自動車ホイール用保護フィルムを作製した。

[0105] 〔実施例 3〕

前記イソシアネート系化合物（コロネート L、日本ポリウレタン工業社製）を 1.0 重量部配合して得られた（メタ）アクリル系粘着剤溶液（C）を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、自動車ホイール用保護フィルムを作製した。

[0106] 〔比較例 1〕

（（メタ）アクリル系ポリマー調製）

攪拌羽根、温度計、窒素ガス導入管、冷却器を備えた四つ口フラスコに、ブチルアクリレート 100 重量部、酢酸ビニル 5 重量部、アクリル酸 3 重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 0.1 重量部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.2 重量部、および酢酸エチル 200 重量部を仕込み、緩やかに攪拌しながら窒素ガスを導入し、フラスコ内の液温を 62℃付近に保って約 6 時間重合反応を行い、（メタ）アクリル系ポリマー溶液（35 重量%）を調整した。

[0107] （粘着剤溶液の調整）

前記（メタ）アクリル系ポリマー溶液（35 重量%）を酢酸エチルで 20 重量%に希釈し、この溶液中の（メタ）アクリル系ポリマー固形分 100 重量部あたり、イソシアネート系化合物（コロネート L、日本ポリウレタン工業社製）2.0 重量部、および架橋触媒としてジラウリン酸ジブチルスズ（1 重量%酢酸エチル溶液）0.05 重量部、耐候安定剤として、光安定剤（サノール LS-770、三共ライフテック社製）1 重量部を加えて、常温（25℃）下で約 1 分間混合攪拌を行い、（メタ）アクリル系粘着剤溶液（D）を調製した。

[0108] （自動車ホイール用保護フィルムの作製）

低密度ポリエチレン樹脂（ペトロセン 180、密度：0.922 g/cm³、東ソー株式会社製）を用い、インフレーション法で 160℃に加熱したダ

イスから押し出し、 $75\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを成膜し、更に前記ポリエチレンフィルムの片面にコロナ処理を施した。前記コロナ処理面に、前記（メタ）アクリル系粘着剤溶液（D）を塗布し、 90°C で1分間加熱して、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の粘着剤層を形成し、自動車ホイール用保護フィルムを作製した。

[0109] 〔評価〕

実施例等で得られた保護フィルムを試験試料とし、それぞれに対して、以下の評価を行い、評価結果を表1～表6に示した。

[0110] （ゲル分率）

ゲル分率の測定方法としては、得られた自動車ホイール用保護フィルムから、前記粘着剤層を所定量（約 500 mg ）掻き取ることにより採取し、平均孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質テトラフルオロエチレンシート（商品名「NTF 1122」、日東電工株式会社製）に包んだ後、風糸で縛り、その際の重量を測定し、前記重量を浸漬前重量とした。なお、前記浸漬前重量は、粘着剤層と、テトラフルオロエチレンシートと、風糸との総重量である。また、使用する多孔質テトラフルオロエチレンシートと風糸との重量も測定しておき、前記重量を包袋重量とした。次に、前記粘着剤層を多孔質テトラフルオロエチレンシートで包み、風糸で縛ったもの（サンプル）を、あらかじめ秤量した 50 ml 容器に入れ、酢酸エチルで満たし、室温（ 23°C ）にて7日間静置する。その後、容器からサンプルを取り出し、 130°C で2時間、乾燥機中で乾燥して酢酸エチルを除去した後、サンプル重量を測定し、該重量を浸漬後重量とした。そして、下記式からゲル分率を算出する。なお、Aは浸漬後重量であり、Bは包袋重量であり、Cは浸漬前重量である。

$$\text{ゲル分率（重量\%）} = (A - B) / (C - B) \times 100$$

[0111] （ゾル分の分子量）

ゾル分の重量平均分子量の測定方法は、上記ゲル分率測定後の酢酸エチルを全て乾燥させ、ゾル分の濃度が 5.0 g/L のTHF溶液になるように調製して、一晩静置した。この溶液を $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）のメ

ンブレンフィルターで濾過し、得られた濾液をGPC法にてポリスチレン換算値とし、ゾル分の重量平均分子量として算出した。なお、分析装置はTOSHIO製HLC8120GPCを用いた。

[0112] (膨潤度)

膨潤度とは、ゲル分率測定用の浸漬前総重量（粘着剤層、テトラフルオロエチレンシート、及び、珞糸）W1のサンプルを酢酸エチル中に常温（例えば23℃）で7日間浸漬した後、取り出した際の湿重量（不溶分の表面に付着した酢酸エチルは拭き取る）をW2としたとき、 $W2/W1$ として算出される値（倍）を意味する。

$$(\text{膨潤度}) = (W2/W1)$$

[0113] 以下に示す条件下において、粘着力を測定した。

[0114] (試験片の製造)

