

(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8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/129301 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 10/06 (2006.01) C09J 123/04 (2006.01)  
C08L 23/04 (2006.01) C09J 123/10 (2006.01)  
C08L 23/10 (2006.01) C09J 191/06 (2006.01)  
C09J 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052469
- (22) 国際出願日: 2014年2月3日(03.02.2014)
- (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 2013-033909 2013年2月22日(22.02.2013) 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: 藤波 弘樹(FUJINAMI, Hiroki); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 飯島一裕(HASHIMA, Kazuhiro); 〒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). 武部 智明(TAKEBE, Tomoaki); 〒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))



WO 2014/129301 A1

(54) Title: PROPYLENE-TYPE POLYMER AND HOT-MELT ADHESIVE AGENT

(54) 発明の名称: プロピレン系重合体及びホットメルト接着剤

(57) Abstract: Provided are: a propylene-type polymer which can improve heat creep resistance; and a hot-melt adhesive agent having excellent heat creep resistance. A propylene-type polymer which satisfies the requirements represented by formulae (1) and (2) shown below; and a hot-melt adhesive agent containing 1 to 50 mass% of the propylene-type polymer. (1)  $125 \leq$  (tensile elastic modulus (MPa) at 23°C)  $\leq 400$  (2)  $100 \leq$  (elongation at break (%) at 23°C)  $\leq 1000$

(57) 要約: 耐熱クリープ性を高めるプロピレン系重合体及び耐熱クリープ性に優れたホットメルト接着剤を提供する。下記(1)及び(2)を満たすプロピレン系重合体、並びに、該プロピレン系重合体を1~50質量%含有するホットメルト接着剤。(1)  $125 \leq$  23°Cにおける引張弾性率 (MPa)  $\leq 400$  (2)  $100 \leq$  23°Cにおける破断伸び (%)  $\leq 1000$

## 明 細 書

発明の名称： プロピレン系重合体及びホットメルト接着剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン系重合体及びホットメルト接着剤に関し、詳しくはホットメルト接着剤の改質剤として適用し得るプロピレン系重合体及びそれを用いたホットメルト接着剤に関する。

### 背景技術

[0002] ホットメルト接着剤は、無溶剤の接着剤であり、加熱溶解することで被着体に塗工後、冷却することで固化して接着性を発現するので、瞬間接着及び高速接着が可能であるという特徴を有し、幅広い分野で使用されている。ホットメルト接着剤で接着される被着材もそれらの使用条件も様々であり、現在、各種用途向けに種々のホットメルト接着剤が開発され市場に供給されており、使用条件についても低温から高温までの様々な使用温度が想定されている。

一般に、接着部に長時間一定の応力が加わると、接着剤の破壊強さ以下の応力でも伸びを生じて破壊するというクリープ現象が起きるが、高温下ではそれが顕著にあらわれる。近年、耐熱性、特に耐熱クリープ性に優れるホットメルト接着剤が求められている。

[0003] 特許文献1には、エチレン系共重合体をベースポリマーとし、これに粘着付与樹脂及びワックスを含有するホットメルト接着剤が開示されている。しかし、このものは低温において高い接着力を有するものの、接着剤としての耐熱性、特に耐熱クリープ特性が悪い。

特許文献2には、ホットメルト接着剤の耐熱性を向上させるために、特定のポリマー（官能化メタロセン重合体）をベースポリマーとして使用することが開示されている。しかし、特許文献2に記載のホットメルト接着剤は、ユーザーが要求する耐熱性を十分に満足するものではなかった。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開平8-183941号公報

特許文献2：特表2010-518235号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、耐熱クリープ性を高めるプロピレン系重合体及び耐熱クリープ性に優れたホットメルト接着剤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、以下のプロピレン系重合体、ホットメルト接着剤及び接着方法が提供される。

[1] 下記(1)及び(2)を満たすプロピレン系重合体。

(1)  $125 \leq 23^\circ\text{C}$ における引張弾性率 (MPa)  $\leq 400$

(2)  $100 \leq 23^\circ\text{C}$ における破断伸び (%)  $\leq 1000$

[2] 前記プロピレン系重合体がプロピレン単独重合体である、上記[1]に記載のプロピレン系重合体。

[3] 下記(a)～(d)を満たす、上記[1]又は[2]に記載のプロピレン系重合体。

(a) [mmm] = 20～80モル%

(b) 重量平均分子量 (Mw) = 10,000～80,000

(c)  $M_w/M_n \leq 2.5$

(d) [r m r m] < 2.5モル%

[4] 更に下記(a')及び(b')を満たす、上記[3]に記載のプロピレン系重合体。

(a') [mmm] = 60～80モル%

(b') 重量平均分子量 (Mw) = 10,000～55,000

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載のプロピレン系重合体を1～50質量%含有するホットメルト接着剤。

[6] エチレン系重合体 (A) 100質量部に対して、前記プロピレン系重合体を1~30質量部を含有する、上記[5]に記載のホットメルト接着剤。

[7] 前記エチレン系重合体 (A) がエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である、上記[6]に記載のホットメルト接着剤。

