

(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
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/018320 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/62 (2006.01) *C09J 123/26* (2006.01)
C08F 8/46 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/071446
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 21 日(21.07.2016)
- (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 2015-146758 2015 年 7 月 24 日(24.07.2015) JP
特願 2015-178827 2015 年 9 月 10 日(10.09.2015) 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: 金丸 正実 (KANAMARU, Masami); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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: POLYURETHANE RESIN

(54) 発明の名称: ポリウレタン樹脂

(57) Abstract: Provided is a polyurethane resin comprising a modified olefin polymer that satisfies (1) through (3) below. (1) The limiting viscosity $[\eta]$ as measured in tetralin solvent at 135°C is 0.01 to 2.5 dL/g. (2) The melting point (Tm-D) is either not observed or 0 to 100°C when defined as the peak top of a peak observed on the maximum-temperature side of the melting endothermic curve obtained by maintaining a sample for five minutes at -10°C under a nitrogen atmosphere and then raising the temperature by 10°C/minute using a differential scanning calorimeter (DSC). (3) The semi-crystallization time as measured using a differential scanning calorimeter (DSC) is three minutes or longer, or a crystallization peak as measured by a differential scanning calorimeter (DSC) is not observed.

(57) 要約: 下記 (1) ~ (3) を満たす変性オレフィン系重合体を含むポリウレタン樹脂。(1) テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ~ 2.5 dL/g である。(2) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で 5 分間保持した後、10°C/分で昇温させることにより得られた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として定義される融点 (Tm-D) が観測されないかあるいは 0 ~ 100°C である。(3) 示差走査型熱量計 (DSC) で測定される半結晶化時間が 3 分以上、または示差走査型熱量計 (DSC) で測定される結晶化ピークが観測されない。



WO 2017/018320 A1

明 細 書

発明の名称：ポリウレタン樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタン樹脂に関し、詳しくは、変性オレフィン系重合体を含むポリウレタン樹脂であって、主として接着剤に好適に使用できるポリウレタン樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリオレフィン樹脂は軽量安価であることから、様々な用途に用いられており、特に自動車の軽量化には有用で、近年、同用途への使用量は増加している。しかしながら、ポリオレフィンには表面エネルギーが小さいため、接着剤による接着性が低い難接着性樹脂であることから、従来より、ポリオレフィンへの接着性の改良検討が種々行われている。

例えば、ウレタンプレポリマーにメタロセンポリオレフィンを混合した反応性ホットメルト接着剤は、従来のアモルファスポリオレフィンを加えたものに比し、ポリオレフィン樹脂に対し接着初期から高い接着力を示し、硬化後の接着力にも優れる（特許文献1）。特定のポリエーテルポリオールとポリイソシアネートを反応させたポリウレタン樹脂を水に分散させた水系ポリウレタンエマルジョンは、金属や（表面処理）ポリオレフィンへの接着性、密着性、耐久性の良好な水系接着剤・塗料となる（特許文献2）。多官能性アルコールで変性された、カルボキシル化（無水マレイン酸変性等）ポリオレフィンを含む溶剤型及び水性プライマー組成物は、プラスチック及び金属支持体へのペイント、接着剤、インクの密着性を著しく改良する（特許文献3）。

[0003] 特許文献1では、メタロセンポリオレフィンのウレタンプレポリマーの混合において、メタロセンポリオレフィン、ポリオレフィンポリオールを仕込み、120℃で熔融、混合後、乾燥トルエン100部を加え80℃で溶解混合し、MDIを投入して、80℃で4時間反応し、トルエンを減圧留去して

、ホットメルト接着剤を得ている。すなわち、メタロセンポリオレフィンとポリオレフィンポリオールとの相溶性が十分でないためか、これらをトルエンで溶解混合して、MDIと反応しており、トルエンの留去の工程が必要である。したがって、溶媒で溶解混合し、溶媒を留去するため、工程が煩雑であり、さらにポリオレフィンが析出する場合もあり、その後のポリイソシアネートとの反応が十分進行せず、接着強度が低くなる場合もあった。

また、水系エマルジョンでは、接着力を得るためにポリプロピレンをコロナ放電処理する必要があり、被着体のポリオレフィンの処理は多大な労力が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-10809号公報

特許文献2：特開平11-106733号公報

特許文献3：特表2005-501938号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、接着剤として用いた場合に、従来のウレタン系接着剤に比して金属やポリオレフィンへの接着強度が改善できるポリウレタン樹脂を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、鋭意研究を重ねた結果、特定の構造、物性を有する変性オレフィン系重合体を含むポリウレタン樹脂により、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、以下のポリウレタン樹脂ならびにその原料である活性水素含有化合物と変性オレフィン系重合体を含む組成物を提供するものである。

[0007] 1. 下記(1)～(3)を満たす変性オレフィン系重合体を含むポリウレタ

ン樹脂。

(1) テトラリン溶媒中 135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が 0.01 ~ 2.5 dL/g である。

(2) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -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として定義される融点 ($T_m - D$) が観測されないかあるいは 0 ~ 100℃である。

(3) 示差走査型熱量計 (DSC) で測定される半結晶化時間が3分以上、または示差走査型熱量計 (DSC) で測定される結晶化ピークが観測されない。

2. 変性オレフィン系重合体の含有量が、ポリウレタン樹脂全量に対して 0.1 質量%以上、30 質量%以下である、上記 1 に記載のポリウレタン樹脂。

3. 変性オレフィン系重合体の 50 モル%以上が、プロピレンモノマー、1-ブテンモノマー、及び炭素数 6 ~ 12 の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーで構成される、上記 1 又は 2 に記載のポリウレタン樹脂。

4. 変性オレフィン系重合体下記 (4) を満たす、上記 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のポリウレタン樹脂。

(4) 示差走査型熱量計 (DSC) を用い、試料を窒素雰囲気下 -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カーブから得られる融解吸熱量 ($\Delta H - D$) が 0 ~ 80 J/g である。

5. 変性オレフィン系重合体下記 (5) を満たす、上記 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のポリウレタン樹脂。

(5) 酸価が 10 ~ 250 mg KOH/g である。

6. 変性オレフィン系重合体下記 (6) を満たす、上記 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のポリウレタン樹脂。

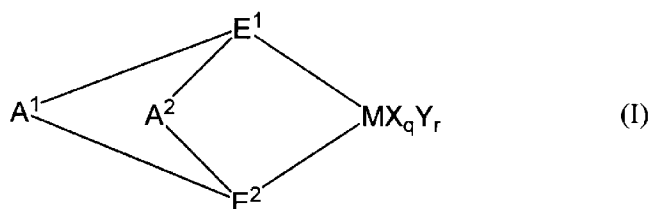
(6) メソトリアッド分率 $[mm]$ が 55 ~ 90 モル%である。

7. 変性オレフィン系重合体が、メタロセン系触媒を使用して製造したオレフィン系重合体をラジカル開始剤及び有機酸を用いて改質処理したものである、上記1～6のいずれか1つに記載のポリウレタン樹脂。

8. メタロセン系触媒が、(i) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、並びに

(ii) (ii-1) 該(i)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(ii-2) アルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種の成分を含む、上記7に記載のポリウレタン樹脂。

[化1]



〔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し、E¹及びE²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、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、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もよく、他のX、E¹、E²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もよく、他のY、E¹、E²又はXと架橋していてもよく、A¹及びA²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-、-SO₂-、-Se-、-NR¹-、-PR¹-、-P(O)R¹-、-BR¹-又は-AIR¹-を示し、R¹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。]

9. 上記1～8のいずれか1つに記載のポリウレタン樹脂からなる接着剤。

10. 二液硬化型ポリウレタン接着剤である、上記9に記載の接着剤。

11. 活性水素含有化合物に下記(1)～(3)を満たす変性オレフィン系重合体を分散させた組成物を主剤とする二液硬化型ポリウレタン接着剤。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～2.5 dL/gである。

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-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として定義される融点(T_m-D)が観測されないかあるいは0～100℃である。

(3) 示差走査型熱量計(DSC)で測定される半結晶化時間が3分以上、または示差走査型熱量計(DSC)で測定される結晶化ピークが観測されない。

12. 組成物における活性水素含有化合物の含有量が、活性水素含有化合物と変性オレフィン系重合体との合計に対して99～50質量%である、上記11に記載の二液硬化型ポリウレタン接着剤。

13. 一液硬化型ポリウレタン接着剤である、上記9に記載の接着剤。

14. 反応性ホットメルト接着剤である、上記9に記載の接着剤。

15. ホットメルト接着剤である、上記9に記載の接着剤。

発明の効果

[0008] 本発明のポリウレタン樹脂は、特定の構造、物性を有する変性オレフィン系重合体を含み、接着剤として用いた場合に、従来のウレタン系接着剤に比して金属やポリオレフィンへの接着強度が改善できるポリウレタン樹脂を提供する。また、変性したオレフィン系重合体は、ポリオールやポリウレタンへの相溶性、分散性がよいため、ウレタン化反応時に溶媒で変性オレフィン

