(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
2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/069604 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 123/00 (2006.01) *C09J 123/10* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01) *C09J 123/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079638

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013)

(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 2012-243077 2012 年 11 月 2 日(02.11.2012) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯島　一裕 (HASHIMA, Kazuhiro); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 金丸　正実 (KANAMARU, Masami); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP). 南裕 (MINAMI, Yutaka); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸１番地１ Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷　保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号　ブリヂストン虎ノ門ビル６階　特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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**: ADHESIVE COMPOSITION AND ADHESIVE TAPE USING SAME

(54) 発明の名称 : 粘接着剤組成物及びこれを用いた粘着テープ

(57) **Abstract**: Provided are: an adhesive composition that, using a polyolefin polymer, has high adhesive strength and holding strength and does not leave behind residual glue; and an adhesive tape using the adhesive composition. The adhesive composition contains: (1) 5-95 mass% of a polyolefin having a ΔH of less than 5 J/g and a melting point that is not observed by means of differential scanning calorimetry (DSC) or that is less than 20°C; and (2) 5-95 mass% of a polyolefin having a ΔH of 5-100 J/g inclusive and a melting point of 20-160°C inclusive. The storage elastic modulus of the composition at 25°C obtained from a solid viscoelastic measurement is 1-200 MPa inclusive, and the storage elastic modulus at 50°C is 1-100 MPa inclusive.

(57) 要約: ポリオレフィン系重合体を用いて、粘着力及び保持力が高く、かつ糊残りのない粘接着剤組成物及びこれを用いた粘着テープを提供する。（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融点が観測されないか又は融点が２０℃未満であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ未満であるポリオレフィン５～９５質量％と、（２）融点が２０℃以上１６０℃以下であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン５～９５質量％とを含む粘接着剤組成物であって、該組成物の固体粘弾性測定から得られる２５℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下であり、５０℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下である、粘接着剤組成物。

WO 2014/069604 A1

明　細　書

発明の名称 ： 粘接着剤組成物及びこれを用いた粘着テープ

技術分野

[0001] 本発明は、ポリオレフィン系重合体を含む粘接着剤組成物及びこれを用いた粘着テープに関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリオレフィン系の材料を基材とするプロテクトフィルムや粘着剤は安価であることから、様々に検討されてきた。例えば、特許文献１には、エチレン系ポリマーに粘着性付与剤として液体ポリブテンやポリイソブチレンを混合することにより製造されるプロテクトフィルムが開示されている。また、特許文献２には、オレフィンポリマーおよび粘着樹脂よりなる粘着テープが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特公平６－４７２９号公報

特許文献2：特表２０１１－５１９９８９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の粘着剤は、粘着力を上げようとすると、基材を剥がしたときに糊残りが発生し、粘着テープを再使用しにくく、粘着剤の保持力が低い。また、粘着力を高めるために粘着性付与材等の添加量を増やすと、保持力が不足し、粘着力と保持力とのバランスが十分ではなかった。

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン系重合体を用いて、粘着力及び保持力が高く、かつ糊残りのない粘接着剤組成物及びこれを用いた粘着テープを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、以下の粘接着剤組成物及び粘着テープが提供される。

［１］（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融点が観測されないか又は融点が２０℃未満であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ未満であるポリオレフィン５～９５質量％と、

（２）融点が２０℃以上１６０℃以下であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン９５～５質量％と

を含む粘接着剤組成物であって、

該組成物の固体粘弾性測定から得られる２５℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下であり、５０℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下である、粘接着剤組成物。

［２］（１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融点が観測されないか又は融点が２０℃未満であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ未満であるポリオレフィン５～９５質量％と、

（３）ガラス転移温度が５０℃以上１５０℃以下である熱可塑性エラストマー９５～５質量％と

を含む粘接着剤組成物であって、

該組成物の固体粘弾性測定から得られる２５℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下であり、５０℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下である、粘接着剤組成物。

［３］前記ポリオレフィン（１）が、炭素数２～１２のオレフィンの重合体である、上記［１］又は［２］に記載の粘接着剤組成物。

［４］前記ポリオレフィン（１）が、炭素数３～１２のα－オレフィンの重合体である、上記［１］～［３］のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

［５］前記ポリオレフィン（１）が、１－ブテン単独重合体、プロピレン単独重合体及び１－ブテン－プロピレン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種である、上記［１］～［４］のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

［６］前記ポリオレフィン（１）が、ＧＰＣ法により測定した重量平均分子量（Ｍｗ）が５，０００～１，０００，０００である、上記［１］～［５］

のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

［７］粘着性付与材を更に含む、上記［１］～［６］のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

［８］上記［１］～［７］のいずれかに記載の粘接着剤組成物を粘接着層に用いた粘着テープ。

以下、上記［１］に記載の粘接着剤組成物を「第１の実施形態の粘接着剤組成物」といい、上記［２］に記載の粘接着剤組成物を「第２の実施形態の粘接着剤組成物」という。

発明の効果

［0007］ 本発明の粘接着剤組成物及びこれを用いた粘着テープは、粘着力及び保持力が高く、かつ糊残りがない。

発明を実施するための形態

［0008］＜粘接着剤組成物＞

本発明の第１の実施形態の粘接着剤組成物は、特定の非晶質ポリオレフィン（１）と、特定の結晶性ポリオレフィン（２）とを含むことを特徴とする。

また、本発明の第２の実施形態の粘接着剤組成物は、特定の非晶質ポリオレフィン（１）と、特定の熱可塑性エラストマー（３）とを含むことを特徴とする。

これらのうち、粘着力及び保持力が高く、かつ糊残りがなく、塗布性に優れるという観点からは、第１の実施形態の粘着材組成物が好ましい。

［0009］ 本発明によれば、結晶性が制御されたポリマー材料同士を適正に混合することにより、粘着力と保持力、糊残りのバランスに優れた粘着基材を提供することができる。なお、本発明において「保持力」とは、テープの被着体粘着部にテープの長さ方向の静加重をかけたときの耐える力をいう。

その効果の作用機序については定かではないが以下のように推定される。結晶性が制御されたポリマー材料同士を適正に混合することにより、組成物中に結晶点が生じて組成物全体の保持力が向上すると考えられる。

また、特定の非晶質ポリオレフィン（１）を含有することで粘着力が向上する一方、特定の結晶性ポリオレフィン（２）又は特定の熱可塑性エラストマー（３）を含有することで、本発明の粘接着剤組成物は、糊残りの発生を抑制することができると考えられる。

[0010] ［（１）ポリオレフィン（非晶質ポリオレフィン）］

本発明に用いられるポリオレフィン（１）は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融点（Ｔｍ）が観測されないか又は融点が２０℃未満であり、かつ、融解吸熱量（ΔＨ）が５Ｊ／ｇ未満である。本発明では、以下「非晶質ポリオレフィン（１）」ともいう。融点Ｔｍ及び融解吸熱量ΔＨは、実施例に記載の方法で測定される。

本発明において、融点が示差走査熱量計（ＤＳＣ）で観測されないとは、ＤＳＣ測定において結晶化速度が極めて遅い、又は結晶化が全く起こらないため、結晶融解ピークを実質的に観測できないことをいう。なお、融点が観測されない場合、ΔＨも実質的に観測できないときが多い。ΔＨが観測できないときもΔＨは５Ｊ／ｇ未満とみなす。すなわち、当該ΔＨは、観測されないか又は５Ｊ／ｇ未満である。

[0011] 本発明の粘接着剤組成物における非晶質ポリオレフィン（１）の含有量が多すぎると、粘着力やタック性は高くなるが保持力が低下するとともに糊残りが発生する一方、非晶質ポリオレフィンが少なすぎると、保持力が高くなるとともに糊残りが低減するが粘着力やタック性が低くなる。そのため、本発明の粘接着剤組成物における非晶質ポリオレフィン（１）の含有量は、粘着力やタック性と、保持力や低糊残り性のバランスの観点から、５質量％以上９５質量％以下であり、好ましくは１０質量％以上９０質量％以下、より好ましくは２０質量％以上８５質量％以下、更に好ましくは３０質量％以上８０質量％以下、より更に好ましくは４５質量％以上７５質量％以下である。

[0012] 本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）は、特に限定されないが、好ましくは炭素数２～１２のオレフィンの重合体であり、より好ましくは

炭素数３～１２のα－オレフィンの重合体であり、更に好ましくは１－ブテン単独重合体、プロピレン単独重合体及び１－ブテン－プロピレン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

低温での粘着力を向上させる観点からは、プロピレン単独重合体よりもガラス転移温度Ｔｇの低い１－ブテン単独重合体を用いる方が好ましい。

[0013] 本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）は、下記（ａ１）～（ａ５）を満たすことが好ましい。

（ａ１）メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）が３～４０モル％である。またはメソダイアッド分率（ｍ）が３０～９５モル％である。

（ａ２）１，３－結合分率及び１，４－結合分率の合計が０．３モル％未満である。

（ａ３）２，１－結合分率が０．３モル％未満である。

（ａ４）ゲルパーミエイションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法により測定した分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が４．０以下である。

（ａ５）ＧＰＣ法により測定した重量平均分子量（Ｍｗ）が５，０００～１，０００，０００である。

[0014] 本発明において、メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）、メソダイアッド分率（ｍ）、１，３－結合分率、１，４－結合分率及び２，１－結合分率は、朝倉らにより報告された「Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊｏｕｒｎａｌ，１６，７１７（１９８４）」、Ｊ．Ｒａｎｄａｌｌらにより報告された「Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．，Ｃ２９，２０１（１９８９）」及びＶ．Ｂｕｓｉｃｏらにより報告された「Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．Ｐｈｙｓ．，１９８，１２５７（１９９７）」で提案された方法に準拠して求める。すなわち、^{13}Ｃ核磁気共鳴スペクトルを用いてメチレン基、メチン基のシグナルを測定し、ポリオレフィン連鎖中のメソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）、メソダイアッド分率（ｍ）、１，３－結合分率、１，４－結合分率及び２，１－結合分率を求める。

^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定は、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子（株）製ＪＮＭ－ＥＸ４００型^{13}Ｃ－ＮＭＲ装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：２３０ｍｇ／ミリリットル

溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼンと重ベンゼンの９０：１０（容量比）混合溶媒

温度：１３０℃

パルス幅：４５°

パルス繰り返し時間：４秒

積算：１００００回

[0015] プロピレン単独重合体及び１－ブテン－プロピレン共重合体の１，３－結合分率及び２，１－結合分率は、上述の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果より、下記式にて算出できる。

１，３－結合分率＝（Ｄ／２）／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）×１００（モル％）

２，１－結合分率＝[（Ａ＋Ｂ）／２]／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）×１００（モル％）

Ａ：１５～１５．５ｐｐｍの積分値

Ｂ：１７～１８ｐｐｍの積分値

Ｃ：１９．５～２２．５ｐｐｍの積分値

Ｄ：２７．６～２７．８ｐｐｍの積分値

[0016] １－ブテン－プロピレン共重合体の１，４－結合分率、並びに１－ブテン単独重合体の１，４－結合分率及び２，１－結合分率は、上述の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果より、下記式にて算出できる。

１，４－結合分率＝Ｅ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ＋Ｅ）×１００（モル％）

２，１－結合分率＝｛（Ａ＋Ｂ＋Ｄ）／３｝／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）×１００（モル％）

Ａ：２９．０～２８．２ｐｐｍの積分値

Ｂ：３５．４～３４．６ｐｐｍの積分値

Ｃ：３８．３～３６．５ｐｐｍの積分値

Ｄ：４３．６～４２．８ｐｐｍの積分値

Ｅ：３１．１ｐｐｍの積分値

[0017] （ａ１）メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）及びメソダイアッド分率（ｍ）

本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）が単独重合体である場合、そのメソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）は、本発明の粘接着剤組成物が繰り返し粘接着する観点から、好ましくは３～４０モル％、より好ましくは３～２５モル％、更に好ましくは３～１０モル％である。

また、本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）が１－ブテン－プロピレン共重合体である場合、そのメソダイアッド分率（ｍ）は、耐熱性及び粘着性のバランスの観点から、好ましくは３０～９５モル％、より好ましくは４０～９０モル％、更に好ましくは５０～８５モル％である。

[0018] 本発明における１－ブテン－プロピレン共重合体とは、プロピレン単位の共重合比と１－ブテン単位の共重合比との合計が５０モル％以上、好ましくは７０モル％以上、より好ましくは９０モル％以上のものを示す。プロピレン及び１－ブテン以外にコモノマーとしてエチレンや炭素数５以上のα－オレフィン（好ましくは炭素数５～２０のα－オレフィン）を含んでもよい。コモノマーとして用いられるα－オレフィンの具体例としては、ペンテン－１、ヘプテン－１、ヘキセン－１、ヘプテン－１、オクテン－１、デセン－１、４－メチルペンテン－１、３－メチルブテン－１、１，３－ブタジエン、ヘキサジエン、ペンタジエン、ヘプタジエン、オクタジエン等のジエン類等が挙げられる。