厚さ2mmのアルミニウム板を準備し、前記アルミニウム板表面に、アルミニウムホイール用アクリルメラミン塗料（スーパーラック5000AW-10クリアー、日本ペイント社製）を、スプレーガンを用いて均一に塗布し、150℃で1時間乾燥させたものを被着体（以下、アクリルクリアー塗装パネルとも称す。）とした。ついで、前記被着体を、アルコール（エチルアルコールやイソプロピルアルコール等）を使用して、表面を清浄化し、前記被着体（アクリルクリアー塗装パネル）に幅25mm×長さ100mmに断裁した保護フィルムを、貼り合せ機を用いて、線圧78.5N/cm×0.3m/min.にて貼り合せて、試験片を作製した。なお、評価の際に使用する被着体、及び、保護フィルムは $23 \pm 2^\circ\text{C} \times 50 \pm 5\% \text{RH} \times 2$ 時間以上静置したものを使用して、下記の条件下で測定を行った。

[0115] (常態粘着力)

上記試験片を $23 \pm 2^\circ\text{C} \times 50 \pm 5\% \text{RH}$ に調整した恒温恒湿機内に48時間放置したものを、引張試験機（オートグラフ、島津製作所社製）の下部チャックにアクリルクリアー塗装パネルをはさみ、上部チャックに幅25mm×長さ100mmに断裁・貼付した保護フィルム的一端を挟み、引張速度

0.3 m/min.、剥離角度は180°方向にて、常態粘着力として測定した。また、高速剥離試験機（テスター産業社製）を用い本体にアクリルクリアー塗装パネルを装着し、チャックに幅25 mm×長さ100 mmに断裁・貼付した保護フィルム的一端を挟み、引張速度30 m/min.、剥離角度は180°方向にて、常態高速剥離粘着力として測定した。なお、常態粘着力は、引張速度が0.3 m/min.において、4.9 N/25 mm以上であることが好ましく、より好ましくは5.5 N/25 mm以上（上限値としては20 N/25 mm以下）である。また、引張速度が30 m/min.において、19.6 N/25 mm以下であることが好ましく、より好ましくは15 N/25 mm以下であり、特に好ましくは12 N/25 mm以下（下限値としては、5 N/25 mm以上）である。前記範囲を満足することで、高速（10 m/min. や30 m/min.）で保護フィルムをホイールから剥離した場合であっても、良好な剥離作業性を実現することができる。

[0116] （耐熱性粘着力）

上記試験片を、80±2℃に調整した熱風循環乾燥機内に500時間放置したものを引張速度は、0.3 m/min. 及び30 m/min. 剥離角度は180°方向にて、耐熱性粘着力として測定した。

[0117] （耐湿性粘着力）

上記試験片を温度50±2℃×95±3%RHに調整した恒温恒湿機内に500時間放置したものを引張速度は、0.3 m/min. 及び30 m/min. 剥離角度は180°方向にて、耐湿性粘着力として測定した。

[0118] （耐候性評価）

上記試験片をブラックパネル温度63±3℃×120分（内18分は降雨条件）に調整したキセノン・ウェザー・メータ内に300時間放置し糊残りの有無を目視にて、確認した。

[0119] （自背面粘着力）

実施例、及び、比較例で得られた各々の保護フィルムを、幅20 mm×長さ100 mmに切断した試料を2枚ずつ準備した。次いで、1枚目の保護フ

フィルムをステンレス板（支持板）に貼付し、1枚目の保護フィルムの背面に2枚目の保護フィルムを2kgローラーを1往復させて貼付して試験片を作成した。試験片を50℃×24時間環境下に保存後、引張試験機を使用して、2枚目の保護フィルムを引張速度0.3m/min、10m/min、及び、30m/minの各引張速度条件で、剥離角度180°で展開した際の抵抗力（自背面粘着力）を測定した。また、同様の試験片について、室温（23℃）×50%RH×24時間、40℃×92%RH×24時間保存した場合の自背面粘着力も測定した。なお、前記保護フィルムの粘着剤層を前記保護フィルムの基材層の背面に貼付し、50℃で24時間貼付保存後の自背面粘着力が、引張速度0.3m/min、10m/min、30m/minのいずれにおいても、0.1~2N/20mmであることが好ましく、より好ましくは、0.2~1.6N/20mmである。