系重合体を溶解させる必要がなく、簡略な工程で最終的なポリウレタン樹脂（接着剤、塗料等に使用）を得ることができる。

なお、本発明のポリウレタン樹脂は、水性樹脂の形態はとらないので、ポリオレフィン樹脂に対して、コロナ放電等、親水性処理することなしに、接着力等を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、数値の記載に関する「A～B」という用語は、「A以上B以下」（ $A \leq B$ の場合）又は「A以下B以上」（ $A \geq B$ の場合）を意味する。また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0010] 本発明のポリウレタン樹脂は、特定の構造、物性を有する変性オレフィン系重合体を含むポリウレタン樹脂であって、接着剤あるいは塗料に好適に使用できるポリウレタン樹脂である。

[0011] （変性オレフィン系重合体）

本発明で用いられる変性オレフィン系重合体は、下記（１）～（３）を満たす。

（１）テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 2.5 \text{ dL/g}$ である。

（２）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた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として定義される融点（ $T_m - D$ ）が観測されないかあるいは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

（３）示差走査型熱量計（DSC）で測定される半結晶化時間が3分以上、または示差走査型熱量計（DSC）で測定される結晶化ピークが観測されない。

[0012] （１）極限粘度 $[\eta]$

変性オレフィン系重合体について、テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ は、 $0.01 \sim 2.5 \text{ dL/g}$ であり、好ましくは 0.1

0～2.0 dL/g、更に好ましくは0.10～1.8 dL/g、更に好ましくは0.15～1.5 dL/g、更に好ましくは0.3～0.7 dL/gである。変性ポリオレフィンの極限粘度が上記範囲にある場合、過度のべたつきや流動性の悪化による扱いにくさを防ぐことができる。

極限粘度 $[\eta]$ は、135℃のテトラリン中、ウベローデ型粘度計で還元粘度 (η_{sp}/c) を測定し、下記式（ハギンスの式）を用いて算出される。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K [\eta]^2 c$$

η_{sp}/c (dL/g) : 還元粘度

$[\eta]$ (dL/g) : 極限粘度

c (g/dL) : ポリマー粘度

$K = 0.35$ (ハギンス定数)

[0013] (2) 融点 (T_m-D)

変性オレフィン系重合体の融点 (T_m-D) は、加熱溶融状態でウレタンプレポリマーや活性水素含有化合物との混合時、副反応を防ぐため、低温で溶融させる必要があるという観点から、観測されないか又は0～100℃である。融点が観測される場合には、同様の観点から、好ましくは50～100℃、より好ましくは55～90℃、更に好ましくは57～80℃である。

なお、本発明では、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-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 (T_m-D) として定義する。

融点 (T_m-D) は、モノマー濃度や反応圧力を適宜調整することで制御可能である。

[0014] (3) 半結晶化時間

変性オレフィン系重合体の示差走査型熱量計 (DSC) で測定される半結晶化時間は、遅い結晶化速度の観点から、3分以上であるか又は示差走査型熱量計 (DSC) で測定される結晶化ピークが観測されない。好ましくは1

0分以上、より好ましくは30分以上である。半結晶化時間が60分を超えるような結晶化速度が遅い場合、明確な結晶化ピークが観測されない場合がある。

なお、本発明における「半結晶化時間」とは、以下に示す測定方法により測定されるものを示す。

[0015] <半結晶化時間の測定方法>

示差走査型熱量計（DSC）（パーキン・エルマー社製、商品名：「DSC-7」）を用い、下記方法にて測定する。

（1）試料10mgを25℃で5分間保持し、320℃/秒で220℃に昇温し5分間保持。320℃/秒で25℃に冷却し、300分間保持することにより、等温結晶化過程における、発熱量の時間変化を測定する。

（2）等温結晶化開始時から結晶化完了時までの発熱量の積分値を100%とした時、等温結晶化開始時から発熱量の積分値が50%となるまでの時間を半結晶化時間として定義する。

[0016] また、本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、後述する有機酸と α -オレフィンから構成され、 α -オレフィンモノマーはエチレン及び炭素数3～28の α -オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーである。炭素数3～28の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン及び1-イコセン等が挙げられる。 α -オレフィンモノマーとしては好ましくは炭素数3～24の α -オレフィン、より好ましくは炭素数3～12の α -オレフィン、特に好ましくは炭素数3の α -オレフィン（すなわちプロピレンモノマー）、炭素数4の α -オレフィン（すなわち1-ブテンモノマー）、及び炭素数6～12の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも一種である。

変性オレフィン系重合体における α -オレフィン構成単位の50モル%以

上が、炭素数3又は4の α -オレフィン（すなわちプロピレンモノマー、1-ブテンモノマー）及び炭素数6～12の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーであることが好ましく、より好ましくは65モル%以上、更に好ましくは75モル%以上、更に好ましくは80モル%以上である。

なお、本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は本発明の効果を阻害しない範囲で有機酸と α -オレフィン以外のモノマーを含んでもよい。

[0017] また、本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、上記（1）～（3）に加えて更に下記（4）～（6）の少なくとも1つを満たすことが好ましい。また、変性される前のオレフィン系重合体が単独重合体である場合には、下記（7）及び（8）を満たすことが好ましい。

（4）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）が $0\sim 80\text{ J/g}$ である。

（5）酸価が $10\sim 250\text{ mg KOH/g}$ である。

（6）メソトリアッド分率 [mm] が $55\sim 90\text{ モル\%}$ である。

（7）メソペンタッド分率 [mmmm] が $20\sim 80\text{ モル\%}$ である。

（8） $[rrrr]/(1-[mmmm])$ が0.1以下である。

[0018] （4）融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）

変性オレフィン系重合体の融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）は、遅い結晶化速度の観点から、好ましくは $0\sim 80\text{ J/g}$ 、より好ましくは $10\sim 70\text{ J/g}$ 、更に好ましくは $20\sim 60\text{ J/g}$ 、更に好ましくは $30\sim 50\text{ J/g}$ である。

なお、本発明において、融解吸熱量（ $\Delta H-D$ ）は、示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で5分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブのピークを含むラインと熱量変化の無い低温側の点と熱量変化の無い高温側の点とを結んだ線（ベースラインとする）とで囲まれる面積を求めることで算出される。

[0019] (5) 酸価

変性オレフィン系重合体の酸価は、ポリオールやポリウレタンとの相溶性の観点から、好ましくは $10 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ であり、より好ましくは $10 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、更に好ましくは $10 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 、更に好ましくは $10 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ である。

なお、本発明において、酸価はJIS K2501:2003に基づいて測定される。

[0020] (6) メソトリアッド分率 [mm]

本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、メソトリアッド分率 [mm] が好ましくは $55 \sim 90$ モル%、より好ましくは $60 \sim 88$ モル%、更に好ましくは $65 \sim 80$ モル%である。メソトリアッド分率 [mm] は、アイソタクティック性を表す立体規則性指標であり、メソトリアッド分率 [mm] が当該範囲内であれば、べたつき等による取扱い性に劣ることなく、結晶化速度が低くなる。

[0021] (7) メソペンタッド分率 [mmmm]

メソペンタッド分率 [mmmm] は、オレフィン系重合体の立体規則性を表す指標であり、メソペンタッド分率 [mmmm] が大きくなると立体規則性が高くなる。

変性される前のオレフィン系重合体が単独重合体である場合、変性オレフィン系重合体のメソペンタッド分率 [mmmm] は、好ましくは $20 \sim 80$ モル%、より好ましくは $30 \sim 80$ モル%、更に好ましくは $40 \sim 75$ モル%である。メソペンタッド分率 [mmmm] が当該範囲内であると、低結晶性であり、また、結晶化速度が比較的遅く、成形時に固化するまでの時間が長くなる。

[0022] (8) $[rrrr] / (1 - [mmmm])$

$[rrrr] / (1 - [mmmm])$ の値は、メソペンタッド分率 [mmmm] 及びラセミペンタッド分率 [rrrr] から求められ、オレフィン系重合体の規則性分布の均一さを示す指標である。

変性される前のオレフィン系重合体が単独重合体である場合、変性オレフィン系重合体の $[rrrr] / (1 - [mmmm])$ の値は、好ましくは 0.1 以下であり、より好ましくは 0.001 ~ 0.05、更に好ましくは 0.001 ~ 0.04、特に好ましくは 0.01 ~ 0.04 である。値が当該範囲内であると、非晶に近い低結晶成分が抑制され、結晶化後のべたつきが抑制される。

[0023] ここで、メソトリアッド分率 $[mm]$ 、メソペンタッド分率 $[mmmm]$ 及びラセミペンタッド分率 $[rrrr]$ は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠して ^{13}C -NMR を用いて測定される。また、後述するラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$ 、ラセミトリアッド分率 $[rr]$ 及びメソラセミトリアッド分率 $[mr]$ も上記方法により測定される。

[0024] オレフィン系重合体がポリプロピレンを主成分（プロピレン 90 質量%以上）とするポリオレフィンである場合、以下の方法によりメソペンタッド分率 $[mmmm]$ を測定することができる。

[0025] 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：220 mg/mL

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°C

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4 秒

積算：10,000 回

[0026] メソペンタッド分率 M の算出方法は以下の通りである。

$$M = (m / S) \times 100$$

$$R = (r / S) \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S : 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P_{\beta\beta}$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P_{\alpha\beta}$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P_{\alpha\gamma}$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

m : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

[0027] オレフィン系重合体がポリブテンを主成分（ブテン90質量%以上）とするポリオレフィンである場合、以下の方法によりメソトリアッド分率 [mm]、メソペンタッド分率 [mmmm]、ラセミペンタッド分率 [rrrr]、及びラセミメソラセミメソペンタッド分率 [rmrm]、メソメソラセミラセミペンタッド分率 [mmrr] 及びラセミメソメソラセミペンタッド分率 [rmmr] 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測定することができる。