上記１－ブテン－プロピレン共重合体は、ランダム共重合体であることが好ましい。

[0019] また、１－ブテン－プロピレン共重合体は、１－ブテンから得られる構造単位が１５モル％以上であることが好ましく、より好ましくは５０モル％以上であり、特に好ましくは７５モル％以上である。１－ブテン単位が１５モル％以上の場合には、同重合体を含む粘着剤の低温特性が向上する。低温特性の観点からは、１－ブテンから得られる構造単位が多い方がよい。

１－ブテン－プロピレン共重合体における、各構造単位は、上述の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果より、下記のように算出できる。

［ダイアッド連鎖強度］

ａ（プロピレン－プロピレン連鎖）：４８．０～４６．２ｐｐｍの積分値

ｂ（プロピレン－ブテン連鎖）：４４．４～４３．０ｐｐｍの積分値

ｃ（ブテン－ブテン連鎖）：４０．８～３９．８ｐｐｍの積分値

［ダイアッド連鎖分率（モル％）］

ｄ（プロピレン－プロピレン連鎖分率）＝ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ）×１００（モル％）

ｅ（プロピレン－ブテン連鎖分率）＝ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ）×１００（モル％）

ｆ（ブテン－ブテン連鎖分率）＝ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ）×１００（モル％）

［共重合比（モル％）］

プロピレン単位共重合比＝ｄ＋ｅ／２

１－ブテン単位共重合比＝ｆ＋ｅ／２

[0020] また、上記^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果より、メソダイアッド分率（ｍ）は以下に示す式より算出できる。

メソダイアッド分率（ｍ）＝（４０．４～３９．９ｐｐｍの積分値）／（４０．４～３９．９ｐｐｍの積分値＋４０．７～４０．４ｐｐｍの積分値）

[0021] （ａ２）１，３－結合分率及び１，４－結合分率

本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）は、１，３－結合分率及び１，４－結合分率の合計が好ましくは０．３モル％未満であり、より好ましくは０．１モル％未満であり、更に好ましくは０モル％である。上記範囲内であると、低温での流動性が良好となり、低温接着性が改善し、また、粘着性付与材との相溶性が良好となる。

上記「１，３－結合分率及び１，４－結合分率の合計」とは、本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）が、プロピレン単独重合体である場合には１，３－結合分率を意味し、１－ブテン単独重合体である場合には１，

４－結合分率を意味し、プロピレン－１－ブテン共重合体である場合には１，３－結合分率及び１，４－結合分率の合計を意味する。

１，３－結合分率及び１，４－結合分率の制御は、後述の２，１－結合分率の制御と同様にして、主触媒の構造や重合条件によって行われる。

[0022] （ａ３）２，１－結合分率

本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）は、２，１－結合分率が好ましくは０．３モル％未満であり、より好ましくは０．１モル％未満であり、更に好ましくは０モル％である。上記範囲内であると、低温での流動性が良好となり、低温接着性が改善し、また、粘着性付与材との相溶性が良好となる。

２，１－結合分率の制御は、主触媒の構造や重合条件によって行われる。具体的には、主触媒の構造が大きく影響し、主触媒の中心金属周辺のモノマーの挿入場を狭くすることで２，１－結合を制御することができ、逆に挿入場を広くすることで２，１－結合を増やすことができる。例えばハーフメタロセン型と呼ばれる触媒は中心金属周辺の挿入場が広いため、２，１－結合や長鎖分岐などの構造が生成しやすく、ラセミ型のメタロセン触媒であれば、２，１－結合を抑制することが期待できるが、ラセミ型の場合は立体規則性が高くなり、本発明で示しているような非晶質ポリマーを得ることは困難である。例えば後述するようなラセミ型でも２重架橋したメタロセン触媒で３位に置換基を導入し、中心金属の挿入場を制御することで非晶かつ２，１－結合の非常に少ない重合体を得ることができる。

[0023] （ａ４）分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）

本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）は、ＧＰＣ法により測定した分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が好ましくは４以下、より好ましくは３．５以下、更に好ましくは３．０以下である。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が４以下であると、粘接着剤原料に用いた場合に糊残りが低減される。

[0024] （ａ５）重量平均分子量（Ｍｗ）

本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）は、ＧＰＣ法により測定

した重量平均分子量（Ｍｗ）が好ましくは５，０００～１，０００，０００、より好ましくは９，０００～２００，０００、更に好ましくは２０，０００～１００，０００である。Ｍｗが５，０００以上であると、べたつきが低減される。またＭｗが１，０００，０００以下であると、流動性が向上し、成形性（塗工性）が良好となる。

[0025] なお、上記重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、下記の装置及び条件で測定したポリスチレン換算のものであり、上記分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、これらの重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）より算出した値である。

＜ＧＰＣ測定装置＞

カラム　　：ＴＯＳＯ　ＧＭＨＨＲ－Ｈ（Ｓ）ＨＴ

検出器　　：液体クロマトグラム用ＲＩ検出器　ＷＡＴＥＲＳ　１５０Ｃ

＜測定条件＞

溶媒　　：１，２，４－トリクロロベンゼン

測定温度　：１４５℃

流速　　：１．０ミリリットル／分

試料濃度　：２．２ｍｇ／ミリリットル

注入量　　：１６０マイクロリットル

検量線　　：Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｃａｌｉｂｒａｔｉｏｎ

解析プログラム：ＨＴ－ＧＰＣ（Ｖｅｒ．１．０）

[0026] （非晶質ポリオレフィン（１）の製造方法）

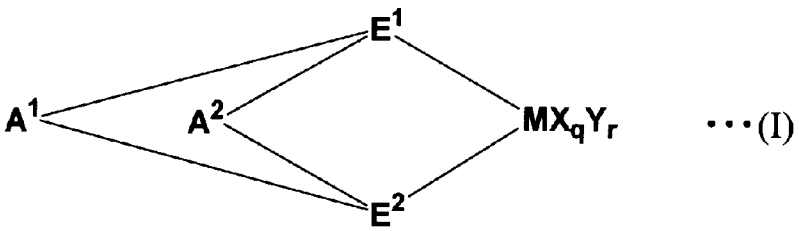
本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）の製造方法としては、メタロセン触媒を用いて、プロピレン又は１－ブテンを単独重合してプロピレン単独重合体又は１－ブテン単独重合体を製造する方法や、１－ブテンとプロピレン（さらに必要に応じて用いられる炭素数５～２０のα－オレフィン）とを共重合して１－ブテン－プロピレン共重合体を製造する方法が挙げられる。

メタロセン系触媒としては、特開昭５８－１９３０９号公報、特開昭６１－１３０３１４号公報、特開平３－１６３０８８号公報、特開平４－３００８８７号公報、特開平４－２１１６９４号公報、特表平１－５０２０３６号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を１又は２個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られる触媒が挙げられる。

[0027] 本発明においては、メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、２個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせて得られるメタロセン触媒を用いる方法がさらに好ましい。

具体的に例示すれば、（Ａ）一般式（Ｉ）で表される遷移金属化合物、及び（Ｂ）（Ｂ－１）該（Ａ）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び（Ｂ－２）アルミノキサンから選ばれる成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレン又は１－ブテンを単独重合させる方法、又は１－ブテンとプロピレン（さらに必要に応じて用いられる炭素数５～２０のα－オレフィン）とを共重合させる方法が挙げられる。

[0028] [化1]



・・・(I)

[0029] 〔式中、Ｍは周期律表第３～１０族又はランタノイド系列の金属元素を示す。E^1及びE^2はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，ヘテロシクロペンタジエニル基，置換ヘテロシクロペンタジエニル基，アミド基，ホスフィド基，炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A^1及びA^2を介して架橋構造を形成しており、またそれ

らは互いに同一でも異なっていてもよい。Ｘはσ結合性の配位子を示し、Ｘが複数ある場合、複数のＸは同じでも異なっていてもよく、他のＸ，Ｅ[1]，Ｅ[2]又はＹと架橋していてもよい。Ｙはルイス塩基を示し、Ｙが複数ある場合、複数のＹは同じでも異なっていてもよく、他のＹ，Ｅ[1]，Ｅ[2]又はＸと架橋していてもよい。Ａ[1]及びＡ[2]は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－SO_2－、－Ｓｅ－、－ＮＲ[1]－、－ＰＲ[1]－、－Ｐ（Ｏ）Ｒ[1]－、－ＢＲ[1]－又は－ＡｌＲ[1]－を示し、Ｒ[1]は水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～２０の炭化水素基又は炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっていてもよい。ｑは１～５の整数で〔（Ｍの原子価）－２〕を示し、ｒは０～３の整数を示す。〕

[0030] 上記一般式（Ｉ）において、Ｍは周期律表第３～１０族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン，ジルコニウム，ハフニウム，イットリウム，バナジウム，クロム，マンガン，ニッケル，コバルト，パラジウム及びランタノイド系金属などが挙げられる。これらの中ではオレフィン重合活性などの点から周期律表第４族の金属元素が好ましく、特にチタン，ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

[0031] Ｅ[1]及びＥ[2]はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基，インデニル基，置換インデニル基，ヘテロシクロペンタジエニル基，置換ヘテロシクロペンタジエニル基，アミド基（－Ｎ＜），ホスフィン基（－Ｐ＜），炭化水素基〔＞ＣＲ－，＞Ｃ＜〕及び珪素含有基〔＞ＳｉＲ－，＞Ｓｉ＜〕（但し、Ｒは水素又は炭素数１～２０の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である）の中から選ばれた配位子を示し、Ａ[1]及びＡ[2]を介して架橋構造を形成している。また、Ｅ[1]及びＥ[2]はたがいに同一でも異なっていてもよい。このＥ[1]及びＥ[2]としては、置換シクロペンタジエニル基，インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。置換基としては、炭素数１～２０の炭化水素基、珪素含有基などが挙げられる。

[0032] また、Ｘはσ結合性の配位子を示し、Ｘが複数ある場合、複数のＸは同じでも異なっていてもよく、他のＸ，Ｅ[1]，Ｅ[2]又はＹと架橋していてもよい。該Ｘの具体例としては、ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数６～２０のアリールオキシ基，炭素数１～２０のアミド基，炭素数１～２０の珪素含有基，炭素数１～２０のホスフィド基，炭素数１～２０のスルフィド基，炭素数１～２０のアシル基などが挙げられる。

[0033] ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数１～２０の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントラセニル基、フェナントニル基等のアリール基等が挙げられる。なかでもメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基やフェニル基等のアリール基が好ましい。

[0034] 炭素数１～２０のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基等が挙げられる。炭素数６～２０のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基等が挙げられる。炭素数１～２０のアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジシクロヘキシルアミド基、メチルエチルアミド基等のアルキルアミド基や、ジビニルアミド基、ジプロペニルアミド基、ジシクロヘキセニルアミド基等のアルケニルアミド基；ジベンジルアミド基、フェニルエチルアミド基、フェニルプロピルアミド基等のアリールアルキルアミド基；ジフェニルアミド基、ジナフチルアミド基等のアリールアミド基が挙げられる。

炭素数１～２０のケイ素含有基としては、メチルシリル基、フェニルシリル基等のモノ炭化水素置換シリル基；ジメチルシリル基、ジフェニルシリル基等のジ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基等のトリ炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテル基等の炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチル基等のケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニル基等のケイ素置換アリール基等が挙げられる。なかでもトリメチルシリルメチル基、フェニルジメチルシリルエチル基等が好ましい。

[0035] 炭素数１～４０のホスフィド基としては、ジメチルホスフィド基、ジエチルホスフィド基、ジプロピルホスフィド基、ジブチルホスフィド基、ジヘキシルホスフィド基、ジシクロヘキシルホスフィド基、ジオクチルホスフィド基等のジアルキルホスフィド基；ジビニルホスフィド基、ジプロペニルホスフィド基、ジシクロヘキセニルホスフィド基等のジアルケニルホスフィド基；ジベンジルホスフィド基、ビス（フェニルエチル）ホスフィド基、ビス（フェニルプロピル）ホスフィド基等のビス（アリールアルキル）ホスフィド基；ジフェニルホスフィド基、ジトリルホスフィド基、ビス（ジメチルフェニル）ホスフィド基、ビス（トリメチルフェニル）ホスフィド基、ビス（エチルフェニル）ホスフィド基、ビス（プロピルフェニル）ホスフィド基、ビス（ビフェニル）ホスフィド基、ビス（ナフチル）ホスフィド基、ビス（メチルナフチル）ホスフィド基、ビス（アントラセニル）ホスフィド基、ビス（フェナントニル）ホスフィド基等のジアリールホスフィド基が挙げられる。