[0120] （トラウザー引裂強度）

図1に示すように、保護フィルムを、縦150mm×横75mmに裁断し、更に横辺の中央から直角方向（縦方向）に75mmの切り目を入れて試験片とし、引張試験機（オートグラフ、島津製作所社製）の下部チャックに切り目を入れた左部分をはさみ、上部チャックに切り目を入れた左部分を挟み、引張速度0.3m/minにて、試験片を引裂き、最大の荷重（最大応力）を読み、トラウザー引裂強度（N）とした。なお、評価の際に使用する保護フィルムは23±2℃×50±5%RH×48時間静置したものを使用して、上記試験片を作製し、評価した。

[0121] [表1]

評価結果	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
(メタ)アクリル系粘着剤溶液	A	B	C	D
粘着剤層のゲル分率(%)	79.8	83.4	85.5	34.0
ゾル分重の量平均分子量(Mw)	1.4×10^5	—	8.9×10^4	4.0×10^5
膨潤度(倍)	20.9	17.6	15.6	68.1

[0122] [表2]

<引張速度 0.3m/min. における接着特性> (単位: N/25m)		実施例			比較例
特性	評価条件	1	2	3	1
常態 粘着力	23°C × 50%RH × 48 時間	6.3	5.9	5.5	6.2
耐熱性 粘着力	80°C × 500 時間	10.1	8.9	8.4	11.2
耐湿性 粘着力	50°C × 95%RH × 500 時間	5.9	5.4	5.1	6.5
耐候性 (糊残り)	キセソ 300 時間相当	○	○	○	×

[0123] [表3]

<引張速度 30m/min. における接着特性> (単位: N/25mm)		実施例			比較例
特性	評価条件	1	2	3	1
常態 粘着力	23°C × 50%RH × 48 時間	12.3	10.7	10.4	16.4
耐熱性 粘着力	80°C × 500 時間	26.5	23.4	22.0	38.0
耐湿性 粘着力	50°C × 95%RH × 500 時間	16.5	15.2	13.7	17.5
耐候性 (糊残り)	キセソ 300 時間相当	○	○	○	×

[0124]

[表4]

評価結果 (単位: N/20mm)		実施例 1			比較例 1		
		引張速度 (m/min.)			引張速度 (m/min.)		
		0.3	10	30	0.3	10	30
自背面粘着力	室温(23℃)	1.1	0.9	0.5	0.7	2.5	0.8
	40℃×92%RH	0.9	0.9	0.5	0.6	3.1	1.1
	50℃	1.3	0.8	0.4	0.6	2.6	0.8

[0125] [表5]

評価結果 (単位: N/20mm)		実施例 2			実施例 3		
		引張速度 (m/min.)			引張速度 (m/min.)		
		0.3	10	30	0.3	10	30
自背面粘着力	室温(23℃)	0.9	0.7	0.5	0.8	0.6	0.4
	40℃×92%RH	0.8	0.8	0.4	0.7	0.5	0.3
	50℃	1.0	0.7	0.4	0.9	0.5	0.3

[0126] [表6]

引裂強度(最大応力) (単位: N)	実施例			比較例
	1	2	3	1
常態(23℃×50%RH) 引張速度 0.3m/min.	11.5	9.9	9.3	10.2

[0127] 表 1 から、実施例で得られた保護フィルムは、粘着剤層のゲル分率が特定範囲に含まれるため、常態だけではなく、高温下や高湿度下等の厳しい条件を経た後であっても、所望の粘着特性を得ることができ、また、自背面粘着

力については、低速・高速のいずれの引張速度であっても、保護フィルムを容易に剥離することができ、基材層自体が裂けるなどの問題も生じず、所望の粘着特性及び耐久性(引裂強度)を得られることが確認できた。