[8] 前記エチレン系重合体 (A) がエチレン-1-オクテン共重合体である、上記[6]又は[7]に記載のホットメルト接着剤。

[9] 前記エチレン系重合体 (A) が、エチレンから導かれる構成単位を63~65質量%、1-オクテンから導かれる構成単位を35~37質量%含有するエチレン-1-オクテン共重合体である、上記[8]に記載のホットメルト接着剤。

[10] エチレン系重合体 (A) 100質量部に対して、粘着付与樹脂 (C) 50~200質量部及びワックス (D) 50~200質量部を更に含む、上記[5]~[9]のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

[11] 上記[5]~[10]のいずれかに記載のホットメルト接着剤を溶解し、少なくとも1つの基材に塗布する工程、及び塗布されたホットメルト接着剤に他の基材を接着する工程を含む、基材と他の基材との接着方法。

## 発明の効果

[0007] 本発明のプロピレン系重合体を改質剤として含有するホットメルト接着剤は、耐熱クリープ性に優れる。

## 発明を実施するための形態

[0008] [プロピレン系重合体]

本発明における「プロピレン系重合体」とは、プロピレン単位が主成分であるプロピレン系重合体であり、プロピレン単独重合体又はプロピレン単位の共重合比が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%以上の共重合体である。また、プロピレン単独重合体1種のみであってもよく、分子量や立体規則性等が異なる2種以上のプロピレン単独重合体の混合物であってもよい。

[0009] 本発明のプロピレン系重合体は、下記（１）及び（２）を満たす。

（１） $125 \leq 23^{\circ}\text{C}$ における引張弾性率（MPa） $\leq 400$

（２） $100 \leq 23^{\circ}\text{C}$ における破断伸び（％） $\leq 1000$

一般に、引張弾性率が小さいほど柔軟性があり、軟質材料として好適である。また、引張破断伸びが大きいほど曲げ加工時の切れが少なく、良好である。本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、耐熱クリープ性は、樹脂の伸長性と剛性（弾性）とのバランスに支配されていることを見出した。すなわち、高剛性（高弾性率）であるほど、一定荷重による樹脂の伸長変形を遅延させることが可能であるが、その一方で、高伸長性であるほど、一定荷重での樹脂の破壊を遅延させることが可能となる。したがって、樹脂の引張弾性率及び破断伸びをそれぞれ特定の範囲内とすることで、当該樹脂を用いたホットメルト接着剤の耐熱クリープ性を向上させることができることを見出した。本発明は、このような知見に基づき、なされるに至ったものである。

[0010] （引張弾性率）

本発明のプロピレン系重合体の $23^{\circ}\text{C}$ における引張弾性率は、 $125\text{ MPa}$ 以上、好ましくは $150\text{ MPa}$ 以上、より好ましくは $180\text{ MPa}$ 以上であり、また、 $400\text{ MPa}$ 以下、好ましくは $350\text{ MPa}$ 以下、より好ましくは $300\text{ MPa}$ 以下である。ホットメルト接着剤と被着体との接着強度の観点から、被着体表面の凹凸にホットメルト接着剤を密着させるためには適度に柔らかいことが重要であり、その一方で、被着体表面の凹凸に密着したホットメルト接着剤が容易に剥がれないようにするためには適度に硬いことが重要である。

本発明のプロピレン系重合体の引張弾性率は、実施例に記載の方法で測定される。

本発明のプロピレン系重合体の引張弾性率は、重合条件（反応温度、反応時間、触媒、助触媒）を変動させたり、重合の際に添加剤を添加したり、引張弾性率が異なる別のプロピレン系重合体と混合したりして [mmmm] を調整することで、所望の範囲内に調節することができる。

## [0011] (破断伸び)

本発明のプロピレン系重合体の23℃における破断伸びは、100%以上、好ましくは200%以上、より好ましくは300%以上、特に好ましくは400%以上であり、また、1000%以下、より好ましくは800%以下、より好ましくは750%以下、更に好ましくは700%以下である。ホットメルト接着剤と被着体との接着強度の観点から、被着体表面の凹凸にホットメルト接着剤を密着させるためには適度に柔らかいことが重要である。一方、柔らかすぎると剥離しやすくなるため好ましくない。

本発明のプロピレン系重合体の破断伸びは、実施例に記載の方法で測定される。

本発明のプロピレン系重合体の破断伸びは、重合条件（反応温度、反応時間、触媒、助触媒）を変動させたり、重合の際に添加剤を添加したり、破断伸びが異なる別のプロピレン系重合体と混合したりすることで、所望の範囲内に調節することができる。

[0012] また、本発明のプロピレン系重合体は、下記（a）～（d）を満たすことが好ましく、より好ましくは更に下記（a'）及び（b'）を満たし、更に好ましくは更に下記（e）を満たし、より更に好ましくは更に下記（f）を満たす。