[0036] 炭素数１～２０のスルフィド基としては、メチルスルフィド基、エチルスルフィド基、プロピルスルフィド基、ブチルスルフィド基、ヘキシルスルフィド基、シクロヘキシルスルフィド基、オクチルスルフィド基等のアルキルスルフィド基；ビニルスルフィド基、プロペニルスルフィド基、シクロヘキ

セニルスルフィド基等のアルケニルスルフィド基；ベンジルスルフィド基、フェニルエチルスルフィド基、フェニルプロピルスルフィド基等のアリールアルキルスルフィド基；フェニルスルフィド基、トリルスルフィド基、ジメチルフェニルスルフィド基、トリメチルフェニルスルフィド基、エチルフェニルスルフィド基、プロピルフェニルスルフィド基、ビフェニルスルフィド基、ナフチルスルフィド基、メチルナフチルスルフィド基、アントラセニルスルフィド基、フェナントニルスルフィド基等のアリールスルフィド基が挙げられる。

炭素数１～２０のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、パルミトイル基、テアロイル基、オレオイル基等のアルキルアシル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基、シンナモイル基、ナフトイル基、フタロイル基等のアリールアシル基、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸からそれぞれ誘導されるオキサリル基、マロニル基、スクシニル基等が挙げられる。

[0037] 一方、Ｙはルイス塩基を示し、Ｙが複数ある場合、複数のＹは同じでも異なっていてもよく、他のＹやＥ[1]，Ｅ[2]又はＸと架橋していてもよい。このＹのルイス塩基の具体例としては、アミン類，エーテル類，ホスフィン類，チオエーテル類等を挙げることができる。

アミンとしては、炭素数１～２０のアミンが挙げられ、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン等のアルキルアミン；ビニルアミン、プロペニルアミン、シクロヘキセニルアミン、ジビニルアミン、ジプロペニルアミン、ジシクロヘキセニルアミン等のアルケニルアミン；フェニルアミン、フェニルエチルアミン、フェニルプロピルアミン等のアリールアルキルアミン；ジフェニルアミン、ジナフチルアミン等のアリールアミンが挙げられる。

[0038] エーテル類としては、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテ

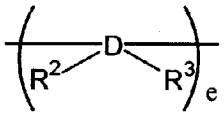
ル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、イソブチルエーテル、ｎ－アミルエーテル、イソアミルエーテル等の脂肪族単一エーテル化合物；メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルーｎーアミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチルーｎーアミルエーテル、エチルイソアミルエーテル等の脂肪族混成エーテル化合物；ビニルエーテル、アリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の脂肪族不飽和エーテル化合物；アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、α－ナフチルエーテル、β－ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。

[0039] ホスフィン類としては、炭素数１～３０のホスフィンが挙げられる。具体的には、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、ヘキシルホスフィン、シクロヘキシルホスフィン、オクチルホスフィン等のモノ炭化水素置換ホスフィン；ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジヘキシルホスフィン、ジシクロヘキシルホスフィン、ジオクチルホスフィン等のジ炭化水素置換ホスフィン；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリ炭化水素置換ホスフィン等のアルキルホスフィンや、ビニルホスフィン、プロペニルホスフィン、シクロヘキセニルホスフィン等のモノアルケニルホスフィンやホスフィンの水素原子をアルケニルが２個置換したジアルケニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルケニルが３個置換したトリアルケニルホスフィン；ベンジルホスフィン、フェニルエチルホスフィン、フェニルプロピルホスフィン等のアリールアルキルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアリー

ル又はアルケニルが３個置換したジアリールアルキルホスフィン又はアリールジアルキルホスフィン；フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリメチルフェニルホスフィン、エチルフェニルホスフィン、プロピルフェニルホスフィン、ビフェニルホスフィン、ナフチルホスフィン、メチルナフチルホスフィン、アントラセニルホスフィン、フェナントニルホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが２個置換したジ（アルキルアリール）ホスフィン；ホスフィンの水素原子をアルキルアリールが３個置換したトリ（アルキルアリール）ホスフィン等のアリールホスフィンが挙げられる。チオエーテル類としては、前記のスルフィドが挙げられる。

[0040] 次に、A^1及びA^2は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｓｅ－、－ＮＲ^1－、－ＰＲ^1－、－Ｐ（Ｏ）Ｒ^1－、－ＢＲ^1－又は－ＡｌＲ^1－を示し、R^1は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数１～２０の炭化水素基、炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。このような架橋基としては、例えば下記一般式で表されるものが挙げられる。

[0041] [化2]



（Ｄは炭素、ケイ素又はスズ、R^2及びR^3はそれぞれ水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なっていてもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。ｅは１～４の整数を示す。）

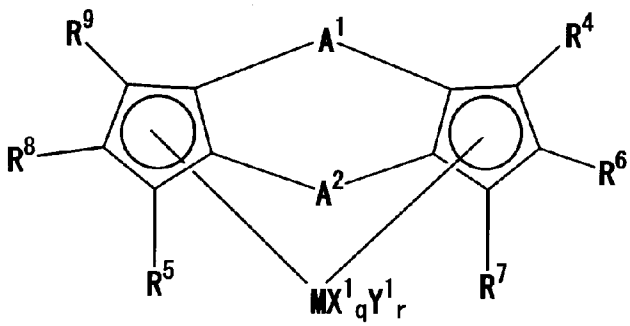
[0042] その具体例としては、メチレン基，エチレン基，エチリデン基，プロピリデン基，イソプロピリデン基，シクロヘキシリデン基，１，２－シクロヘキ

シレン基，ビニリデン基（CH_2＝C＝），ジメチルシリレン基，ジフェニルシリレン基，メチルフェニルシリレン基，ジメチルゲルミレン基，ジメチルスタニレン基，テトラメチルジシリレン基，ジフェニルジシリレン基などを挙げることができる。これらの中で、エチレン基，イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

[0043] qは１～５の整数で〔（Mの原子価）－２〕を示し、ｒは０～３の整数を示す。

[0044] このような一般式（Ｉ）で表される遷移金属化合物の中では、下記一般式（ＩＩ）で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

[化3]



・・・(II)

[0045] 上記一般式（ＩＩ）において、M，A^1，A^2，q及びｒは上記と同じである。

X^1はσ結合性の配位子を示し、X^1が複数ある場合、複数のX^1は同じでも異なっていてもよく、他のX^1又はY^1と架橋していてもよい。このX^1の具体例としては、一般式（Ｉ）のＸの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。

Y^1はルイス塩基を示し、Y^1が複数ある場合、複数のY^1は同じでも異なっていてもよく、他のY^1又はX^1と架橋していてもよい。このY^1の具体例としては、一般式（Ｉ）のＹの説明で例示したものと同じものを挙げることができる。R^4～R^9はそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０の炭化水素基，炭素数１～２０のハロゲン含有炭化水素基，珪素含有基又はヘテロ原子含

有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必要である。また、R^4～R^9はたがいに同一でも異なっていてもよく、隣接する基同士がたがいに結合して環を形成していてもよい。なかでも、R^6とR^7は環を形成していること及びR^8とR^9は環を形成していることが好ましい。R^4及びR^5としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が重合活性が高くなり好ましい。別の好ましい形態として、R^4とR^6あるいはR^6とR^7は環を形成していること及びR^5とR^8あるいはR^8とR^9は環を形成していることが好ましい。R^4及びR^5、R^7、R^9が環を形成していない場合の置換基としては、重合活性が高くなる点で、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有する基が好ましい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

[0046] 一般式（Ｉ）で表される遷移金属化合物の具体例としては、ＷＯ０２／１６４５０に記載の具体例が本発明においても好適な例として挙げられる。

より好ましい具体例としては、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）ビス（３－ｎ－ブチルインデニル）ジルコニウムジクロライド、（１，２’－メチルフェニルシリレン）（２，１’－メチルフェニルシリレン）ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド（Ｓｙｍ．）、（１，１’－エチレン）（２，２’－テトラメチルジシリレン）ビスインデニルジルコニウムジクロライド等が挙げられる。

[0047] 次に、（Ｂ）成分のうちの（Ｂ－１）成分としては、上記（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式（ＩＩＩ），（ＩＶ）で表されるものを好適に使用することができる。

$$(〔L^1-R^{10}〕^{k+})_a \quad (〔Z〕^-)_b \qquad \cdots (III)$$

$$(〔L^2〕^{k+})_a (〔Z〕^-)_b \qquad \cdots (IV)$$

（ただし、L^2はM^2、$R^{11}R^{12}M^3$、$R^{13}{}_3C$又は$R^{14}M^3$である。）

[0048] 前記一般式（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）中、L^1はルイス塩基を示し、〔Ｚ〕$^-$は、非配位性アニオン〔Z^1〕$^-$及び〔Z^2〕$^-$を示す。

〔Z^1〕$^-$は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち〔$M^1G^1G^2$・・・G^f〕$^-$を示す。ここで、M^1は周期律表第５～１５族元素、好ましくは周期律表第１３～１５族元素を示す。G^1～G^fはそれぞれ水素原子，ハロゲン原子，炭素数１～２０のアルキル基，炭素数２～４０のジアルキルアミノ基，炭素数１～２０のアルコキシ基，炭素数６～２０のアリール基，炭素数６～２０のアリールオキシ基，炭素数７～４０のアルキルアリール基，炭素数７～４０のアリールアルキル基，炭素数１～２０のハロゲン置換炭化水素基，炭素数１～２０のアシルオキシ基，有機メタロイド基、又は炭素数２～２０のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。G^1～G^fのうち２つ以上が環を形成していてもよい。ｆは〔（中心金属M^1の原子価）＋１〕の整数を示す。

〔Z^2〕$^-$は、酸解離定数の逆数の対数（ｐＫａ）がー１０以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。

また、R^{10}は水素原子，炭素数１～２０のアルキル基，炭素数６～２０のアリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

R^{11}及びR^{12}はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基又はフルオレニル基を示す。

R^{13}は炭素数１～２０のアルキル基，アリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

R^{14}はテトラフェニルポルフィリン，フタロシアニン等の大環状配位子を示す。ｋは〔L^1－R^{10}〕，〔L^2〕のイオン価数で１～３の整数、ａは１以上の整数、ｂ＝（ｋ×ａ）である。M^2は、周期律表第１～３、１１～１３、１７族元素を含むものであり、M^3は、周期律表第７～１２族元素を示す。

[0049] ここで、L^1の具体例としては、アンモニア，メチルアミン，アニリン，ジメチルアミン，ジエチルアミン，Ｎ－メチルアニリン，ジフェニルアミン，

Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン，トリメチルアミン，トリエチルアミン，トリ－ｎ－ブチルアミン，メチルジフェニルアミン，ピリジン，ｐ－ブロモ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン，ｐ－ニトロ－Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン，トリフェニルホスフィン，ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル，ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

[0050] Ｒ[10]の具体例としては水素，メチル基，エチル基，ベンジル基，トリチル基等を挙げることができ、Ｒ[11]，Ｒ[12]の具体例としては、シクロペンタジエニル基，メチルシクロペンタジエニル基，エチルシクロペンタジエニル基，ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。Ｒ[13]の具体例としては、フェニル基，ｐ－トリル基，ｐ－メトキシフェニル基等を挙げることができ、Ｒ[14]の具体例としてはテトラフェニルポルフィン，フタロシアニン，アリル，メタリル等を挙げることができる。また、Ｍ[2]の具体例としては、Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ａｇ，Ｃｕ，Ｂｒ，Ｉ，$Ｉ_3$等を挙げることができ、Ｍ[3]の具体例としては、Ｍｎ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｚｎ等を挙げることができる。

[0051] また、〔$Ｚ^1$〕$^-$、すなわち〔$Ｍ^1Ｇ^1Ｇ^2・・・Ｇ^f$〕において、Ｍ[1]の具体例としてはＢ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｐ，Ａｓ，Ｓｂなど、好ましくはＢ及びＡｌが挙げられる。また、Ｇ[1]，$Ｇ^2$～$Ｇ^f$の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基，ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基，エトキシ基，ｎ－ブトキシ基，フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基，エチル基，ｎ－プロピル基，イソプロピル基，ｎ－ブチル基，イソブチル基，ｎ－オクチル基，ｎ－エイコシル基，フェニル基，ｐ－トリル基，ベンジル基，４－ｔ－ブチルフェニル基，３，５－ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素，塩素，臭素，ヨウ素，ヘテロ原子含有炭化水素基としてｐ－フルオロフェニル基，３，５－ジフルオロフェニル基，ペンタクロロフェニル基，３，４，５－トリフルオロフェニル基，ペンタフルオロフェニル基，３，５－ビス（トリフルオロメチル