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することで、ポリ（1-ブテン）分子中のメソペンタッド分率を求めることができる。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、上記装置及び条件にて行うことができる。

[0028] オレフィン系重合体が炭素数6~28の α -オレフィンを主成分とするポリオレフィンである場合、以下の方法によりメソトリアッド分率 [mm]、メソペンタッド分率 [mmmm]、ラセミペンタッド分率 [rrrr]、及びラセミメソラセミメソペンタッド分率 [rmrm]、メソメソラセミラセミペンタッド分率 [mmrr] 及びラセミメソメソラセミペンタッド分率 [

$rmmr$] は、朝倉等により「*Macromolecules*, 24, 2334 (1991)」で提案された方法に準拠し、 ^{13}C -NMRスペクトルのメチル基シグナルにより測定されるポリオレフィン分子中のペンタッド単位でのメソ分率、ラセミ分率及びラセミメソラセミメソ分率である。メソペンタッド分率 $[mmmm]$ が大きくなると、立体規則性が高くなる。

^{13}C 核磁気共鳴スペクトルの測定は、上記装置及び条件にて行うことができる。

[0029] 本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、更に以下を満たすことが好ましい。

(9) ラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$

ラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$ は、オレフィン系重合体の立体規則性のランダム性を表す指標であり、値が大きいほどオレフィン系重合体のランダム性が増加する。

変性オレフィン系重合体のラセミメソラセミメソペンタッド分率 $[rmrm]$ は、好ましくは2.5モル%を超え、より好ましくは2.6モル%以上、更に好ましくは2.7モル%以上である。その上限は、通常、好ましくは10モル%程度であり、より好ましくは7モル%、更に好ましくは5モル%、特に好ましくは4モル%である。値が当該範囲内であると、ランダム性が増加して変性オレフィン系重合体の結晶性を低下させ、接着剤への添加により、接着剤の被着体への濡れ性を向上し、接着強度を上げることができる。

[0030] (10) $[mm] \times [rr] / [mr]^2$

$[mm] \times [rr] / [mr]^2$ の値は、オレフィン系重合体のランダム性の指標を示し、1に近いほどランダム性が高くなる。本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、 $[mm] \times [rr] / [mr]^2$ が好ましくは2.0以下、より好ましくは0.5~1.8、更に好ましくは0.5~1.5である。値が当該範囲内であると、変性オレフィン系重合体の結晶性を低下させ、接着剤への添加により、接着剤の被着体への濡れ性を向上し、接着強度を上げる。なお、上記における $[mm]$ 、 $[rr]$ 及び $[mr]$ の単位は、

モル％である。

[0031] (11) $[mmmm] / ([mmrr] + [rmmr])$

$[mmmm] / ([mmrr] + [rmmr])$ の値は、オレフィン系重合体の立体規則性指数である。オレフィン系重合体がポリブテンを主成分（ブテン90質量％以上）とするポリオレフィンである場合、本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、 $[mmmm] / ([mmrr] + [rmmr])$ の値が好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは15以下である。値が20を超えると、結晶化速度が速くなり、接着剤に添加した場合、接着剤の被着体への濡れ性を低下させ、接着強度を低下させるおそれがある。

[0032] (12) 分子量分布 (M_w / M_n)

本発明に用いられる変性オレフィン系重合体の分子量分布 (M_w / M_n) は、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.5以下、更に好ましくは3.0以下、更に好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.3以下である。変性オレフィン系重合体の分子量分布は狭いほど好ましい。分子量分布が広いと、低分子量成分あるいは高分子量成分が多くなり、用途によっては、べたつきが発生したり、流動性が高くなり過ぎたり、低くなり過ぎたりして実用に適さない場合があるためである。

[0033] また、変性オレフィン系重合体の重量平均分子量 (M_w) は、機械的強度及び加工性の観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは7,000以上であり、好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、更に好ましくは100,000以下である。

[0034] 本発明において、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) 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、分子量分布 (M_w / M_n) は、これらの重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) より算出した値である。

<GPC測定装置>

カラム：東ソー（株）製「TOSO GMHHR-H（S）HT」

検出器：液体クロマトグラム用RI検出 ウォーターズ・コーポレーション製「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 mL／分

試料濃度：2.2 mg／mL

注入量：160 μL

検量線：Universal Calibration

解析プログラム：HT-GPC（Ver. 1.0）

[0035] （13）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）

本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、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）が好ましくは20～100質量%、より好ましくは30～100質量%、更に好ましくは50～100質量%、更に好ましくは60～100質量%である。

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（昇温溶出分別）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いこと、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。

[0036] W25は、例えば以下の操作法により測定できる。

試料溶液を温度135℃に調節したTREFカラムに導入し、次いで降温速度5℃／時間にて徐々に0℃まで降温し、30分間ホールドし、試料を充填剤表面に結晶化させる。その後、昇温速度40℃／時間にてカラムを135℃まで昇温し、溶出曲線を得る。

W 2 5 測定に使用可能な装置及び条件の一例を以下に示す。

<昇温クロマトグラフィー測定装置>

T R E F カラム：シリカゲルカラム（4. 6 ϕ × 1 5 0 mm）、ジーエルサイエンス（株）製

フローセル：光路長 1 mm K B r セル、ジーエルサイエンス（株）製

送液ポンプ：「S S C - 3 1 0 0 ポンプ」、（株）センシュウ科学製

バルブオープン：「M O D E L 5 5 4 オープン（高温型）」、ジーエルサイエンス（株）製

T R E F オープン：ジーエルサイエンス（株）製

ニ系列温調器：「R E X - C 1 0 0 温調器」、理化工業（株）製

検出器：液体クロマトグラフィー用赤外検出器、F O X B O R O 社製、「M I R A N 1 A C V F」

1 0 方バルブ：電動バルブ、バルコ社製

ループ：5 0 0 マイクロリットルループ、バルコ社製

<測定条件>

溶媒：o - ジクロロベンゼン

試料濃度：7. 5 g / L

注入量：5 0 0 μ L

ポンプ流量：2. 0 m L / 分

検出波数：3. 4 1 μ m

カラム充填剤：クロモソルブ P（3 0 ~ 6 0 メッシュ）

カラム温度分布： $\pm 0. 2^{\circ}\text{C}$ 以内

[0037]（変性オレフィン系重合体の製造方法）

本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、オレフィン系重合体を変性することで製造することができる。オレフィン系重合体は、エチレン及び炭素数 3 ~ 2 8 の α -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーを重合して得られる。炭素数 3 ~ 2 8 の α -オレフィンの具体例については上述のとおりである。

変性オレフィン系重合体の製造に用いられるオレフィン系重合体のモノマーとしては、好ましくは炭素数3～24の α -オレフィン、より好ましくは炭素数3～12の α -オレフィン、特に好ましくは炭素数3の α -オレフィン（すなわちプロピレンモノマー）、炭素数4の α -オレフィン（すなわち1-ブテンモノマー）及び炭素数6～12の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも一種である。

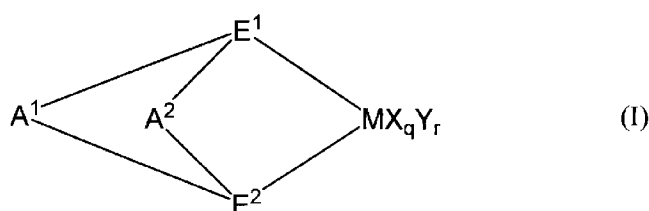
変性オレフィン系重合体の製造に用いられるオレフィン系重合体は、炭素数3又は4の α -オレフィン（すなわちプロピレンモノマー、1-ブテンモノマー）及び炭素数6～12の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも一種のモノマー由来の構成単位の含有量が、重合体を構成するモノマー由来の構成単位の好ましくは50モル%以上、より好ましくは65モル%以上、更に好ましくは75モル%以上、更に好ましくは80モル%以上である。

[0038] 変性オレフィン系重合体の製造に用いられるオレフィン系重合体は、例えば、WO2003/087172に記載されているようなメタロセン系触媒を使用して製造することができる。特に、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を用いたものが好ましく、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得られるメタロセン系触媒が好ましい。

[0039] 具体的に例示すれば、

(i) 一般式 (I)

[化2]



〔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し、 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、又それらは互いに同一でも異なってもよく、 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もよく、他の Y 、 E^1 、 E^2 又は X と架橋していてもよく、 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。]

で表される遷移金属化合物、並びに

(ii) (ii-1) 該(i)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(ii-2) アルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒が挙げられる。

[0040] 上記(i)成分の遷移金属化合物としては、配位子が(1, 2') (2, 1') 二重架橋型の遷移金属化合物が好ましく、例えば(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ライド、(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' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス(3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロライド、(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン)

）ービスインデニルジルコニウムジクロライドが挙げられる。

[0041] 上記（ii-1）成分の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-*n*-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-*n*-ブチル）アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル（トリ-*n*-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-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-*n*-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-*n*-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-*n*-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-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-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-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-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'-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）硼酸テト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等を挙げることができる。