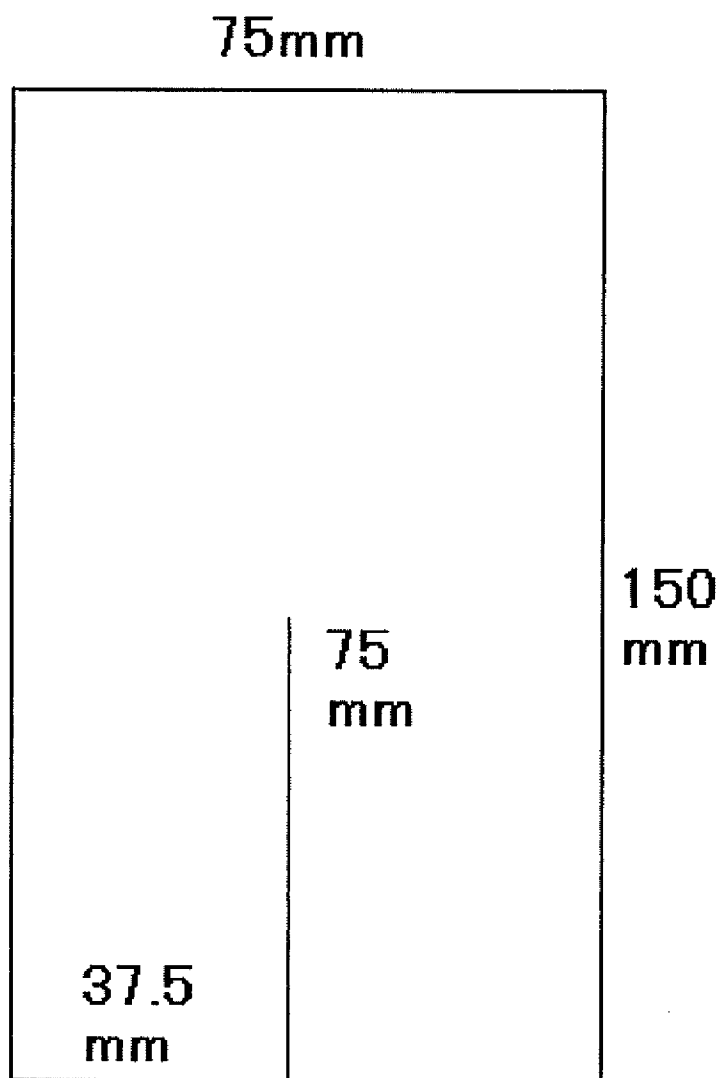
[0128] 一方、比較例 1 では、粘着剤層のゲル分率が特定範囲に含まれないため、引張速度が低速及び高速に関係なく、糊残りが生じる結果となり、また、自背面粘着力については、10m/min. の高速での引張速度の場合に、実施例と比べて、非常に大きな値を示し、作業性が劣ることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 基材層及び粘着剤層を有する自動車ホイール用保護フィルムであって、
- 前記粘着剤層は、少なくとも（メタ）アクリル系ポリマー及び架橋剤を含有する粘着剤組成物からなり、
- 前記（メタ）アクリル系ポリマーが、モノマー全体に対して、炭素数1～14であるアルキル基を有する（メタ）アクリル系モノマーを40～90重量%含有し、他のモノマー成分として、少なくとも、ヒドロキシル基含有モノマーを構成成分とし、
- 前記架橋剤を、前記アクリル系ポリマー100重量部に対して、0.1～6重量部含有し、
- 前記粘着剤層のゲル分率が、60～95重量%であることを特徴とする自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項2] 前記（メタ）アクリル系ポリマーが、モノマー全体に対して、ヒドロキシル基含有モノマーを1～30重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項3] 前記（メタ）アクリル系ポリマーのガラス転移温度（ T_g ）が、0℃以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項4] 前記粘着剤層のゾル分の重量平均分子量（ M_w ）が、5000～30万であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項5] 前記粘着剤層の膨潤度が、5～40倍であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項6] 前記粘着剤層の厚さが、3～50 μm であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項7] 前記基材層が、ポリエチレン系樹脂から形成されることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。

- [請求項8] 前記基材層の厚さが、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項9] 前記粘着剤層が、前記基材層と接触している面と反対面に、セパレーターが貼付されていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項10] 前記セパレーターの厚さが、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項9に記載の自動車ホイール用保護フィルム。
- [請求項11] 前記炭素数1～14であるアルキル基を有する(メタ)アクリル系モノマーの全量中、炭素数1～4であるアルキル基を有する(メタ)アクリル系モノマーを40～80重量%含有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の自動車ホイール用保護フィルム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B7/12(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B60B7/02(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B60B7/00-7/20, C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-35914 A (Bando Chemical Industries, Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; paragraphs [0020], [0039], [0048] to [0058], [0077]; examples (Family: none)	1-11
Y	JP 2005-146151 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims; paragraphs [0010], [0017] to [0030], [0039] to [0045]; examples (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May, 2010 (26.05.10)

Date of mailing of the international search report
08 June, 2010 (08.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-100161 A (Nitto Denko Corp.), 16 April 1996 (16.04.1996), claims; paragraphs [0006], [0014] to [0026], [0030] to [0031]; examples & DE 69506654 C & EP 704509 A1 & US 5604035 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B7/12(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B60B7/02(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J133/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B60B7/00-7/20, C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-35914 A（バンドー化学株式会社） 2006.02.09, 特許請求の範囲, [0020], [0039], [0048]-[0058], [0077], 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1
Y	JP 2005-146151 A（綜研化学株式会社） 2005.06.09, 特許請求の範囲, [0010], [0017]-[0030], [0039]-[0045], 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山 本 昌 広

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

4 S

9 2 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 8-100161 A (日東電工株式会社) 1996.04.16, 特許請求の範囲, [0006], [0014]-[0026], [0030]-[0031], 実施例 & DE 69506654 C & EP 704509 A1 & US 5604035 A	1 - 1 1