）フェニル基，ビス（トリメチルシリル）メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基，トリメチルゲルミル基，ジフェニルアルシン基，ジシクロヘキシルアンチモン基，ジフェニル硼素などが挙げられる。

[0052] また、非配位性のアニオンすなわちｐＫａがー１０以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合せの共役塩基〔Z^2〕$^-$の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン（CF_3SO_3）$^-$，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）メチルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ベンジルアニオン，ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド，過塩素酸アニオン（ClO_4）$^-$，トリフルオロ酢酸アニオン（CF_3CO_2）$^-$，ヘキサフルオロアンチモンアニオン（SbF_6）$^-$，フルオロスルホン酸アニオン（FSO_3）$^-$，クロロスルホン酸アニオン（$ClSO_3$）$^-$，フルオロスルホン酸アニオン／５ーフッ化アンチモン（FSO_3／SbF_5）$^-$，フルオロスルホン酸アニオン／５ーフッ化砒素（FSO_3／AsF_5）$^-$，トリフルオロメタンスルホン酸／５ーフッ化アンチモン（CF_3SO_3／SbF_5）$^-$などを挙げることができる。

[0053] このような前記（Ａ）成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち（Ｂ－１）成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリーｎーブチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラフェニル硼酸メチル（トリーｎーブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸ベンジル（トリーｎーブチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム，テトラフェニル硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム，テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム，テトラフェニル硼酸メチル（２ーシアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリ

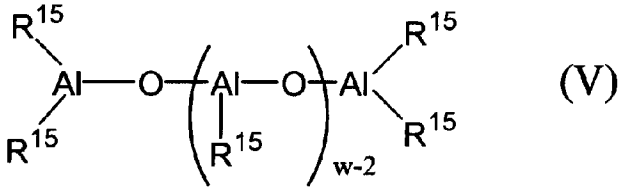
ーｎーブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラーｎーブチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラエチルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（トリーｎーブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（２ーシアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（２ーシアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（４ーシアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（３，５ージトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（１，１’ージメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テオラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる

。

（Ｂ－１）は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0054] 一方、（Ｂ－２）成分のアルミノキサンとしては、一般式（Ｖ）

[化4]

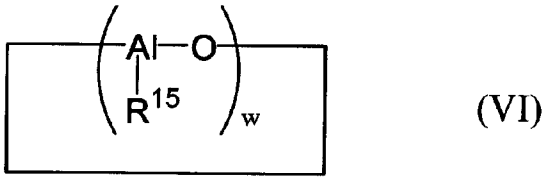


(V)

（式中、R^{15}は炭素数１～２０、好ましくは１～１２のアルキル基，アルケニル基，アリール基，アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、ｗは平均重合度を示し、通常２～５０、好ましくは２～４０の整数である。なお、各R^{15}は同じでも異なっていてもよい。）

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式（ＶＩ）

[化5]



(VI)

（式中、R^{15}及びｗは前記一般式（Ｖ）におけるものと同じである。）

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

[0055] 前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、（ｉ）有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、（ｉｉ）重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、（ｉｉｉ）金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、（ｉｖ）テトラアルキル

ジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0056] （Ａ）触媒成分と（Ｂ）触媒成分との使用割合は、（Ｂ）触媒成分として（Ｂ－１）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは１０：１～１：１００、より好ましくは２：１～１：１０の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また（Ｂ－２）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは１：１～１：１０００００、より好ましくは１：１０～１：１００００の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、触媒成分（Ｂ）としては（Ｂ－１），（Ｂ－２）を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

[0057] 上記製造方法における重合用触媒は、上記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に加えて（Ｃ）成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（ＶＩＩ）

$$R^{16}_{v}\ AlJ_{3-v} \quad \cdots (VII)$$

〔式中、R^{16}は炭素数１～１０のアルキル基、Ｊは水素原子、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基又はハロゲン原子を示し、ｖは１～３の整数である〕

で示される化合物が用いられる。

前記一般式（ＶＩＩ）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム，トリエチルアルミニウム，トリイソプロピルアルミニウム，トリイソブチルアルミニウム，ジメチルアルミニウムクロリド，ジエチルアルミニウムクロリド，メチルアルミニウムジクロリド，エチルアルミニウムジクロリド，ジメチルアルミニウムフルオリド，ジイソブチルアルミニウムヒ

ドリド，ジエチルアルミニウムヒドリド，エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

[0058] 上記製造方法においては、上述した（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分を用いて予備接触を行なうこともできる。予備接触は、（Ａ）成分に、例えば、（Ｂ）成分を接触させることにより行なうことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。これら予備接触により触媒活性の向上や、助触媒である（Ｂ）成分の使用割合の低減など、触媒コストの低減に効果的である。また、さらに、（Ａ）成分と（Ｂ－２）成分を接触させることにより、上記効果と共に、分子量向上効果も見られる。また、予備接触温度は、通常－２０℃～２００℃、好ましくは－１０℃～１５０℃、より好ましくは、０℃～８０℃である。予備接触においては、溶媒の不活性炭化水素として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素などを用いることができる。これらの中で特に好ましいものは、脂肪族炭化水素である。

前記（Ａ）触媒成分と（Ｃ）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは１：１～１：１００００、より好ましくは１：５～１：２０００、さらに好ましくは１：１０ないし１：１０００の範囲が望ましい。該（Ｃ）触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

[0059] 本発明においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、SiO_2，Al_2O_3，ＭｇＯ，ZrO_2，TiO_2，Fe_2O_3，B_2O_3，ＣａＯ，ＺｎＯ，ＢａＯ，ThO_2やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ，ゼオライト，フェライト，グラスファイバ

ーなどが挙げられる。これらの中では、特にＳｉＯ$_2$，Ａｌ$_2$Ｏ$_3$が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩，硝酸塩，硫酸塩などを含有してもよい。

一方、上記以外の担体として、ＭｇＣｌ$_2$，Ｍｇ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_2$などで代表される一般式ＭｇＲ$^{17}_x$Ｘ^1_yで表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、Ｒ^{17}は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基又は炭素数６～２０のアリール基、Ｘ^{1}はハロゲン原子又は炭素数１～２０のアルキル基を示し、ｘは０～２、ｙは０～２であり、かつｘ＋ｙ＝２である。各Ｒ^{17}及び各Ｘ^{1}はそれぞれ同一でもよく、また異なっていてもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン，スチレンージビニルベンゼン共重合体，ポリエチレン，ポリ１ーブテン，置換ポリスチレン，ポリアリレートなどの重合体やスターチ，カーボンなどを挙げることができる。

上記製造方法において用いられる担体としては、ＭｇＣｌ$_2$，ＭｇＣｌ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$），Ｍｇ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_2$，ＳｉＯ$_2$，Ａｌ$_2$Ｏ$_3$などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常１～３００μｍ、好ましくは１０～２００μｍ、より好ましくは２０～１００μｍである。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

また、担体の比表面積は、通常１～１０００ｍ^2／ｇ、好ましくは５０～５００ｍ^2／ｇ、細孔容積は通常０．１～５ｃｍ^3／ｇ、好ましくは０．３～３ｃｍ^3／ｇである。

比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばＢＥＴ法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

さらに、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常１５０～１０００℃、好ましくは２００～８００℃で焼成して用いることが望ましい。

[0060] 触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、（Ａ）触媒成分

及び（Ｂ）触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは（Ａ）触媒成分及び（Ｂ）触媒成分の両方を担持させるのが望ましい。

該担体に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば（ｉ）（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、（ｉｉ）担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と混合する方法、（ｉｉｉ）担体と（Ａ）成分及び／又は（Ｂ）成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、（ｉｖ）（Ａ）成分又は（Ｂ）成分を担体に担持させたのち、（Ｂ）成分又は（Ａ）成分と混合する方法、（ｖ）（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応物を担体と混合する方法、（ｖｉ）（Ａ）成分と（Ｂ）成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。

なお、上記（ｉｖ）、（ｖ）及び（ｖｉ）の反応において、（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

[0061] 本発明においては、前記（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）を接触させる際に、弾性波を照射させて触媒を調製してもよい。弾性波としては、通常音波、特に好ましくは超音波が挙げられる。具体的には、周波数が１～１０００ｋＨｚの超音波、好ましくは１０～５００ｋＨｚの超音波が挙げられる。

このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

また、本発明においては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により前記（Ｃ）成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレンなどのオレフィンを常圧～２ＭＰａ（ｇａｕｇｅ）加えて、－２０～２００℃で１分～２時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

本発明においては、（Ｂ－１）成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは１：５～１：１００００、より好ましくは１：１０～１：５００とするのが望ましく、（Ｂ－２）成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは１：０．５～１：１０００、より好ましくは１：１～１：５０とするのが望ましい。（Ｂ）成分として二種以上を混合して用いる場合は、各（Ｂ）成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、（Ａ）成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは１：５～１：１００００、より好ましくは１：１０～１：５００とするのが望ましい。

（Ｂ）成分〔（Ｂ－１）成分又は（Ｂ－２）成分〕と担体との使用割合、又は（Ａ）成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明の重合用触媒の平均粒径は、通常２～２００μｍ、好ましくは１０～１５０μｍ、特に好ましくは２０～１００μｍであり、比表面積は、通常２０～１０００m^2／ｇ、好ましくは５０～５００m^2／ｇである。平均粒径が２μｍ未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、２００μｍを超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が２０m^2／ｇ未満であると活性が低下することがあり、１０００m^2／ｇを超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、本発明の触媒において、担体１００ｇ中の遷移金属量は、通常０．０５～１０ｇ、特に０．１～２ｇであることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

[0062] 本発明に用いられる非晶質ポリオレフィン（１）としては、上述した重合用触媒を用いて、プロピレン又は１－ブテンを単独重合してプロピレン単独重合体又は１－ブテン単独重合体を製造したり、１－ブテンとプロピレンとを共重合して１－ブテン－プロピレン共重合体を製造することができる。

この場合、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法，気相重合法，塊状重合法，溶液重合法，懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、

スラリー重合法，気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常－１００～２５０℃、好ましくは－５０～２００℃、より好ましくは０～１３０℃である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記（Ａ）成分（モル比）が好ましくは10^5～10^8、特に10^6～10^7となることが好ましい。さらに、重合時間は通常５分～１０時間、反応圧力は好ましくは常圧～３ＭＰａ（ｇａｕｇｅ）さらに好ましくは常圧～２ＭＰａ（ｇａｕｇｅ）である。

重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類，使用量，重合温度の選択、さらには水素存在下での重合などがある。

[0063] 重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン，トルエン，キシレン，エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン，シクロヘキサン，メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン，ヘキサン，ヘプタン，オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム，ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、α－オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。予備重合に用いるオレフィンについては特に制限はなく、例えばエチレン、炭素数３～２０のα－オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

また、予備重合温度は、通常－２０～２００℃、好ましくは－１０～１３０℃、より好ましくは０～８０℃である。予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素，芳香族炭化水素，モノマーなどを用いることができる。これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。また、予備重合は無

溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度［η］（１３５℃デカリン中で測定）が０．２デシリットル／ｇ以上、特に０．５デシリットル／ｇ以上、触媒中の遷移金属成分１ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が１～１００００ｇ、特に１０～１０００ｇとなるように条件を調整することが望ましい。

[0064] ［（２）ポリオレフィン（結晶性ポリオレフィン）］

本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられるポリオレフィン（２）は、融点（Ｔｍ）が２０℃以上１６０℃以下であり、かつ、融解吸熱量（ΔＨ）が５Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下である。本発明では、以下「結晶性ポリオレフィン（２）」ともいう。融点Ｔｍ及び融解吸熱量ΔＨは、実施例に記載の方法で測定される。

[0065] ホットメルト塗工やカレンダー塗工等、熱融解して溶かして塗布する場合は、高融点ポリオレフィンを含んでいると、塗布する際に高温にする必要があり、基材によっては塗布できない場合がある。また高融点ポリオレフィンは、トルエン等の溶剤に溶けにくいため、溶剤キャストの際に高濃度化できない等の不具合が生じる可能性がある。また、融点や融解吸熱量ΔＨが低いと、保持力が不十分になるとともに糊残りが発生する。そのため、結晶性ポリオレフィン（２）の融点は、塗布性の観点と保持力や糊残りの観点とのバランスから、２０℃以上１６０℃以下であり、好ましくは２０℃以上１４０℃以下、より好ましくは２０℃以上１２０℃以下である。また同様の観点から、結晶性ポリオレフィン（２）の融解吸熱量ΔＨは、５Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、好ましくは１０Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であり、より好ましくは１０Ｊ／ｇ以上９０Ｊ／ｇ以下である。

[0066] 本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物における結晶性ポリオレフィン（２）の含有量は、粘着力やタック性発現の観点から、５質量％以上９５質量％以下であり、好ましくは１０質量％以上９０質量％以下、より好ましくは１５質量％以上８０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以上７０質量