[0042] 上記（ii-2）成分のアルミノキサンとしては、公知の鎖状アルミノキサンや環状アルミノキサンが挙げられる。

[0043] また、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の有機アルミニウム化合物を併用して、プロピレン系重合体を製造してもよい。

[0044] 本発明に用いられる変性オレフィン系重合体は、上記のオレフィン系重合体をラジカル開始剤及び有機酸を用いて改質処理することで製造することができる。この改質処理に用いられる有機酸としては、不飽和カルボン酸やその誘導体を用いることができる。

また、オレフィン系重合体をラジカル開始剤や有機酸なしで、空気酸化だけで極性基を付与することもできる。

[0045] 有機酸によって酸変性を行う場合、活性水素不含有ビニルアミンや（メタ

）アクリル酸エステルを共存させることで、それら化合物が有機酸とともに、ポリオレフィン上に発生したラジカルに付加やグラフトをして、極性だけでなく、変性オレフィン系重合体のポリウレタンや活性水素化合物との相溶性を構造面から上げることが可能となる。

例えば、エステル系ポリオールやポリウレタンとは、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルも付加させることで、相溶性がより高くなる場合がある。また、活性水素不含有ビニルアミンを共存することにより、副反応なしに、ウレタン結合やウレタンに多いウレア結合との相互作用を付与して、ウレタン化合物との相溶性をより高くできる場合がある。

（メタ）アクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *i*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル等が挙げられる。

[0046] 不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸、ソルビン酸、メサコン酸、アングリカ酸等が挙げられる。また、その誘導体としては、酸物水物、エステル、アミド、イミド、金属塩等があり、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、マレイン酸モノエチルエステル、アクリルアミド、マレイン酸モノアミド、マレイミド、*N*-ブチルマレイミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム等を挙げることができる。これらの中で、特に無水マレイン酸、アクリル酸が好ましい。また、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 一方、ラジカル開始剤としては特に制限はなく、従来公知のラジカル開始剤、例えば各種有機過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物等の中から、適宜選択して用いることができるが、これらの中で、有機過酸化物が好適である。

[0048] この有機過酸化物としては、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、ジ（3，5，5－トリメチルヘキサノイル）パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジデカノイルパーオキシド、ジ（2，4－ジクロロベンゾイル）パーオキシド等のジアシルパーオキシド類、*t*－ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2，5－ジメチルヘキサノール2，5－ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、ジ－*t*－ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ヘキサン、2，5－ジメチル－2，5－ジ（*t*－ブチルパーオキシ）ヘキシン－3、 α ， α' －ビス（*t*－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン等のジアルキルパーオキシド類、1，1－ビス（*t*－ブチルパーオキシ）－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン、2，2－ビス（*t*－ブチルパーオキシ）ブタン等のパーオキシケタール類、*t*－ブチルパーオキシオクトエート、*t*－ブチルパーオキシピバレート、*t*－ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*－ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類、ジ（2－エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピ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*－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等のパーオキシカーボネート類等が挙げられる。これらの中では、ジアルキルパーオキシド類が好ましい。また、これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] これらの有機過酸化物の具体的な市販品としては、例えば、日油（株）製のパーヘキシン25B、パーブチルD、パーブチルC、パーヘキサ25B、パークミルD、パーブチルP、パーブチルH、パーヘキシルH、パークミルH、パーオクタH、パークミルP、パーメンタH、パーブチルSM、パーメックN、ペロマーAC、パーヘキサV、パーヘキサ22、パーヘキサCD、パーテトラA、パーヘキサC、パーヘキサ3M、パーヘキサHC、パーヘキサTMH、パーブチルIF、パーブチルZ、パーブチルA、パーヘキシルZ、パーヘキサ25Z、パーブチルE、パーブチルL、パーヘキサ25MT、

パーブチル I、パーブチル 355、パーブチル MA、パーヘキシル I、パーブチル I B、パーブチル O、パーヘキシル O、パーシクロ O、パーヘキサ 250、パーオクタ O、パーブチル PV、パーヘキシル PV、パーブチル ND、パーヘキシル ND、パーシクロ ND、パーオクタ ND、パークミル ND、ダイパー ND、パーロイル SOP、パーロイル OPP、パーロイル MBP、パーロイル EEP、パーロイル IPP、パーロイル NPP、パーロイル TCP、パーロイル IB、パーロイル SA、パーロイル S、パーロイル O、パーロイル L、パーロイル 355、ナイパー BW、ナイパー BMT、ナイパー CS 等が挙げられる（いずれも商品名）。

[0050] 前記の有機酸及びラジカル開始剤の使用量としては特に制限はなく、目的とする変性オレフィン系重合体の所望物性に応じて適宜選定されるが、使用するオレフィン系重合体 100 質量部に対し、有機酸は通常 0.1～50 質量部、好ましくは 0.1～30 質量部の範囲で用いられ、一方ラジカル開始剤は通常 0.01～10 質量部、好ましくは 0.01～5 質量部の範囲で用いられる。

有機酸による変性方法としては特に制限はないが、例えば、プロピレン系重合体と、前記の有機酸及びラジカル開始剤とを、ロールミル、バンバリーミキサー、押出機等を用いて、120～300℃、好ましくは 140～250℃程度の温度で、0.01～0.5 時間溶融混練して反応させる、又は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素系溶剤、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤や、液化 α -オレフィン等の適当な有機溶剤中において、あるいは無溶媒の条件で、-50～300℃、好ましくは 40～180℃程度の温度で、0.1～2 時間反応させることによってオレフィン系重合体を改質して変性オレフィン系重合体を製造することができる。

また、本発明においては、この有機酸変性の効率を上げるため、スチレンや α -メチルスチレン等のスチレン系化合物の存在下で行うことができる。また、その使用量は、オレフィン系重合体 100 質量部に対し、通常 0.1

～10質量部、好ましくは0.1～5質量部の範囲である。

スチレン系化合物は、ラジカルとの反応性が有機酸よりも高いため、ポリオレフィン上に発生したラジカルと反応しやすく、さらに有機酸と反応することでポリオレフィンと有機酸とを効率的に反応させることが可能となる。

[0051] 酸変性量（有機酸による改質量）は、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.1～20質量%、更に好ましくは0.5～10質量%である。酸変性量が当該範囲内であれば、ポリオールやポリウレタンとの相溶性を向上することができる。

[0052] （ポリウレタン樹脂）

一般に、ポリウレタン樹脂は、末端に水酸基を持つポリオール等の活性水素含有化合物とポリイソシアネート、または、末端に水酸基を持つポリオール等の活性水素含有化合物と末端にイソシアネート基を持つウレタンプレポリマーとを混合することで重付加反応を起こすことで得られる。また、必要に応じてウレタン化触媒を含有させてもよい。活性水素含有化合物の活性水素とポリイソシアネートあるいは末端にイソシアネート基を持つウレタンプレポリマーのイソシアネート基の化学当量は、接着剤等のポリウレタン樹脂の用途の態様により、同一であるか、イソシアネート基が過剰である。

[0053] 本発明のポリウレタン樹脂は、特定の構造、物性を有する上記の変性オレフィン系重合体を含むポリウレタン系樹脂組成物であり、変性オレフィン系重合体の含有量は、ポリオレフィンへの接着強度の観点から、本発明のポリウレタン樹脂（すなわちポリウレタン系樹脂組成物）全量に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは3.0質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。なお、ポリウレタン樹脂系組成物における変性ポリオレフィン及びポリウレタン樹脂の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、更に好ましくは100質量%である。

本発明のポリウレタン樹脂の製造方法としては、変性オレフィン系重合体は、ポリウレタン樹脂もしくはウレタンプレポリマー製造時に、反応系に存在させればよく、ポリオール等の活性水素含有化合物原料に予め分散させておいてもよい。また、ポリウレタン樹脂もしくはウレタンプレポリマー製造後に、変性オレフィン系重合体を配合し、混練してもよい。

[0054] (活性水素含有化合物)

本発明に用いられる活性水素含有化合物としては、イソシアネート基と反応可能な活性水素を含有する化合物で有れば、特に制約はなく、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。組成物における活性水素含有化合物の含有量は、活性水素含有化合物と変性オレフィン系重合体との合計100質量%に対して、好ましくは99～50質量%、より好ましくは99～70質量%、更に好ましくは98～80質量%である。

活性水素含有化合物としては、ヒドロキシ化合物、アミン化合物、カルボキシ化合物等が挙げられ、これらは、単独でも2種以上を併用してもよい。

これらのうちで好ましくは、ヒドロキシ化合物、アミン化合物であり、特に好ましくはヒドロキシ化合物である。

ヒドロキシ化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、多価アルコール及びポリウレタンポリオール等が挙げられ、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオールである。

[0055] ポリエーテルポリオールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を開環重合させたポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等、及びこれらを共重合したポリエーテルポリオール等が挙げられる。

[0056] ポリエステルポリオールは、一般に、多塩基酸と多価アルコールとを反応させることにより、または、多価アルコールで ϵ -カプロラク톤等を開環重合して調製され得る、末端にヒドロキシ基を有する活性ポリエステルポリオールである。