％以下、より更に好ましくは２５質量％以上５５質量％以下である。

[0067] 本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられる結晶性ポリオレフィン（２）は、特に限定されないが、好ましくは炭素数２～１２のオレフィンの重合体であり、より好ましくは炭素数３～１２のα－オレフィンの重合体であり、更に好ましくは１－ブテン単独重合体又はプロピレン単独重合体である。結晶性ポリオレフィン（２）は共重合体であってもよい。

[0068] 本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられる結晶性ポリオレフィン（２）は、下記（ｂ１）～（ｂ２）を満たすことが好ましく、下記（ｂ１）～（ｂ４）を満たすことがより好ましい。

（ｂ１）メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）が２０～６０モル％である。

（ｂ２）テトラリン中１３５℃にて測定した極限粘度［η］が０．０１～２．０デシリットル／ｇである。

（ｂ３）ラセミペンタッド分率（ｒｒｒｒ）と（１－ｍｍｍｍ）とが下記の関係を満たす。

［ｒｒｒｒ／（１－ｍｍｍｍ）］≦０．１

（ｂ４）昇温クロマトグラフィーにおける２５℃以下で溶出する成分量（Ｗ２５）が２０～１００質量％である。

[0069] （ｂ１）メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）

本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられる結晶性ポリオレフィン（２）が単独重合体である場合、そのメソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）は、本発明の粘接着剤組成物の糊残りが少なくなる観点から、好ましくは２０～６０モル％、より好ましくは４０～５８モル％、更に好ましくは４８～５６モル％である。メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）の測定方法は、上述したとおりである。

[0070] （ｂ２）極限粘度［η］

本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられる結晶性ポリオレフィン（２）の極限粘度［η］は、本発明の粘接着剤組成物の糊残りが少なくなる観点から、好ましくは０．０１～２．０デシリットル／ｇ、より好まし

くは０．１～１．０デシリットル／ｇ、更に好ましくは０．２～０．５デシリットル／ｇである。ここで、極限粘度は、ウベローデ型粘度管を用いてテトラリン中１３５℃にて測定される。

[0071] （ｂ３）ラセミペンタッド分率（ｒｒｒｒ）と（１－ｍｍｍｍ）との関係

本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられる結晶性ポリオレフィン（２）のラセミペンタッド分率（ｒｒｒｒ）と（１－ｍｍｍｍ）との関係は、糊残りの観点から、ｒｒｒｒ／（１－ｍｍｍｍ）が、好ましくは０．１以下、より好ましくは０．０６以下、更に好ましくは０．０４以下である。なお、ここでの（ｒｒｒｒ）及び（ｍｍｍｍ）は、モル％単位の数値ではなく、通常の比率として計算する。

[0072] （ｂ４）２５℃以下で溶出する成分量（Ｗ２５）

本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物に用いられる結晶性ポリオレフィン（２）は、の昇温クロマトグラフィーにおける２５℃以下で溶出する成分量（Ｗ２５）が２０～１００質量％であるものが好ましく、３０～１００質量％がより好ましく、５０～１００質量％が更に好ましく、６０～１００質量％が特に好ましい。Ｗ２５とは、昇温クロマトグラフィーにより測定して求めた溶出曲線におけるＴＲＥＦのカラム温度２５℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量（質量％）である。Ｗ２５は、ポリオレフィンが軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の低い成分が多くなったり、及び／又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。

[0073] （結晶性ポリオレフィン（２）の製造方法）

本発明に用いられるポリオレフィン（２）の製造方法としては、非晶質ポリオレフィン（１）の製造方法と同様に、メタロセン触媒を用いて、プロピレン又は１－ブテンを単独重合してプロピレン単独重合体又は１－ブテン単独重合体を製造する方法や、１－ブテンとプロピレン（さらに必要に応じて用いられる炭素数５～２０のα－オレフィン）とを共重合して１－ブテン－プロピレン共重合体を製造する方法が挙げられる。触媒を適宜選択すること

により得られるポリオレフィンの結晶性を制御することができ、結晶性ポリオレフィン（２）を得ることができる。

結晶性ポリオレフィン（２）の製造に使用できるメタロセン触媒としては、例えば特開２０００－２５６４１１号公報に記載されたものが挙げられる。

[0074] [（３）熱可塑性エラストマー]

本発明の第２の実施態様の粘接着剤組成物では、保持力向上の観点から、ガラス転移温度が５０℃以上１５０℃以下である熱可塑性エラストマー（３）が用いられる。熱可塑性エラストマー（３）のガラス転移温度は、好ましくは８０℃以上１５０℃以下である。

[0075] 熱可塑性エラストマーの具体例としては、エチレン－酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、クロロプレンゴム（ＣＲ）、ブチルゴム（ＩＩＲ）、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＭ，ＥＰＤＭ）、ポリイソブチレン、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレン共重合体（ＳＥＢＳ）、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体（ＮＢＲ）、スチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）、ポリビニルアルキルエーテル（例えば、ポリビニルイソブチルエーテル）等を挙げることができる。熱可塑性エラストマーは単独で又は二種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0076] 本発明の第２の実施態様の粘接着剤組成物における熱可塑性エラストマー（３）の含有量は、粘着力やタック性発現の観点から、５質量％以上９５質量％以下であり、好ましくは１０質量％以上９０質量％以下、より好ましくは１５質量％以上８０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以上７０質量％以下、より更に好ましくは２５質量％以上５５質量％以下である。

[0077] なお、本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物は、熱可塑性エラストマーを含有してもよい。本発明の第１の実施態様の粘接着剤組成物における熱可塑性エラストマーの含有量は、熱可塑性エラストマーは粘度が高いものが

多いため、塗工性の観点から、好ましくは０質量％以上５０質量％以下、より好ましくは０質量％以上４５質量％以下、更に好ましくは０質量％以上４０質量％以下である。

[0078] ［その他の成分］

（粘着性付与材）

本発明の粘接着剤組成物は、粘着性付与材を含有してもよい。

粘着性付与材としては、例えば、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂などからなる常温で固体、半固体あるいは液状のもの等を挙げることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明では、ブテン系重合体との相溶性を考慮して、水素添加物を用いることが好ましい。中でも、熱安定性に優れる石油樹脂の水素化物がより好ましい。

粘着性付与材の市販品としては、アイマーブＰ－１２５、Ｐ－１００、Ｐ－９０（以上、出光興産（株）製）、ユーメックス１００１（三洋化成工業（株）製）、ハイレッツＴ１１１５（三井化学（株）製）、クリアロンＫ１００（ヤスハラケミカル（株）製）、ＥＣＲ２２７、エスコレッツ２１０１（以上、トーネックス（株）製）、アルコンＰ１００（荒川化学（株）製）、Ｒｅｇａｌｒｅｚ　１０７８（ハーキュレス(Hercules)社製）等を挙げることができる（いずれも商品名）。

本発明の粘接着剤組成物における粘着性付与材の含有量は、粘着性向上と糊残りとのバランスの観点から、好ましくは０質量％以上５０質量％以下、より好ましくは５質量％以上５０質量％以下、更に好ましくは１０質量％以上３０質量％以下である。

[0079] （溶媒）

本発明の粘接着剤組成物は溶媒を含有していてもよい。その具体例としては、酢酸エチル、アセトン、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、ジエチレ

ングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルアセタート、エチルセルソルブ、エチルセルソルブアセタート、ブチルセルソルブ、ブチルセルソルブアセタート等や、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メトキシベンゼン、１，２－ジメトキシベンゼン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ペンタンなどの芳香族炭化水素類などの有機溶媒を挙げることができる。

[0080]（添加剤）

本発明の粘接着剤組成物は、添加剤を含有してもよい。

添加剤としては、従来公知の添加剤を本発明の効果を阻害しない範囲で配合することができ、例えば、発泡剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、合成油、ワックス、電気的性質改良剤、オイル（プロセスオイル）、粘度調製剤、着色防止剤、防曇剤、顔料、染料、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、塩素捕捉剤、酸化防止剤等が挙げられる。

[0081]［粘接着剤組成物の物性］

（２５℃における貯蔵弾性率）

本発明の粘接着剤組成物は、該組成物の固体粘弾性測定から得られる２５℃における貯蔵弾性率（Ｅ’）が１ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下である。弾性率が高いほど固い材料であることを示す。２５℃（室温付近）での貯蔵弾性率Ｅ’が低すぎると、保持力が不足するとともに糊残りが発生する一方、高すぎると粘着力やタックが不足する。ここで、２５℃は、粘着テープとして使用する際の温度であり、この温度において固すぎると接着しないので、本発明では貯蔵弾性率Ｅ’が２００ＭＰａ以下の柔らかい材料であることが求められる。一方、柔らかすぎると糊残りが出るので、本発明では貯蔵弾性率Ｅ’が１ＭＰａ以上の適度に柔らかい材料であることが求められる。

このような観点から、２５℃における貯蔵弾性率は、好ましくは３ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下、より好ましくは５ＭＰａ以上８０ＭＰａ以下である。

[0082] （５０℃における貯蔵弾性率）

本発明の粘接着剤組成物は、該組成物の固体粘弾性測定から得られる５０℃における貯蔵弾性率（Ｅ’）が１ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下である。５０℃（高温）での貯蔵弾性率Ｅ’が低すぎると、高温での保持力が不足するとともに糊残りが発生する一方、高すぎると粘着力やタックが不足する。ここで、５０℃は、粘着テープとして耐えるべき温度であり、この温度において適度に柔らかいことが求められる。

このような観点から、５０℃における貯蔵弾性率は、好ましくは１ＭＰａ以上８０ＭＰａ以下、より好ましくは３ＭＰａ以上６０ＭＰａ以下である。

[0083] 理想的には、２５℃における貯蔵弾性率と５０℃における貯蔵弾性率とが同程度で、どのような温度領域においても貯蔵弾性率が変動しないことが好ましい。

[0084] 本発明における固体粘弾性測定は、以下の方法で行う。

粘弾性測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、商品名：ＤＭＳ　６１００（ＥＸＳＴＡＲ６０００））を用いて、窒素雰囲気下で以下の条件で測定を行う。

（測定条件）

測定モード：引張モード

測定温度：－１５０℃～２３０℃のうち、２５℃及び５０℃の２点を観測する。

昇温速度：５℃／ｍｉｎ

測定周波数：１Ｈｚ

試料サイズ：長さ１０ｍｍ、幅４ｍｍ、厚さ１ｍｍ（プレス成形品）

[0085] （用途）

本発明の粘接着剤組成物は、粘着テープやプロテクトフィルムに好適に使用することができる。

[0086] ＜粘着テープ＞

本発明の粘着テープは、上記粘接着剤組成物を粘接着層に用いたものであ

り、粘接着剤組成物は、支持体上に直接塗布してもよく、または補助支持体上に塗着し、それから最終的な支持体上に転写してもよい。支持体の材料は特に限定されないが、例えば、織物、ニット、スクリム、不織布、ラミネート、ネット、フィルム、紙、ティシュー、発泡体、発泡フィルム等を使用することができる。フィルムとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、配向ポリエステル、硬質ＰＶＣおよび軟質ＰＶＣ、ポリオレフィン発泡体、ポリウレタン発泡体、ＥＰＤＭ、クロロプレン発泡体等が挙げられる。

支持体は、粘接着剤組成物と突き合わせる前に、下塗りによって化学的に、またはコロナなどの物理的前処理によって、準備することができる。支持体の背面には、抗接着性の物理的処理またはコーティングを施すことができる。

実施例

[0087] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

[0088] 合成例１

［錯体Ａ（（１，１’－エチレン）（２，２’－テトラメチルジシリレン）ビスインデニルジルコニウムジクロライド）の製造］

５００ミリリットル２口フラスコにマグネシウム（１２グラム，５００ミリモル）及びテトラヒドロフラン（３０ミリリットル）を投入し、１，２－ジブロモエタン（０．２ミリリットル）を滴下することでマグネシウムを活性化した。ここへテトラヒドロフラン（１５０ミリリットル）に溶解させた２－ブロモインデン（２０グラム，１０３ミリモル）を滴下し、室温で１時間撹拌した。その後、１，２－ジクロロテトラメチルジシラン（９．４ミリリットル，５．１ミリモル）を０℃で滴下した。反応混合物を室温で１時間撹拌した後、溶媒を留去し、残渣をヘキサン（１５０ミリリットル×２回）で抽出し、１，２－ジ（１Ｈ－インデン－２－イル）－１，１，２，２－テトラメチルジシランを白色固体として得た（１５．４グラム，４４．４ミリ