具体的には、1, 4-ブタンジオール／アジピン酸、1, 6-ヘキサングリコール／セバシン酸等が用いられる。

[0057] ポリオレフィンポリオールとしては、炭化水素を主鎖とし、末端に水酸基を有する炭化水素系ポリオールであり、オレフィンを重合して末端を水酸化したものと及びその二重結合を水素添加して得られるものが使用できる。

具体的には、ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール等が好ましく用いられる。

[0058] 多価アルコールの好ましい具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、3-メチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリトール、マンニトール、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、蔗糖、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、1, 4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン等が挙げられ、さらに好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンである。

[0059] (ポリイソシアネート)

本発明に用いられるポリイソシアネートとしては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。

このようなポリイソシアネートには、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等)及びこれらの2種以上の混合物が含まれる。

[0060] 上記ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-及び/又は1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-及び/又は2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2, 4'-及び/又は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製MDI、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；エチレンジイソシアネート、テトラメ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(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水素添加MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水素添加TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-及び/又は2, 6-ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート；m-及び/又はp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)等の芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。

また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI)、ウレタン変性TDI、ビウレット変性HDI、イソシアヌレート変性HDI、イソシアヌレート変性IPDI等のポリイソシアネートの変性

物；及びこれらの2種以上の混合物〔例えば変性MDIとウレタン変性TDI（イソシアネート含有プレポリマー）との併用〕が含まれる。

[0061]（ウレタンプレポリマー）

本発明におけるイソシアネートを有するウレタンプレポリマーは、通常、活性水素含有化合物と過剰のポリイソシアネートとを反応させることにより得られる。NCO（イソシアネート）／OH（活性水素）比は、下限は好ましくは1.01、さらに好ましくは1.05、特に好ましくは1.2であり、上限は好ましくは5.0、さらに好ましくは4.0、特に好ましくは3.0である。

該イソシアネートを有するウレタンプレポリマーを製造する際には、ウレタン化触媒を使用してもよく、ウレタン化触媒としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。

[0062] 金属触媒例えば錫系触媒〔トリメチルチンラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチンマレエート等〕、鉛系触媒〔オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛等〕、その他の金属触媒〔ナフテン酸コバルト等のナフテン酸金属塩、フェニル水銀プロピオン酸塩等〕；及びアミン系触媒例えばトリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン、ジアザビスクロアルケン類〔1,8-ジアザビスクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7〔DBU（サンアプロ社製，登録商標）〕等〕；ジアルキルアミノアルキルアミン類〔ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノオクチルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン等〕又は複素環式アミノアルキルアミン類〔2-（1-アジリジニル）エチルアミン，4-（1-ピペリジニル）-2-ヘキシルアミン等〕の炭酸塩及び有機酸塩（ギ酸塩等）等；N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミ

ン等；及びこれらの2種以上の併用系が挙げられる。

ウレタン化触媒の使用量は、イソシアネートを有するウレタンプレポリマーの質量を基準として、好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.05質量%以下、特に好ましくは0.01質量%以下である。

上記範囲を超えると最終的に得られる接着剤の熱安定性を損なうことがある。

[0063] 本発明のウレタン樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲で、フィラー、顔料又は酸化防止剤等の添加剤を含有してもよい。

[0064] 上記フィラーには無機フィラー及び有機フィラーがある。

無機フィラーとしては、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ、酸化アンチモン、フェライト類、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト、ハイドロタルサイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、セピオライト、イモゴライト、セリサイト、ガラス繊維、ガラスビーズ、シリカ系バルン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルン、ホウ酸亜鉛、各種磁性粉等が挙げられる。

無機フィラーとしては、シラン系やチタネート系等の各種カップリング剤で表面処理を施してもよい。この処理方法としては、乾式法、スラリー法又はスプレー法等の各種カップリング剤で無機質充填剤を直接処理する方法、又は直接法やマスターバッチ法等のインテグラルブレンド法、或いはドライコンセントレート法等の方法が挙げられる。

有機フィラーとしては、でんぷん（例えば粉末状でんぷん）、繊維状皮革、天然有機繊維（例えば綿、麻等のセルロースからなるもの）、及びナイロン、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成高分子からなる合成繊維等が挙げられる。

[0065] 上記顔料には、無機顔料、有機顔料（例えばアゾ系顔料及び多環式系顔料）がある。

無機顔料としては、金属酸化物（二酸化チタン、亜鉛華（酸化亜鉛）、酸化鉄、酸化クロム、鉄黒、コバルトブルー等）、金属水酸化物（アルミナ白、酸化鉄黄、ビリジアン等）、金属硫化物（硫化亜鉛、リトポン、カドミウムイエロー、朱、カドミウムレッド等）、金属クロム酸塩（黄鉛、モリブデートオレンジ、ジンククロメート、ストロンチウムクロメート等）、金属珪酸塩（ホワイトカーボン、クレイ、タルク、群青等）、金属硫酸塩（沈降性硫酸バリウム、バライト粉等）、金属炭酸塩（炭酸カルシウム、鉛白等）が挙げられる。

有機顔料であるアゾ系顔料としては、溶性アゾ顔料（カーミン 6 B、レーキレッド C 等）、不溶性アゾ顔料（ジスアゾイエロー、レーキレッド 4 R 等）、縮合アゾ顔料（クロモフタルイエロー 3 G、クロモフタルスカーレット R N 等）、アゾ錯塩（ニッケルアゾイエロー等）、ベンズイミダゾロンアゾ（パーマネントオレンジ HL 等）が挙げられる。有機顔料である多環式系顔料としては、イソインドリノン、イソインドリン、キノフタロン、ピラゾロン、フラバントロン、アントラキノン、ジケトーピロローピロール、ピロール、ピランスロン、ペリノン、ペリレン、キナクリドン、インジゴイド、オキサジン、イミダゾロン、キサンテン、カルボニウム、ピオランスロン、フタロシアニン、ニトロソ等が挙げられる。

[0066] 本発明の特定の構造、物性を有する変性オレフィン系重合体を含むウレタン樹脂は、接着剤として、あるいは塗料として好適に使用できる。

本発明の変性オレフィン系重合体を含むウレタン樹脂系接着剤は、二液硬化型接着剤、一液硬化型接着剤、反応性ホットメルト接着剤、ホットメルト接着剤等、いずれの形であってもよい。

[0067] 二液硬化型接着剤は、末端に水酸基を持つポリオール等の活性水素含有化合物とポリイソシアネート、または末端にイソシアネート基を持つウレタンプレポリマーとポリオール等の活性水素含有化合物とを組み合わせ、混合す

ることで化学反応を起こし硬化・接着させる。

変性オレフィン系重合体は、ポリオール等の活性水素含有化合物に予め分散させておくのが好ましい。

一液硬化型接着剤は、末端にイソシアネート基を持つウレタンプレポリマーと触媒の混合液が加湿または加熱により硬化・接着する。

変性オレフィン系重合体は、ウレタンプレポリマー製造時に、反応系に存在させればよく、ポリオール等の活性水素含有化合物原料に予め分散させておいてもよい。また、ウレタンプレポリマー製造後に、あるいは市販の一液硬化型ウレタン樹脂系接着剤に、変性オレフィン系重合体を配合し、混練してもよい。

[0068] 反応性ホットメルト接着剤は、加熱状態で生成されたウレタンプレポリマーが、イソシアネート基（NCO基）を残しつつ固形化する。これを溶融塗布すると、冷却硬化後に空气中や被着材に含まれる水分と反応し鎖延長反応と架橋反応を起こす。

変性オレフィン系重合体は、ウレタンプレポリマー製造時に、反応系に存在させればよく、ポリオール等の活性水素含有化合物原料に予め分散させておいてもよい。また、ウレタンプレポリマー製造後に、変性オレフィン系重合体を配合し、混練してもよい。

[0069] ホットメルト接着剤は、熱可塑性ポリウレタン樹脂を主成分とする固形の接着剤である。

この接着剤において、変性オレフィン系重合体は、ポリウレタン樹脂もしくはウレタンプレポリマー製造時に、反応系に存在させればよく、ポリオール等の活性水素含有化合物原料に予め分散させておいてもよい。また、ポリウレタン樹脂もしくはウレタンプレポリマー製造後に、変性オレフィン系重合体を配合し、混練してもよい。

[0070] （活性水素化合物と変性ポリオレフィンとの混合）

本発明の変性ポリオレフィンを含むウレタン樹脂系組成物の製造において、変性ポリオレフィンの混合は、前記した如く、ポリウレタン樹脂もしくは

ウレタンプレポリマー製造時に、反応系に存在させる、あるいはポリオール等の活性水素含有化合物原料に予め分散させておく。また、ポリウレタン樹脂もしくはウレタンプレポリマー製造後に、変性オレフィン系重合体を配合し、混練してもよい。

これらのうち、特に、二液硬化型接着剤においては、現場施工を考えると、変性ポリオレフィン、ポリオール等の活性水素含有化合物原料に予め分散させておくことが好ましい。

[0071] ポリオール等の活性水素含有化合物と変性ポリオレフィンを混合する際には、変性ポリオレフィンの分散性を上げるために、加熱して混合してもよい。変性ポリオレフィンの混合率は、活性水素化合物 100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 50 質量部、より好ましくは 1 ~ 30 質量部、更に好ましくは 2 ~ 20 質量部である。