モル，収率８６％）。

これをジエチルエーテル（１００ミリリットル）に溶解し、０℃でｎ－ブチルリチウム（２．６モル／リットル，３８ミリリットル，９８ミリモル）を滴下し、室温で１時間撹拌したところ白色粉末が沈殿した。上澄みを除去し、固体をヘキサン（８０ミリリットル）で洗浄して、リチウム塩を白色粉末状固体として得た（１４．６グラム，３３．８ミリモル，７６％）。

これをテトラヒドロフラン（１２０ミリリットル）に溶解させ、－３０℃で１，２－ジブロモエタン（２．８８ミリリットル，３３．８ミリモル）を滴下した。反応混合物を室温で１時間撹拌した後、乾固し、残渣をヘキサン（１５０ミリリットル）で抽出することにより２架橋配位子を無色オイル状液体として得た（１４．２グラム，３７．９ミリモル）。

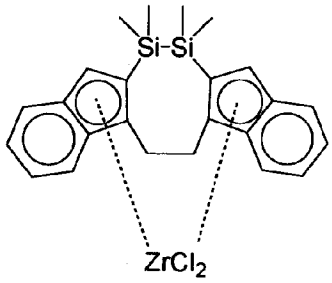
これをジエチルエーテル（１２０ミリリットル）に溶解させ、０℃でｎ－ブチルリチウム（２．６モル／リットル，３２ミリリットル，８４ミリモル）を滴下し、室温で１時間撹拌したところ白色粉末が沈殿した。上澄みを除去し、固体をヘキサン（７０ミリリットル）で洗浄することにより２架橋配位子のリチウム塩を白色粉末として得た（１４．０グラム，３１ミリモル，収率８１％）。

得られた２架橋配位子のリチウム塩（３．００グラム，６．５４ミリモル）のトルエン（３０ミリリットル）懸濁液に、－７８℃で四塩化ジルコニウム（１．５２グラム，６．５４ミリモル）のトルエン（３０ミリリットル）懸濁液をキャヌラーにより滴下した。反応混合物を室温で２時間撹拌した後、上澄み液を分離し、さらに残渣をトルエンで抽出した。

減圧下、上澄み液及び抽出液の溶媒を留去して乾固することにより黄色固体として下記式（１）に示す（１，１’－エチレン）（２，２’－テトラメチルジシリレン）ビスインデニルジルコニウムジクロライドを得た（２．５グラム，４．７ミリモル，収率７２％）。

[0089]

[化6]



（1）

[0090] ^{1}H－NMRの測定結果を以下に示す。

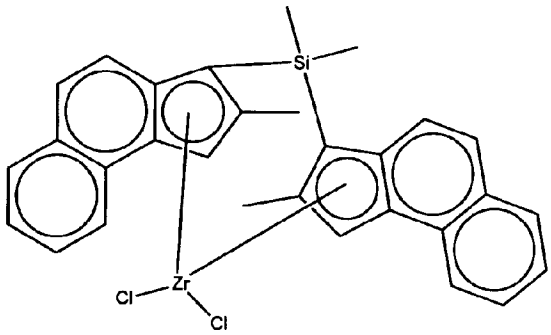
^{1}H－NMR（CDCl$_3$）：δ0．617（s，6H，－SiMe$_2$－），0．623（s，6H，－SiMe$_2$－），3．65－3．74，4．05－4．15（m，4H，CH$_2$CH$_2$），6．79（s，2H，CpH），7．0－7．5（m，8H，Aromatic－H）

[0091] 合成例2

［錯体B（ジメチルシリレンビス（2－メチルベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド）］

文献（Organometallics，1994，13，954）の記載に従って下記（ジメチルシリレンビス（2－メチルベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリド）を合成した。

[0092] [化7]



[0093] 合成例3

［錯体C（（1，2’－ジメチルシリレン）（2，1’－ジメチルシリレン

）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド）］

特許第４０５３９９３号公報の参考例１の記載に従って、（１，２’－ジメチルシリレン）（２，１’－ジメチルシリレン）－ビス（３－トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド）を合成した。

[0094] 合成例４

［錯体Ｄ（（１，２’－ジメチルシリレン）（２’，１－ジメチルシリレン）ビス（３－ネオペンチルインデニル）ジルコニウムジクロリド）］

シュレンク瓶に（１，２’－ジメチルシリレン）（２’，１－ジメチルシリレン）ビス（インデン）５．０ｇ（１４．５ｍｍｏｌ）とエーテル４０ｍＬを入れ、０℃でｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液，２．６９Ｍ）１２．０ｍＬを滴下した後、そのまま室温まで上げて８時間撹拌した。沈殿部をろ別し、ヘキサン３０ｍＬで洗浄、減圧乾燥してリチウム塩の白色固体を得た。これをＴＨＦ４０ｍＬに溶解し、１－ヨード－２，２－ジメチルプロパン４．９ｍＬ（３６．６ｍｍｏｌ）を滴下し、４時間加熱還流した。水２０ｍＬによる加水分解後、分液し有機層を乾燥、溶媒を留去することにより（１，２’－ジメチルシリレン）（２’，１－ジメチルシリレン）ビス（３－ネオペンチルインデン）を明橙色油状物として７．１ｇ（１４．７ｍｍｏｌ）得た。

次に、窒素気流下で、シュレンク瓶に（１，２’－ジメチルシリレン）（２’，１－ジメチルシリレン）ビス（３－ネオペンチルインデン）７．１ｇ（１４．７ｍｍｏｌ）とエーテル４０ｍＬを添加した。０℃に冷却し、ｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液，２．６９Ｍ）を１２．０ｍＬ（３２．３ｍｍｏｌ）加えた後、室温で２時間撹拌した。上澄みをろ別し、得られた固体をヘキサン４０ｍＬで洗浄、乾燥することによりリチウム塩を得た。

このリチウム塩にトルエン５０ｍＬを加え、－７８℃に冷却し、ここへ予め－７８℃に冷却しておいた四塩化ジルコニウム３．４ｇ（１４．７ｍｍｏｌ）のトルエン懸濁液を添加する。室温で８時間撹拌後、上澄み液をろ別し黄色沈殿物をジクロロメタン６５ｍＬで抽出、ろ過後溶媒留去することによ

り（１，２’－ジメチルシリレン）（２’，１－ジメチルシリレン）ビス（３－ネオペンチルインデニル）ジルコニウムジクロリドを０．７ｇ（１．１ｍｍｏｌ）得た。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．９９（６Ｈ，ＳｉＭｅ$_2$），１．０６（６Ｈ，ＳｉＭｅ$_2$），０．８５（１８Ｈ，Ｃ（ＣＨ$_3$）$_3$），２．５０，３．０２（４Ｈ，ＣＨ$_2$），７．１－７．５（８Ｈ，Ａｒｏｍａｔｉｃ－Ｈ）

[0095] 合成例５

［錯体Ｅ（（１，２’－Ｐｈ$_2$Ｓｉ）（２’，１－Ｐｈ$_2$Ｓｉ）ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド）］

文献（ＳＹＮＴＨＥＳＩＳ，２００６，９，１４０８）に記載の方法に基づき、ビス（２－インデニル）ジフェニルシランを合成した。

ビス（２－インデニル）ジフェニルシラン７．６４ｇ（１８．５ｍｍｏｌ）にエーテル１００ｍＬを加え０℃に冷却し、ここへｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液，２．６９Ｍ）を１３．８ｍＬ滴下した。室温で４時間撹拌した後白色沈殿をろ別し乾燥した。この白色固体をＴＨＦ７０ｍＬに溶解させ、氷浴で冷却した。ここへジフェニルジクロロシラン３．６ｍＬ（１７．３ｍｍｏｌ）を、シリンジを用いて滴下した。反応混合物を室温に戻し、反応容器にジムロート冷却管を取り付け、７時間加熱還流を行なう。室温に戻し、生成した白色沈殿をろ別後、乾燥することにより（１，２’－Ｐｈ$_2$Ｓｉ）－（２’，１－Ｐｈ$_2$Ｓｉ）ビス（インデン）３．２６ｇ（５．５ｍｍｏｌ）を得た。

ここへ、エーテル２０ｍＬ，ＴＨＦ２０ｍＬを加え－７８℃に冷却した。ｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液，２．６９Ｍ）４．１ｍＬを滴下後室温で２時間撹拌した。生成した白色固体をろ別し、減圧乾燥した。この白色固体にトルエン２５ｍＬを添加し－７８℃に冷却し、ここへ、別に－７８℃に冷却した四塩化ジルコニウム１．３ｇ（５．５ｍｍｏｌ）のトルエン１５ｍＬ懸濁液を添加した。室温で８時間撹拌後上澄み液をろ別し、黄色沈殿をジクロロメタン３０ｍＬで抽出した。抽出液を濃縮することにより黄色固体として（

１，２’－Ph_2Si）（２’，１－Ph_2Si）ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドを得た。

^1H ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ６．７４－７．８２（３０Ｈ，Ａｒｏｍａｔｉｃ－Ｈ）

[0096] 製造例１

（非晶質１－ブテン単独重合体の製造）

加熱乾燥した１リットルオートクレーブに、ヘプタン（２００ｍＬ）、トリイソブチルアルミニウム（２Ｍ、０．２ｍＬ、０．４ｍｍｏｌ）、ブテン－１（２００ｍＬ）、錯体Ａのヘプタンスラリー（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．２０ｍＬ、２．０μｍｏｌ）、東ソーファインケム社製ＭＡＯ（２０００μｍｏｌ）を加え、さらに水素０．１ＭＰａ導入した。撹絆しながら温度を７０℃にした後、３０分間重合した。重合反応終了後、５ｍＬのエタノールで重合を停止し、反応物を減圧下、乾燥することにより、非晶質１－ブテン単独重合体８２ｇを得た（重合体ａ）。

[0097] [^{13}C－ＮＭＲ測定]

上記重合体ａについて、下記の装置及び条件にて^{13}C－ＮＭＲスペクトルの測定を行い、メソペンタッド分率（ｍｍｍｍ）、メソダイアッド分率（ｍ）、１，３－結合分率、１，４－結合分率及び２，１－結合分率を求めた。結果を表１に示す。

装置：日本電子（株）製ＪＮＭ－ＥＸ４００型^{13}C－ＮＭＲ装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：２３０ｍｇ／ミリリットル

溶媒：１，２，４－トリクロロベンゼンと重ベンゼンの９０：１０（容量比）混合溶媒

温度：１３０℃

パルス幅：４５°

パルス繰り返し時間：４秒

積算：１００００回

[0098] １－ブテン－プロピレン共重合体における、各構造単位は、上述の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果より、下記のように算出した。

［ダイアッド連鎖強度］

ａ（プロピレン－プロピレン連鎖）：４８．０～４６．２ｐｐｍの積分値

ｂ（プロピレン－ブテン連鎖）：４４．４～４３．０ｐｐｍの積分値

ｃ（ブテン－ブテン連鎖）：４０．８～３９．８ｐｐｍの積分値

［ダイアッド連鎖分率（モル％）］

ｄ（プロピレン－プロピレン連鎖分率）＝ａ／（ａ＋ｂ＋ｃ）×１００（モル％）

ｅ（プロピレン－ブテン連鎖分率）＝ｂ／（ａ＋ｂ＋ｃ）×１００（モル％）

ｆ（ブテン－ブテン連鎖分率）＝ｃ／（ａ＋ｂ＋ｃ）×１００（モル％）

［共重合比（モル％）］

プロピレン単位共重合比＝ｄ＋ｅ／２

１－ブテン単位共重合比＝ｆ＋ｅ／２

[0099] また、上記^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果から、下記式にてメソダイアッド分率（ｍ）を算出した。

メソダイアッド分率（ｍ）＝（４０．４～３９．９ｐｐｍの積分値）／（４０．４－３９．９ｐｐｍの積分値＋４０．７～４０．４ｐｐｍの積分値）

[0100] さらに、上記の^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルの測定結果から、下記式にて１，３－結合分率、１，４－結合分率及び２，１－結合分率を算出した。

＜プロピレン系重合体の場合＞

１，３－結合分率＝（Ｄ／２）／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）×１００（モル％）

２，１－結合分率＝［（Ａ＋Ｂ）／２］／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）×１００（モル％）

Ａ：１５～１５．５ｐｐｍの積分値

Ｂ：１７～１８ｐｐｍの積分値

Ｃ：１９．５～２２．５ｐｐｍの積分値

Ｄ：２７．６～２７．８ｐｐｍの積分値

＜１－ブテン系重合体の場合＞

１，４－結合分率＝Ｅ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ＋Ｅ）×１００（モル％）

２，１－結合分率＝｛（Ａ＋Ｂ＋Ｄ）／３｝／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）×１００（モル％）