必要に応じて添加剤を混合し、攪拌翼を用いて攪拌してもよいが、せん断力を加えて製造することが好ましい。せん断応力を加えて分散組成物を得る方法として、50 ~ 300℃に加熱した押出機を使用する方法を採用することができる。この場合、加圧下でせん断をかけることができるため、100℃を超える温度条件を採用することができる。また、ホモジナイザーを用いて、5,000 ~ 20,000 rpm の回転数、0 ~ 100℃の温度条件下、30 秒間 ~ 2 時間程度攪拌することにより、分散性組成物を得ることができる。

[0072] また、活性水素化合物とポリイソシアネートを反応させてプレポリマーとし、該プレポリマーに変性ポリオレフィンを混合した場合であっても、ウレタン樹脂系組成物中における変性ポリオレフィンの分散性が向上すると考えられる。

[0073] ジオールやポリオール等の活性水素含有化合物と変性ポリオレフィンを混合する際に、活性水素含有化合物中の変性ポリオレフィンの分散性をさらに向上させるために界面活性剤を使用することができる。

本発明で用いる界面活性剤としては、非イオン系界面活性剤又はアニオン

系界面活性剤が好適に用いられる。非イオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；エチレンオキサイドの付加量が10～80質量%のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、さらにはポリアルキレングリコール系、脂肪酸エステル系等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、さらにはメチルタウリン酸塩、エーテルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等が挙げられる。

また、第4級アンモニウム塩やアミン塩類等のカチオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

[0074] なお、水と変性ポリオレフィンのエマルジョンは、接着剤や塗料のプライマーに使用でき、また、フィルムにコーティング後乾燥することで、シーラント層の形成や保護フィルムや床、壁のコーティング等に使用することができる。

また、上記エマルジョンをプライマーとして使用し、本発明の接着剤を塗布すると接着強度が一層向上することが考えられる。

実施例

[0075] 次に、本発明を実施例によりさら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。

[0076] <極限粘度 $[\eta]$ >

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：2～3 mL、毛細管直径：0.44

～0.48 mm)、溶媒としてテトラリンを用いて、0.02～0.16 g / d L の溶液を 135℃にて測定した。

[0077] <DSC測定>

(1) 融点 ($T_m - D$) 及び融解吸熱量 ($\Delta H - D$)

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 10 mg を窒素雰囲気下 -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カーブから融解吸熱量 ($\Delta H - D$) として求めた。また、得られた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から融点 ($T_m - D$) を求めた。

なお、融解吸熱量 ($\Delta H - D$) は、熱量変化の無い低温側の点と熱量変化の無い高温側の点とを結んだ線をベースラインとして、より得られた融解吸熱カーブのピークを含むライン部分と当該ベースラインとで囲まれる面積を求めることで算出した。

[0078] (2) 半結晶化時間

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 10 mg を 25℃で5分間保持し、320℃/秒で220℃に昇温し5分間保持した後、320℃/秒で25℃に冷却し、5分間保持することにより、等温結晶化過程における、発熱量の時間変化を測定した。等温結晶化開始時から結晶化完了時までの発熱量の積分値を100%とした時、等温結晶化開始時から発熱量の積分値が50%となるまでの時間を半結晶化時間として求めた。

[0079] <GPC測定>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) を測定し、分子量分布 (M_w / M_n) を求めた。測定には、下記の装置および条件を使用し、ポリスチレン換算の重量平均分子量および数平均分子量を得た。分子量分布 (M_w / M_n) は、これらの重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) より算出した値である。

(GPC測定装置)

カラム：東ソー（株）製「TOSO GMHHR-H(S)HT」

検出器：液体クロマトグラム用RI検出 ウォーターズ・コーポレーション製「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 mL/分

試料濃度：2.2 mg/mL

注入量：160 μL

検量線：Universal Calibration

解析プログラム：HT-GPC (Ver. 1.0)

[0080] <NMR測定>

以下に示す装置および条件で、 ^{13}C -NMRスペクトルの測定を行い、[mmmm]、[rrrr]、[rmrm]、[mmrr]、[rmmr]、[mm]、[rr]及び[mr]を求めた。なお、ピークの帰属は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案された方法に従った。

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：220 mg/mL

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：10,000回

[0081] (計算式)

$$M = m / S \times 100$$

$$R = \gamma / S \times 100$$

$$S = P_{\beta\beta} + P_{\alpha\beta} + P_{\alpha\gamma}$$

S : 全プロピレン単位の側鎖メチル炭素原子のシグナル強度

$P_{\beta\beta}$: 19.8 ~ 22.5 ppm

$P_{\alpha\beta}$: 18.0 ~ 17.5 ppm

$P_{\alpha\gamma}$: 17.5 ~ 17.1 ppm

γ : ラセミペンタッド連鎖 : 20.7 ~ 20.3 ppm

m : メソペンタッド連鎖 : 21.7 ~ 22.5 ppm

[0082] <酸価>

酸価は、JIS K2501 : 2003に基づいて測定した。

[0083] <IR測定>

変性する前のオレフィン系重合体と有機酸とのブレンド物を、0.1 mm のスペーサーを用いてプレスしてからIRを測定し、特徴的なカルボニル (1600 ~ 1900 cm^{-1}) の吸収量と有機酸の仕込量とから検量線を作成し、酸変性体のプレス板のIR測定を行い、酸変性量を測定した。

IR測定機器 : 日本分光 (株) 製、商品名 : 「FT/IR-5300」

[0084] 製造例 1

〔 (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ライドの製造 〕

窒素気流下、200ミリリットルのシュレンク瓶に (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) 2.5 g (7.2ミリモル) とエーテル100ミリリットルを加えた。

-78℃に冷却しn-ブチルリチウム (n-BuLi) のヘキサン溶液 (1.6モル/リットル) を9.0ミリリットル (14.8ミリモル) 加えた後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20ミリリットルで洗浄し減圧乾

燥することによりリチウム塩を白色固体として定量的に得た。

シュレンク瓶中、(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) のリチウム塩 (6.97ミリモル) をTHF (テトラヒドロフラン) 50ミリリットルに溶解し、室温でヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル (14.2ミリモル) をゆっくりと滴下し12時間攪拌した。

溶媒を留去し、エーテル50ミリリットル加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し、溶媒を除去することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9ミリモル) を得た。(収率84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に、上記で得られた (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ン) 3.04 g (5.9ミリモル) とエーテル50ミリリットルを加えた。-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム (n-BuLi) のヘキサン溶液 (1.6モル/リットル) を7.4ミリリットル (11.8ミリモル) 加えた後、室温で12時間攪拌した。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06 gを得た。

窒素気流下、上記で得られたリチウム塩3.06 gをトルエン50ミリリットルに懸濁させた。これを-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1ミリモル) のトルエン (20ミリリットル) 懸濁液を滴下した。滴下後、室温で6時間攪拌した。この反応溶液の溶媒を留去後、得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-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の黄色微結晶0.9 g (1.33ミリモル) を得た (収率26%)。

上記で得られた黄色微結晶の¹H-NMRを求めたところ、次の結果が得ら

れた。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz , CDCl_3) : δ 0.0 (s, $-\text{SiMe}_3-$, 18H), 1.02, 1.12 (s, $-\text{Me}_2\text{Si}-$, 12H), 2.51 (dd, $-\text{CH}_2-$, 4H), 7.1–7.6 (m, Ar-H , 8H)

[0085] 製造例 2

(ブテンー 1 の重合)

加熱乾燥した 2 リットルオートクレーブに、ヘプタン 600 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.6 ミリモル、製造例 1 で得られた (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ライドを 5.0 マイクロモル、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 15.0 マイクロモルを加え、さらに水素 0.02 MPa 導入した。重合温度 56°C に昇温しながら、ブテンー 1 を全圧で 0.20 MPa まで昇圧し、60 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、ポリブテンー 1 を 90 g 得た。

得られたポリブテンー 1 の極限粘度 $[\eta]$ は 0.46 デシリットル/g、重量平均分子量 (Mw) は 52,800、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.8、立体規則性 (メソペンタッド分率 : mmm) は 71.4 モル%、融点 (T_m-D) は 71.6°C であった。

[0086] 製造例 3

(無水マレイン酸変性ポリブテンー 1 の製造)

窒素導入管およびジムロート管、攪拌装置付の 0.5 リットルセパラフラスコに上記で得られたポリブテンー 1 を 60 g および無水マレイン酸 6 g を投入し、窒素雰囲気下で、バス温を用い、130°C の昇温し、昇温後、内容物が熔融後、攪拌を開始した。その後、「パーヘキサ 25 B」(日油(株)製)を 0.6 g 投入し、150°C に昇温後、1 時間攪拌した。得られた反応物を加熱減圧下で乾燥することにより目的物を得た。

得られた無水マレイン酸変性ポリブテンー 1 の極限粘度 $[\eta]$ は 0.45

デシリットル／g、重量平均分子量（ M_w ）は51,800、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.9、立体規則性（メソペンタッド分率 [mmmm]）は71.4モル%、メソトリアッド分率 [mm] は83.5モル%、融点（ T_m-D ）は67.2℃、 $\Delta H-D$ は32 J／g、 T_g は−35℃であった。酸価は68 mg KOH／g、半結晶化時間は27分であった。