Ａ：２９．０～２８．２ｐｐｍの積分値

Ｂ：３５．４～３４．６ｐｐｍの積分値

Ｃ：３８．３～３６．５ｐｐｍの積分値

Ｄ：４３．６～４２．８ｐｐｍの積分値

Ｅ：３１．１ｐｐｍの積分値

[0101] ［ＤＳＣ測定］

上記重合体ａについて、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、商品名：ＤＳＣ－７）を用い、試料１０ｍｇを窒素雰囲気下にて－１０℃で５分間保持した後、１０℃／分で昇温させることにより得られた融解吸熱量をΔＨ（Ｊ／ｇ）として求めた。また、このとき得られる融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点Ｔｍ（℃）として求めた。結果を表１に示す。

[0102] ［ＧＰＣ測定］

上記重合体ａについて、ゲルパーミエイションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）法により、重量平均分子量（Ｍｗ）および分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）を求めた。測定には、下記の装置及び条件を使用し、ポリスチレン換算の重量平均分子量を得た。結果を表１に示す。

＜ＧＰＣ測定装置＞

カラム　　：ＴＯＳＯ　ＧＭＨＨＲ－Ｈ（Ｓ）ＨＴ

検出器　　：液体クロマトグラム用ＲＩ検出器　ＷＡＴＥＲＳ　１５０Ｃ

＜測定条件＞

溶媒　　：１，２，４－トリクロロベンゼン

測定温度　　：１４５℃

流速　　：１．０ｍｌ／分

試料濃度　　：２．２ｍｇ／ｍｌ

注入量　　：１６０μｌ

検量線　　：Ｕｎｉｖｅｒｓａｌ　Ｃａｌｉｂｒａｔｉｏｎ

解析プログラム：ＨＴ－ＧＰＣ（Ｖｅｒ．１．０）

[0103] ［極限粘度（η）］

上記重合体ａについて、粘度計（（株）離合社製、商品名：「ＶＭＲ－０５３Ｕ－ＰＣ・Ｆ０１」）、ウベローデ型粘度管（測時球容積：２～３ｍｌ、毛細管直径：０．４４～０．４８ｍｍ）、溶媒としてテトラリンを用いて、０．０２～０．１６ｇ／ｄＬの溶液を１３５℃にて測定した。結果を表１に示す。

[0104] 製造例２

（結晶性１－ブテン単独重合体の製造）

製造例１において、錯体Ａに代えて錯体Ｂ（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．３０ｍＬ、０．６μｍｏｌ）を用い、東ソーファインケム社製ＭＡＯ（２０００μｍｏｌ）に代えてＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのヘプタンスラリー１．８μｍｏｌ（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．１８ｍＬ）を用いたこと以外は製造例１と同様にして、結晶性１－ブテン単独重合体６８ｇを得た（重合体ｂ）。重合体ｂの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0105] 製造例３

（結晶性１－ブテン単独重合体の製造）

製造例１において、錯体Ａに代えて錯体Ｃ（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．０４ｍＬ、０．４μｍｏｌ）を用い、東ソーファインケム社製ＭＡＯ（２０００μｍｏｌ）に代えてＮ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのヘプタンスラリー（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．１２ｍＬ、１．２μｍｏｌ）を用い、重合温度を５２℃にしたこと以外は製

造例１と同様にして、結晶性１－ブテン単独重合体８３ｇを得た（重合体ｃ）。重合体ｃの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0106] 製造例４

（非晶質１－ブテン－プロピレン共重合体の製造）

加熱乾燥した１リットルオートクレーブに、ヘプタン（３００ｍＬ）、トリイソブチルアルミニム（２Ｍ、０．２ｍＬ、０．４ｍｍｏｌ）、ブテン－１（６０ｍＬ）、錯体Ｃのヘプタンスラリー（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．０２ｍＬ、０．２μｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートのヘプタンスラリー（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．０６ｍＬ、０．６μｍｏｌ）を加え、さらに水素０．０５ＭＰａ導入した。撹絆しながら温度を６０℃にすると同時にプロピレンを導入することにより、全圧を０．８ＭＰａとした。その後、２０分間重合した後、５ｍＬのエタノールで重合を停止し、反応物を減圧下、乾燥することにより、非晶質１－ブテン－プロピレン共重合体５７ｇを得た（重合体ｄ）。重合体ｄの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0107] 製造例５

加熱乾燥した１リットルオートクレーブに、ヘプタン（４００ｍＬ）、トリイソブチルアルミニウム（０．５ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート（０．８μｍｏｌ）、錯体Ｄ（０．２μｍｏｌ）を加え、更に、水素０．０５ＭＰａを導入し、プロピレン導入して全圧を０．８ＭＰａとして、７０℃で３０分間重合した。重合反応終了後、反応物を減圧下で乾燥させることにより、結晶性プロピレン単独重合体９０ｇを得た（重合体ｅ）。重合体ｅの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0108] 製造例６

（非晶質プロピレン単独重合体の製造）

加熱乾燥した１リットルオートクレーブに、ヘプタン（４００ｍＬ）、ト

リイソブチルアルミニウム（２Ｍ、０．２ｍＬ、０．４ｍｍｏｌ）、錯体Ａ（１０μｍｏｌ／ｍＬ、０．２０ｍＬ、２．０μｍｏｌ）、東ソーファインケム社製ＭＡＯ（２０００μｍｏｌ）を加え、更に水素０．１ＭＰａ導入した。撹拌しながらプロピレンを張り込み、全圧０．７ＭＰａまで昇圧し、温度５０℃で６０分重合した。重合反応終了後、プロピレン、水素を脱圧し、重合液を加熱、減圧下にて乾燥することにより、非晶質プロピレン単独重合体１０５ｇを得た（重合体ｆ）。重合体ｆの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0109] 製造例７

（１）固体触媒成分の調製

内容積０．５リットルの撹拌機付三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタン２０ミリリットル、ジエトキシマグネシウム４ｇ、及びフタル酸ジブチル１．６ｇを加え、系内を９０℃に保ち、撹拌下、四塩化チタン４ミリリットルを滴下した。さらに、四塩化チタン１１１ミリリットルを滴下投入して１１０℃に昇温した。得られた固相部に四塩化チタン１５ミリリットルを加え、１１０℃でさらに２時間反応させた。反応終了後、生成物を精製ヘプタン１００ミリリットルで数回洗浄して固体触媒成分を得た。

（２）予備重合触媒成分の調製

内容積０．５リットルの撹拌機付三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタン３００ミリリットル、及び上記（１）で調製した固体触媒成分１０ｇを加えた。系内を１５℃にした後、トリエチルアルミニウム４．２ミリモル、及びシクロヘキシルメチルジメトキシシラン（ＣＨＭＤＳ）１．１ミリモルを加え、撹拌しながらプロピレンを導入した。２時間後、撹拌を停止し、結果的に固体触媒成分１ｇ当たり２ｇのプロピレンが重合した予備重合触媒成分を得た。

（３）プロピレン重合体の合成

内容積１０リットルの撹拌機付ステンレス製オートクレーブを十分乾燥し

、窒素置換した後、プロピレン２ｋｇ、トリエチルアルミニウム６ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン（ＤＣＰＤＳ）３．０ミリモルを加え、６５℃に昇温した。次いで、上記（２）で調製した予備重合触媒成分０．１２ｇを投入し、７０℃で３時間重合した。その結果、結晶性プロピレン単独重合体パウダー９６０ｇを得た（重合体ｇ）。重合体ｇの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0110] 製造例８

製造例５において、重合温度を６５℃に変更したこと以外は製造例５と同様にして、結晶性プロピレン単独重合体８５ｇを得た（重合体ｈ）。重合体ｈの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0111] 製造例９

製造例５において、錯体Ｄに代えて錯体Ｅを用いたこと以外は製造例５と同様にして、結晶性プロピレン単独重合体８４ｇを得た（重合体ｉ）。重合体ｉの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0112] 製造例１０

製造例９において、重合温度を６５℃に変更したこと以外は製造例９と同様にして、結晶性プロピレン単独重合体８０ｇを得た（重合体ｊ）。重合体ｊの物性について、製造例１と同様にして測定した。結果を表１に示す。

[0113]

[表1]

表1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
	重合体a	重合体b	重合体c	重合体d	重合体e	重合体f	重合体g	重合体h	重合体i	重合体j
	非晶質PB	結晶性PB	結晶性PB	非晶質PB-PP共重合体	結晶性PP	非晶質PP	結晶性PP	結晶性PP	結晶性PP	結晶性PP
[mmmm](mol%)	5.8	90.4	69.0	—	51.0	6.1	98.5	52.0	55	57.0
COBB[m](mol%)	--	—	--	72.9	-	-	—	--	—	--
1,3-結合分率及び1,4-結合分率(mol%)	0.1未満	0.3	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
2,1-結合分率(mol%)	0.1未満	0.4	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満	0.1未満
Tm(°C)	観察されず	109.6	68.0	観察されず	89.0	観察されず	161	89.0	95	97
ΔH(J/g)	観察されず	70.5	35.7	観察されず	30.0	観察されず	95	30	41	44.0
極限粘度[η](dl/g)	0.26	0.33	0.89	0.89	0.40	0.58	1.20	0.52	0.21	0.27
Mw	34500	54200	147900	131100	41,300	62000	132,500	55,100	21,500	28,500
Mw/Mn	2.0	2.0	1.9	1.9	1.9	2.5	2.7	1.9	1.9	1.9
プロピレン含量(mol%)	0	0	0	19	100	100	100	100	100	100

[0114] 実施例1

(粘接着剤組成物及び粘着テープの作製)

製造例１で製造した重合体ａ　７．０ｇ及び製造例５で製造した重合体ｅ３．０ｇを、５０ｍＬのサンプル瓶に入れ、１８０℃で３０分加熱して溶融させた後、金属スプーンで十分に混合・撹拌し、粘接着剤組成物を作製した。

得られた粘着組成物を基材用ＰＥＴフィルム（東レ（株）製、商品名：ルミラーＳ１０、厚み５０μｍ）と離型用ＰＥＴフィルムとで挟み、１１０℃に加熱されたホットロールコーターにて、粘着層厚みが３０μｍ程度になるように、塗布した後、離型用ＰＥＴフィルムを剥がし、室温で一日状態安定させ、粘着テープの試験片を得た。

[0115] ［固体粘弾性の測定］

粘弾性測定装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、商品名：ＤＭＳ　６１００（ＥＸＳＴＡＲ６０００））を用いて、窒素雰囲気下で以下の条件で測定を行った。

＜測定条件＞

測定モード：引張モード

測定温度：－１５０℃～２３０℃のうち、２５℃及び５０℃の２点を観測した。

昇温速度：５℃／ｍｉｎ

測定周波数：１Ｈｚ

試料サイズ：長さ１０ｍｍ、幅４ｍｍ、厚さ１ｍｍ（プレス成形品）

[0116] ［粘着力及び糊残りの評価］

粘着力の評価はＪＩＳ　Ｚ　０２３７に準拠して行った。粘着層が形成されている粘着テープを、被着体用のＰＥＴフィルム（東レ（株）製、商品名：ルミラーＳ１０、厚み５０μｍ）に貼り合わせ、幅２５ｍｍ、長さ２００ｍｍのサイズに切削した後、張り合わせ部を２．０ｋｇ／２５ｍｍの力で２回ゴムローラーにて力を加え、粘着させた。測定温度０℃及び２３℃において、引張試験機（（株）島津製作所製、商品名：オートグラフＡＧ－Ｉ）を用いて、初期長L_0を１２０ｍｍに設定し、速度３００ｍｍ／ｍｉｎで引張り

、Ｔ字剥離試験を行った。剥離試験の際の、平均的な荷重を５点取り、その平均を粘着力とした。また、剥離試験の際、スリップスティックやジッピングが起きた場合は、応力値のバラつきが大きくなるため、最大値及び最小値のそれぞれ４番目の数値の平均値を粘着力とした。結果を表２に示す。

また、粘着力評価後の被着体への糊残りの有無を目視観察した。結果を表２に示す。

[0117] ［保持力の測定］

保持力の測定はＪＩＳ　Ｚ　０２３７に準拠して行った。粘着層が形成されている粘着テープを、接着面積が２５ｍｍ×２５ｍｍになるように、被着体用のＰＥＴフィルム（東レ（株）製、商品名：ルミラーＳ１０、厚み５０μｍ）に貼り合わせ、張り合わせ部を２．０ｋｇ／２５ｍｍの力で２回ゴムローラーにて力を加え、粘着させた。得られた試験片を、温度５０℃、湿度３０％の環境下で、１ｋｇの重りをかけ、重りが被着体から落下する時間を測定した。結果を表２に示す。

[0118] 実施例２

実施例１において、重合体ｅの代わりに製造例３で製造した重合体ｃを用いたこと以外は実施例１と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0119] 実施例３

実施例１において、重合体ｅの代わりに製造例２で製造した重合体ｂを用いたこと以外は実施例１と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0120] 実施例４