[0087] 製造例4

（ポリブテンー1の重合）

製造例2の重合温度56℃に代えて、70℃にした以外は製造例2と同様に行った。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、ブテン重合体を75 g得た。

得られたポリブテンー1の極限粘度 [η] は0.17デシリットル／g、重量平均分子量（ M_w ）は16,700、分子量分布（ M_w/M_n ）は2.0、立体規則性（メソペンタッド分率 [mmmm]）は64.7モル%、融点（ T_m-D ）は65.4℃であった。

[0088] 製造例5

（無水マレイン酸変性ポリブテンー1の製造）

製造例4のポリブテンー1を用いた以外は、製造例3と同様に実施した。得られた無水マレイン酸変性ポリブテンー1の極限粘度 [η] は0.17デシリットル／g、重量平均分子量（ M_w ）は17,300、分子量分布（ M_w/M_n ）は2.1、立体規則性（メソペンタッド分率 [mmmm]）は64.7モル%、メソトリアッド分率 [mm] は80.2モル%、融点（ T_m-D ）は65.1℃、 $\Delta H-D$ は56.7 J／gであった。酸価は43 mg KOH／g、半結晶化時間は130分であった。

[0089] 実施例1

（無水マレイン酸変性ポリブテンー1のポリオレフィンポリオール中への分散体の作製）

50 mLのサンプル瓶に製造例3で得られた無水マレイン酸変性ポリブテンー1を5 g投入し、130℃のオイルバス中で溶融させた。その中に光

興産（株）製ポリオレフィンポリオール（製品名：「E P O LTM」、水酸基含量 0.93 mol/kg ） 45 g を投入した。I K A ジャパン株式会社製のホモジナイザー「D I 2 5」を用いて $13,500 \text{ rpm}$ で1分間攪拌することにより分散性組成物 A を得た。このものは、ほぼ均一な溶解状態であった。

[0090] 実施例 2

（無水マレイン酸変性ポリブテンー 1 のポリプロピレングリコール中への分散体の作製）

50 mL のサンプル瓶に製造例 5 で得られた無水マレイン酸変性ポリブテンー 1 を 2.5 g 投入し、 130°C のオイルバス中で溶融させた。その中に和光純薬工業（株）製ポリプロピレングリコール（「ポリプロピレングリコール 3000」、トリオールタイプ、水酸基含量 1.00 mol/kg ） 47.5 g を投入した。I K A ジャパン株式会社製のホモジナイザー「D I 2 5」を用いて $13,500 \text{ rpm}$ で1分間攪拌することにより分散性組成物 B を得た。

[0091] 実施例 3

（ウレタン系接着剤）

実施例 1 で得られた分散性組成物 A 10.00 g 、ジイソシアネート（MDI、東ソー株式会社製、「M i l l i o n a t e M T L」） 1.31 g を 100 mL のディスポーザブル容器中に投入した。T H I N K Y 社製「P l a n e t a r y V a c u u m M i x i e r A R V - 3 1 0」で攪拌し、ウレタン系接着剤組成物を得た。この接着剤組成物をポリプロピレン製キャストフィルム（ $15 \text{ cm} \times 11 \text{ cm}$ 、 $50 \mu\text{m}$ ）の 11 cm 側端から 5 cm の範囲にバーコーターで塗布後（約 $50 \mu\text{m}$ 厚）に $100 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ のアルミニウム製平板を 3 枚敷き詰め、ハンドローラーで圧着した。それを 70°C のオーブンで 24 時間処理した後、アルミニウム製平板の形に合わせてポリプロピレン製キャストフィルムをカットすることにより、接着強度評価用サンプルを得た。

室温で剥離速度を100mm/minにした180度剥離法により剥離強度を測定した。3点測定したときのそれぞれの最大強度の平均値を算出、結果を表1に示した。

[0092] 実施例4

(ウレタン系接着剤)

実施例2で得られた分散性組成物B 10.00g、ジブチルチンジラウレート 0.07g、ジイソシアネート(MDI、東ソー株式会社製、「Millionate MTL」) 1.39gを100mLのディスポーザブル容器中に投入した。THINKY社製「Planetary Vacuum Mixer ARV-310」で攪拌し、ウレタン系接着剤組成物を得た。この接着剤組成物をポリプロピレン製キャストフィルム(15cm x 11cm、50μm)の11cm側端から5cmの範囲にバーコーターで塗布後(約50μm厚)に100mm x 25mm x 2mmのアルミニウム製平板を3枚敷き詰め、ハンドローラーで圧着した。それを70℃のオーブンで24時間処理した後、アルミニウム製平板の形に合わせてポリプロピレン製キャストフィルムをカットすることにより、接着強度評価用サンプルを得た。

室温で剥離速度を100mm/minにした180度剥離法により剥離強度を測定した。3点測定したときのそれぞれの最大強度の平均値を算出、結果を表1に示した。

[0093] 比較例1

実施例3において、分散性組成物A 10.00gの代わりに出光興産(株)製ポリオレフィンポリオール(製品名:「EPOL™」、水酸基含量0.93mol/kg) 10.00gを用いた以外は、同様にして接着強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定した。結果を表1に示した。

[0094] 比較例2

実施例4において、分散性組成物B 10.00gの代わりに和光純薬工業(株)製ポリプロピレングリコール(「ポリプロピレングリコール300

0」、トリオールタイプ、 1.00mol/kg 10.00g を用いた以外は、同様にして接着強度測定用サンプルを作製し、剥離強度を測定した。結果を表1に示した。

[0095] [表1]

	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
平均最大強度(N/25mm)	13.0	8.7	7.5	0.5
剥離形態	凝集破壊	凝集破壊	界面剥離	界面剥離

[0096] 製造例6

(オクテンー1の重合)

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、事前に3時間、窒素バブリング処理した出光興産(株)社製「リニアレン8」(オクテンー1) 400mL 、トリイソブチルアルミニウム 0.6mmol 、製造例1で得られた(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ライドを 15.0mmol 、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 45.0mmol を加え、さらに水素 0.05MPa 導入し、重合温度 85°C に昇温し、60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、ポリオクテンー1を 268g 得た。

得られたポリオクテンー1の極限粘度 $[\eta]$ は 0.15dL/g 、重量平均分子量 (M_w)は $35,900$ 、分子量分布 (M_w/M_n)は 2.3 、立体規則性(メソペンタッド分率 $[\text{mmmm}]$)は 42.3% 、融点 (T_m-D)は観測されなかった。

[0097] 製造例7

(無水マレイン酸変性ポリオクテンー1の製造)

ポリブテンー1の代わりに、製造例6のポリオクテンー1を用いた以外は、製造例3と同様に実施した。得られた無水マレイン酸変性ポリオクテンー1の極限粘度 $[\eta]$ は 0.17dL/g 、重量平均分子量 (M_w)

は38, 700、分子量分布 (M_w/M_n) は2.68、立体規則性 (メソペンタッド分率 [mmmm]) は42.4モル%、結晶化ピークが観測されなかった、融点 (T_m-D) は観測されなかった。酸価は20mg KOH/gであった。

[0098] 実施例5

(無水マレイン酸変性ポリオクテンー1によるポリウレタン系接着剤の改質)

窒素ボックスにて、20mLのサンプル瓶にコニシ株式会社製 一液硬化型ウレタン樹脂系接着剤「KU928C-X アプリパック」 9.5g、製造例7で製造した無水マレイン酸変性ポリオクテンー1 0.5gを投入し、スパチュラでよく攪拌することにより、ウレタン系プレポリマーと無水マレイン酸変性ポリオクテンー1の接着剤組成物を得た。この接着剤組成物をポリプロピレン製キャストフィルム (15cm x 11cm、50 μ m) の11cm側端から5cmの範囲にバーコーターで塗布後 (約50 μ m厚) に100mm x 25mm x 2mmのアルミニウム製平板を3枚敷き詰め、ハンドローラーで圧着した。それを20℃、湿度50%の部屋で3日間放置後、アルミニウム製平板の形に合わせてポリプロピレン製キャストフィルムをカットすることにより、接着強度評価用サンプルを得た。

室温で剥離速度を100mm/minにした180度剥離法により剥離強度を測定した。3点測定したときのそれぞれの最大強度の平均値を算出、結果を表2に示した。

[0099] 実施例6

(無水マレイン酸変性ポリブテンー1によるポリウレタン系接着剤の改質)

窒素ボックスにて、500mLのセパラフラスコにコニシ株式会社製 一液硬化型ウレタン樹脂系接着剤「KU928C-X アプリパック」 95.0g、製造例3で製造した無水マレイン酸変性ポリブテンー1 5.0gを投入し、三方コック付の三口フラスコで蓋をした。

その容器に窒素管を接続し、窒素気流下、110℃のオイルバスで、無水

マレイン酸変性ポリブテンー 1 を融解させながら、スパチュラでよく攪拌することにより、ウレタン系プレポリマーと無水マレイン酸変性ポリブテンー 1 の接着剤組成物を得た。この接着剤組成物をポリプロピレン製キャストフィルム (15 cm x 11 cm、50 μ m) の 11 cm 側端から 5 cm の範囲にバーコーターで塗布後 (約 50 μ m 厚) に 100 mm x 25 mm x 2 mm のアルミニウム製平板を 3 枚敷き詰め、ハンドローラーで圧着した。それを 20℃、湿度 50% の部屋で 3 日間放置後、アルミニウム製平板の形に合わせてポリプロピレン製キャストフィルムをカットすることにより、接着強度評価用サンプルを得た。

室温で剥離速度を 100 mm/min にした 180 度剥離法により剥離強度を測定した。3 点測定したときのそれぞれの最大強度の平均値を算出、結果を表 2 に示した。

[0100] 製造例 8

(無水マレイン酸変性ポリプロピレンの製造)

内容積 1 L のオートクレーブに窒素気流下、ヘプタン 400 mL を投入し、室温下でトリイソブチルアルミニウムのヘプタン溶液 0.15 mL (2 mmol/L, 0.3 mmol) を投入した。さらに水素を 0.25 MPa、プロピレンを全圧 0.85 MPa になるように導入した。その後、攪拌しながら 70℃ まで昇温し、(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ライドのトルエン溶液 0.08 mL (10 μ mol/mL)、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) ボレーートのヘプタンスラリー 0.20 mL (20 μ mol/mL) を投入し、30 分間重合を行った。重合終了後、脱圧し、反応溶液をメタノール 2 L に投入することにより、ポリプロピレン 154 g を得た。

得られたポリプロピレンを製造例 3 と同様に変性した。得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレンの極限粘度 $[\eta]$ は 0.58 デシリットル/g、重量平均分子量 (M_w) は 52,900、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.

2、立体規則性（メソペンタッド分率：mmmm）は47.2モル%、融点（ T_m ）は78.0℃、 ΔH は35.2 J/gであった。酸価は71 mg KOH/gであった。半結晶化時間は20分であった。

[0101] 実施例7

（変性ポリプロピレンによるポリウレタン系接着剤の改質）

変性ポリブテン-1の代わりに、製造例8の変性ポリプロピレンを用いた以外は実施例6と同様に実施した。

[0102] 比較例3

コニシ株式会社製 一液硬化型ウレタン樹脂系接着剤「KU928C-X アプリパック」をポリプロピレン製キャストフィルム（15 cm × 11 cm、50 μ m）の11 cm側端から5 cmの範囲にバーコーターで塗布後（約50 μ m厚）に100 mm × 25 mm × 2 mmのアルミニウム製平板を3枚敷き詰め、ハンドローラーで圧着した。それを20℃、湿度50%の部屋で3日間放置後、アルミニウム製平板の形に合わせてポリプロピレン製キャストフィルムをカットすることにより、接着強度評価用サンプルを得た。

室温で剥離速度を100 mm/minにした180度剥離法により剥離強度を測定した。3点測定したときのそれぞれの最大強度の平均値を算出、結果を表2に示した。

[0103] [表2]

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3
平均最大強度(N/25mm)	8.8	12.5	7.7	7.0
剥離形態	界面剥離	凝集破壊	界面剥離	界面剥離

産業上の利用可能性

[0104] 本発明のポリウレタン樹脂は、変性オレフィン系重合体を含むため、接着剤として用いた場合、従来のウレタン系接着剤に比して金属やポリオレフィンへの接着強度が改善できる。また、塗料として用いた場合も、金属やポリ

オレフィン系材料を素地としたときに剥がれにくい塗膜を形成することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記（１）～（３）を満たす変性オレフィン系重合体を含むポリウレタン樹脂。

（１）テトラリン溶媒中 135°C にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が $0.01 \sim 2.5 \text{ dL/g}$ である。

（２）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で５分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた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として定義される融点（ $T_m - D$ ）が観測されないかあるいは $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

（３）示差走査型熱量計（DSC）で測定される半結晶化時間が３分以上、または示差走査型熱量計（DSC）で測定される結晶化ピークが観測されない。

[請求項2] 変性オレフィン系重合体の含有量が、ポリウレタン樹脂全量に対して 0.1 質量％以上、 30 質量％以下である、請求項１に記載のポリウレタン樹脂。

[請求項3] 変性オレフィン系重合体の 50 モル％以上が、プロピレンモノマー、１－ブテンモノマー、及び炭素数 $6 \sim 12$ の α -オレフィンからなる群から選択される少なくとも一種のモノマーで構成される、請求項１又は２に記載のポリウレタン樹脂。

[請求項4] 変性オレフィン系重合体が下記（４）を満たす、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂。

（４）示差走査型熱量計（DSC）を用い、試料を窒素雰囲気下 -10°C で５分間保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから得られる融解吸熱量（ $\Delta H - D$ ）が $0 \sim 80 \text{ J/g}$ である。

[請求項5] 変性オレフィン系重合体が下記（５）を満たす、請求項１～４のいずれか１項に記載のポリウレタン樹脂。

(5) 酸価が10～250 mg KOH/gである。

[請求項6] 変性オレフィン系重合体が下記(6)を満たす、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリウレタン樹脂。

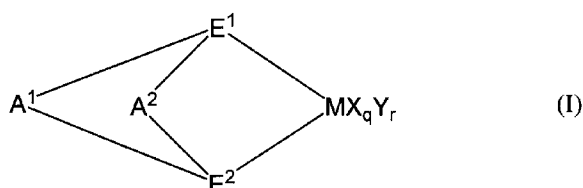
(6) メソトリアッド分率 [mm] が55～90モル%である。

[請求項7] 変性オレフィン系重合体が、メタロセン系触媒を使用して製造したオレフィン系重合体をラジカル開始剤及び有機酸を用いて改質処理したものである、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリウレタン樹脂。

[請求項8] メタロセン系触媒が、(i) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、並びに

(ii) (ii-1) 該(i)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(ii-2) アルミノキサンからなる群から選ばれる少なくとも一種の成分を含む、請求項7に記載のポリウレタン樹脂。

[化1]



〔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し、 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、又それらは互いに同一でも異なってもよく、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

のYは同じでも異なってもよく、他のY、 E^1 、 E^2 又はXと架橋していてもよく、 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。]

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載のポリウレタン樹脂からなる接着剤。

[請求項10] 二液硬化型ポリウレタン接着剤である、請求項9に記載の接着剤。

[請求項11] 活性水素含有化合物に下記(1)～(3)を満たす変性オレフィン系重合体を分散させた組成物を主剤とする二液硬化型ポリウレタン接着剤。

(1) テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～2.5 dL/gである。

(2) 示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-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として定義される融点($T_m - D$)が観測されないかあるいは0～100℃である。

(3) 示差走査型熱量計(DSC)で測定される半結晶化時間が3分以上、または示差走査型熱量計(DSC)で測定される結晶化ピークが観測されない。

[請求項12] 組成物における活性水素含有化合物の含有量が、活性水素含有化合物と変性オレフィン系重合体との合計に対して99～50質量%であ

る、請求項 11 に記載の二液硬化型ポリウレタン接着剤。

[請求項13] 一液硬化型ポリウレタン接着剤である、請求項 9 に記載の接着剤。

[請求項14] 反応性ホットメルト接着剤である、請求項 9 に記載の接着剤。

[請求項15] ホットメルト接着剤である、請求項 9 に記載の接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/62(2006.01)i, C08F8/46(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C09J123/26(2006.01)i, C09J175/04(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)

C08G18/00-18.87, C08F8/00-8/50, C08L1/00-101/14, C09J4/00-201/101

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-98072 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 29 May 2014 (29.05.2014), claims 1 to 11; paragraphs [0020], [0038] to [0048], [0116] to [0118] & WO 2013/183611 A1	1-15
A	JP 2001-146580 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), claims 1 to 9 & US 6858676 B1 claims 1 to 19 & WO 2001/005853 A1	1-15

☒ 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
28 September 2016 (28.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/071446

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 2002-241691 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 28 August 2002 (28.08.2002), claims 1 to 9 (Family: none)	1-15
E, A	JP 2016-151014 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 August 2016 (22.08.2016), claims 1 to 10 (Family: none)	1-15
A	JP 2005-232326 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 02 September 2005 (02.09.2005), claims 1 to 10 (Family: none)	1-15
A	US 6231804 B1 (Akira Yamauchi), 15 May 2001 (15.05.2001), claims 1 to 30 & JP 10-279632 A & WO 1998/044042 A1	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/62(2006.01)i, C08F8/46(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C09J123/26(2006.01)i, C09J175/04(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. C08G 18/00-18.87, C08F 8/00-8/50, C08L 1/00-101/14, C09J 4/00-201/101

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

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 2014-98072 A (出光興産株式会社) 2014.05.29, 請求項1-11, [0020], [0038] - [0048], [0116] - [0118] & WO 2013/183611 A1	1-15
A	JP 2001-146580 A (住友化学工業株式会社) 2001.05.29, 請求項1-9 & US 6858676 B1, 請求の範囲1-19 & WO 2001/005853 A1	1-15

☑ 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

28.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

久保田 英樹

4 J

3776

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2002-241691 A (三洋化成工業株式会社) 2002.08.28, 請求項 1 - 9 (ファミリーなし)	1-15
E, A	JP 2016-151014 A (出光興産株式会社) 2016.08.22, 請求項 1 - 10 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2005-232326 A (出光興産株式会社) 2005.09.02, 請求項 1 - 10 (ファミリーなし)	1-15
A	US 6231804 B1 (Akira Yamauchi) 2001.05.15, 請求の範囲 1 - 30 & JP 10-279632 A & WO 1998/044042 A1	1-15