製造例１で製造した重合体ａ　６．０ｇ、製造例２で製造した重合体ｂ２．０ｇ及び粘着性付与材（出光興産（株）製、商品名：アイマーブＰ－１００）２．０ｇを、５０ｍＬのサンプル瓶に入れ、１８０℃で３０分加熱して溶融させた後、金属スプーンで十分に混合・撹拌し、粘接着剤組成物を作製した。試験片の評価結果を表２に示す。

得られた粘着組成物を用いたこと以外は実施例１と同様にして、粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0121] 実施例５

実施例１において、重合体ａの代わりに製造例４で製造した重合体ｄを用いたこと以外は実施例１と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0122] 実施例６

製造例１で製造した重合体ａ　１．５ｇ、製造例５で製造した重合体ｅ７．０ｇ及びプロセスオイル（出光興産（株）製、商品名：ダイアナプロセスオイルＰＷ－９０）１．５ｇを、５０ｍＬのサンプル瓶に入れ、１８０℃で３０分加熱して溶融させた後、金属スプーンで十分に混合・撹拌し、粘接着剤組成物を作製した。試験片の評価結果を表２に示す。

得られた粘着組成物を用いたこと以外は実施例１と同様にして、粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0123] 実施例７

実施例５において、重合体ｄの代わりに製造例６で製造した重合体ｆを用いたこと以外は実施例５と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0124] 実施例８

実施例７において、重合体ｅの代わりに製造例８で製造した重合体ｈを用いたこと以外は実施例７と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0125] 実施例９

実施例７において、重合体ｅの代わりに製造例９で製造した重合体ｉを用いたこと以外は実施例７と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0126] 実施例１０

実施例７において、重合体ｅの代わりに製造例１０で製造した重合体ｊを

用いたこと以外は実施例７と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0127] 比較例１

実施例１において、重合体ａの配合量を１０．０ｇとし、重合体ｅを用いなかったこと以外は実施例１と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0128] 比較例２

実施例１において、重合体ｅの代わりに粘着性付与材（出光興産（株）製、商品名：アイマーブＰ－１００）を用いたこと以外は実施例１と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0129] 比較例３

比較例１において、重合体ａの代わりに製造例６で製造した重合体ｆを用いたこと以外は比較例１と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0130] 比較例４

実施例７において、重合体ｅの代わりに製造例７で製造した重合体ｇを用いたこと以外は実施例７と同様にして、粘接着剤組成物及び粘着テープ試験片を得た。試験片の評価結果を表２に示す。

[0131]

［表2］

表2

			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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体a 非晶質PB	質量部		70	70	70	60	—	15	—	—	—	—	100	70	—	—
重合体b 結晶性PB	質量部		—	—	30	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体c 結晶性PB	質量部		—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体d 非晶質PB-PP共重合体	質量部		—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
重合体e 結晶性PP	質量部		30	—	—	—	30	70	30	—	—	—	—	—	—	—
重合体f 非晶質PP	質量部		—	—	—	—	—	—	70	70	70	70	—	—	100	70
重合体g 結晶性PP	質量部		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
重合体h 結晶性PP	質量部		—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
重合体i 結晶性PP	質量部		—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
重合体j 結晶性PP	質量部		—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
粘着性付与材 アイマーブP-100	質量部		—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
プロセスオイル ダイアナプロセスオイルPW90	質量部		—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—
固体粘弾性 E'(25℃)	MPa		10	28	76	58	15	180	15	17	40	44	1未満	1未満	1未満	380
固体粘弾性 E'(50℃)	MPa		3	15	51	27	10	95	6	7	22	24	1未満	1未満	1未満	180
粘着力@23℃ (被着体PET)	N/cm	3.65	2.02	2.17	2.67	3.50	1.00	3.01	2.83	2.02	1.78	7.57	8.80	3.58	塗工不能	
糊残り@23℃	—	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り		
粘着力@0℃ (被着体PET)	N/cm	3.02	1.72	1.84	2.13	2.97	0.80	1.50	1.42	1.01	0.89	4.54	5.28	1.87		
糊残り@0℃	—	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り		
保持力 (被着体PET、1kg、50℃)	min	210	190	300	430	240	1400<	280	310	450	480	3	3	4		

［0132］ 非晶質ポリオレフィンのみを粘接着剤に用いた比較例１及び３、並びに非晶質ポリオレフィンと粘着性付与材とからなる組成物を粘接着剤に用いた比較例２では、２５℃及び５０℃における貯蔵弾性率が低く、保持力が低く、また、糊残りが発生した。

また、融点が１６０℃を超える結晶性ポリプロピレン（重合体ｇ）を用い

た比較例４では、塗工性が大きく損なわれ、１１０℃に加熱されたホットロールコーターでは塗工できなかった。なお、ホットロールコーターの温度を２００℃程度まで上げれば、塗工することはできるが、基材に用いるＰＥＴフィルムやＯＰＰフィルムも変形したり、溶けたりしてしまう。また、トルエン等の溶剤に粘着剤を溶解させて塗工する方法もあるが、前記結晶性ポリプロピレンは溶剤溶解性も悪く、当方法でも塗工性は悪い。

これに対し、特定の非晶質ポリオレフィンと特定の結晶性ポリオレフィンとを含む組成物を粘接着剤に用いた実施例１～１０では、粘着力と保持力、糊残りのバランスに優れた粘着基材を提供することができた。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明の粘接着剤組成物は、粘着テープの分野等に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] （１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融点が観測されないか又は融点が２０℃未満であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ未満であるポリオレフィン５～９５質量％と、

（２）融点が２０℃以上１６０℃以下であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ以上１００Ｊ／ｇ以下であるポリオレフィン９５～５質量％と

を含む粘接着剤組成物であって、

該組成物の固体粘弾性測定から得られる２５℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下であり、５０℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下である、粘接着剤組成物。

[請求項2] （１）示差走査型熱量計（ＤＳＣ）による融点が観測されないか又は融点が２０℃未満であり、かつ、ΔＨが５Ｊ／ｇ未満であるポリオレフィン５～９５質量％と、

（３）ガラス転移温度が５０℃以上１５０℃以下である熱可塑性エラストマー９５～５質量％と

を含む粘接着剤組成物であって、

該組成物の固体粘弾性測定から得られる２５℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下であり、５０℃における貯蔵弾性率が１ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下である、粘接着剤組成物。

[請求項3] 前記ポリオレフィン（１）が、炭素数２～１２のオレフィンの重合体である、請求項１又は２に記載の粘接着剤組成物。

[請求項4] 前記ポリオレフィン（１）が、炭素数３～１２のα－オレフィンの重合体である、請求項１～３のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

[請求項5] 前記ポリオレフィン（１）が、１－ブテン単独重合体、プロピレン単独重合体及び１－ブテン－プロピレン共重合体からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～４のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

[請求項6] 前記ポリオレフィン（１）が、ＧＰＣ法により測定した重量平均分

子量（Ｍｗ）が５，０００～１，０００，０００である、請求項１～５のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

［請求項7］ 粘着性付与材を更に含む、請求項１～６のいずれかに記載の粘接着剤組成物。

［請求項8］ 請求項１～７のいずれかに記載の粘接着剤組成物を粘接着層に用いた粘着テープ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J123/00(2006.01)i, *C09J7/02*(2006.01)i, *C09J123/10*(2006.01)i, *C09J123/22*(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)
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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	JP 2006-63123 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims; paragraphs [0007] to [0013], [0022] to [0023], [0028], [0045] to [0053] (Family: none)	1,3-8
X	JP 2003-226853 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 August 2003 (15.08.2003), claims; paragraphs [0008], [0021], [0080] (Family: none)	1,3-8

☒ 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	Date of mailing of the international search report
27 January, 2014 (27.01.14)	04 February, 2014 (04.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079638

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-524919 A (Tesa SE), 08 September 2011 (08.09.2011), claims & US 2011/0076905 A1 & EP 2288657 A1 & WO 2009/147098 A1 & DE 102008026672 A & DE 112009001170 A & CN 102056981 A & KR 10-2011-0025748 A & MX 2010012898 A	1,3-8
A	WO 2010/064583 A1 (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims; paragraphs [0027], [0045] & US 2011/0236676 A1 & TW 201026502 A & KR 10-2011-0091572 A & JP 2010-126711 A & CN 102227481 A	1,3-8
P,X	JP 2013-163755 A (Nitto Denko Corp.), 22 August 2013 (22.08.2013), claims; paragraphs [0052] to [0059], [0065] (Family: none)	1,3-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079638

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 2
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See extra sheet.

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

The pressure-sensitive adhesive composition of the invention in claim 2 includes "(3) a thermoplastic elastomer having a glass transition temperature of 50-150°C".

With respect to the thermoplastic elastomer, paragraph [0075] of the description shows the following as examples thereof: ethylene-vinyl acetate copolymers, acrylic rubbers, natural rubber (NR), isoprene rubber (IR), styrene-butadiene rubbers (SBR), styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS), etc.

Generally, however, elastomers such as rubbers and SBS have rubbery elasticity at around room temperature, and the glass transition temperatures thereof are clearly far below 50°C (the glass transition temperature of isoprene rubber, which is natural rubber, is about -70°C, as is well known, and WO 2010/064583 A1 ((Idemitsu Unitech Co., Ltd.), paragraphs [0027], [0045]) discloses that even styrene-based thermoplastic elastomers have a glass transition temperature of 20°C or lower).

In view of this, the "(3) thermoplastic elastomer having a glass transition temperature of 50-150°C" does not meet common technical knowledge and is not considered to be a thermoplastic elastomer that is in common use and is available.

Further, even if referring to the statements in the description, there is no specific statement other than that in the above-said [0075].

The embodiments are only the examples which are relevant to the specific example of the invention in claim 1, any example, which is relevant to the specific example of the invention in claim 2 cannot be seen.

Therefore, the thermoplastic elastomer (3) has a considerable technical contradiction, and the invention in claim 2 is not considered to be supported by the statement of the description to such a degree that a meaningful international search can be made.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７９６３８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J123/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J123/10(2006.01)i, C09J123/22(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１４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
X	JP 2006-63123 A (住友化学株式会社) 2006.03.09, 特許請求の範囲、【0007】-【0013】【0022】-【0023】【0028】【0045】-【0053】 (ファミリーなし)	1,3-8
X	JP 2003-226853 A (住友化学工業株式会社) 2003.08.15, 特許請求の範囲、【0008】【0021】【0080】 (ファミリーなし)	1,3-8

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．０１．２０１４	０４．０２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｚ　９１５８
澤村　茂実
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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
A	JP 2011-524919 A（テーザ・ソシエタス・ヨーロピア）2011.09.08, 特許請求の範囲 &US 2011/0076905 A1　&EP 2288657 A1　&WO 2009/147098 A1 &DE 102008026672 A　&DE 112009001170 A　&CN 102056981 A &KR 10-2011-0025748 A　&MX 2010012898 A	1,3-8
A	WO 2010/064583 A1（出光ユニテック株式会社）2010.06.10, 請求の範囲、[0027][0045] &US 2011/0236676 A1　&TW 201026502 A　&KR 10-2011-0091572 A &JP 2010-126711 A　&CN 102227481 A	1,3-8
P,X	JP 2013-163755 A（日東電工株式会社）2013.08.22, 特許請求の範囲、【0052】-【0059】【0065】 （ファミリーなし）	1,3-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７９６３８

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☑ 請求項 2 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
特別ページ参照。

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項２に係る発明の粘接着剤組成物は、「（３）ガラス転移温度が５０℃以上１５０℃以下である熱可塑性エラストマー」を含む。そして熱可塑性エラストマーについては明細書[0075]に具体例としてエチレン－酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、天然ゴム（ＮＲ）、イソプレンゴム（ＩＲ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、またスチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）等が例示されている。しかし、通常ゴムやＳＢＳなどのエラストマーは室温付近ではゴム弾性を有していて、ガラス転移温度は明らかに５０℃を大幅に下回るものである（周知のように天然ゴムであるイソプレンゴムのガラス転移温度は約－７０℃、またWO 2010/064583 A1（出光ユニテック株式会社）[0027][0045]にはスチレン系熱可塑性エラストマーでも２０℃以下であることが開示されている。）。

そうすると、上記「（３）ガラス転移温度が５０℃以上１５０℃以下である熱可塑性エラストマー」については、技術常識に適合せず、また通常使用されていて入手可能なものとはいえない。さらに明細書の記載を見ても、上記[0075]以外には他に具体的に説明する記載は無い。実施例も請求項１に係る発明の具体例に該当する例のみであり、請求項２に係る発明の具体例に該当するものは認められない。

したがって、請求項２に係る発明は上記（３）の熱可塑性エラストマーは、技術的に著しい矛盾を有するものであり、有意義な国際調査をすることができる程度まで明細書の記載により裏付けられているものではない。