（a） $[m m m m] = 20 \sim 80$ モル%

（a'） $[m m m m] = 60 \sim 80$ モル%

（b）重量平均分子量（ $M_w$ ） $= 10,000 \sim 80,000$

（b'）重量平均分子量（ $M_w$ ） $= 10,000 \sim 55,000$

（c） $M_w / M_n \leq 2.5$

（d） $[r m r m] < 2.5$ モル%

（e）融点（ $T_m - D$ ） $= 0 \sim 140^\circ\text{C}$

（f）極限粘度 $[\eta] = 0.01 \sim 2.0$ デシリットル/g

上記において、 $[m m m m]$ はメソペンタッド分率、 $[r m r m]$ はラセミメソラセミメソペンタッド分率を表す。

[0013] 本発明のプロピレン系重合体は、プロピレン単独重合体であることが好ましいが、プロピレンと他のオレフィンとの共重合体であってもよい。

プロピレン系共重合体におけるプロピレン以外のモノマーとしては、エチレン及び炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィン（好ましくは炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィン）が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、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-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。

[0014] 本発明において、メソペンタッド分率 [mmmm] 及びラセミメソラセミメソペンタッド分率 [rmrm] 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求めたものであり、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率及びラセミメソラセミメソ分率である。

[0015]  $^{13}\text{C}$ -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 $^{13}\text{C}$ -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

[0016] <計算式>

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

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

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

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

$\gamma$  : 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

[0017] また、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 : TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 1500C

<測定条件>

溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

測定温度 : 145°C

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)

[0018] (a) メソペンタッド分率 [mmmm]

本発明のプロピレン系重合体は、メソペンタッド分率 [mmmm] が、好ましくは20~80モル%、より好ましくは60~80モル%、更に好ましくは60モル%を超え80モル%以下、より更に好ましくは60モル%を超え75モル%以下、より更に好ましくは60モル%を超え72モル%以下で

ある。[m m m m] が 20 モル%以上であれば、耐熱クリープ性に優れる。

[m m m m] が 60 モル%以上であれば、凝集力及び耐熱クリープ性に優れる。また、[m m m m] が 80 モル%以下であれば、被着体に対して良好な濡れ性を示す。例えば、触媒の構造、重合温度、プロピレン圧を調整することで、メソペンタッド分率を制御することが可能である。

[0019] (b) 重量平均分子量 ( $M_w$ )

本発明のプロピレン系重合体は、重量平均分子量が、好ましくは 10,000~80,000、より好ましくは 10,000~55,000、更に好ましくは 10,000~51,000、より更に好ましくは 15,000~40,000、より更に好ましくは 15,000~37,000 である。重量平均分子量が 10,000 以上であれば、凝集力、耐熱クリープ性が強い。また、重量平均分子量が 80,000 以下であれば、適切な粘度で、塗工性が良い。重量平均分子量は、重合条件（プロピレン圧、重合時間等）を適宜調整することで制御可能である。

[0020] (c) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

本発明のプロピレン系重合体は、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が、好ましくは 2.5 以下、より好ましくは 2.4 以下、更に好ましくは 2.2 以下である。分子量分布が 2.5 以下であれば、塗工性に優れる。メタロセン系触媒を用いることにより、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を 2.5 以下とすることができる。

[0021] (d) ラセミメソラセミメソ分率 [r m r m]

本発明のプロピレン系重合体は、ラセミメソラセミメソ分率 [r m r m] が、好ましくは 2.5 モル%未満、より好ましくは 2.4 モル%未満、更に好ましくは 2.2 モル%未満である。[r m r m] が 2.5 モル%未満であれば、良好な凝集力を示す。本明細書に示すようなメタロセン触媒を用いて触媒を適宜変更することにより、[r m r m] を制御させることができる。

[0022] (e) 融点 ( $T_m-D$ )

本発明のプロピレン系重合体の融点 ( $T_m-D$ ) は、オープンタイム向上

及び耐熱クリープ性向上の観点から、好ましくは0～140℃、より好ましくは20～120℃、更に好ましくは90～120℃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、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（ $T_m-D$ ）とする。モノマー濃度や反応圧力を調整することで、融点を制御することが可能である。

[0023] (f) 極限粘度  $[\eta]$

本発明のプロピレン系重合体の極限粘度  $[\eta]$  は、塗工時の糸曳きの観点から、好ましくは0.01～2.0デシリットル/g、より好ましくは0.1～1.5デシリットル/g、更に好ましくは0.2～0.7デシリットル/gである。極限粘度  $[\eta]$  は実施例に記載の測定方法による。重合条件（プロピレン圧、重合時間等）を調整することで、極限粘度  $[\eta]$  を制御することが可能である。

[0024] (本発明のプロピレン系重合体の製造方法)

本発明のプロピレン系重合体の製造方法としては、メタロセン触媒を用いて、プロピレンを単独重合してプロピレン単独重合体を製造する方法や、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合してプロピレン共重合体を製造する方法が挙げられる。

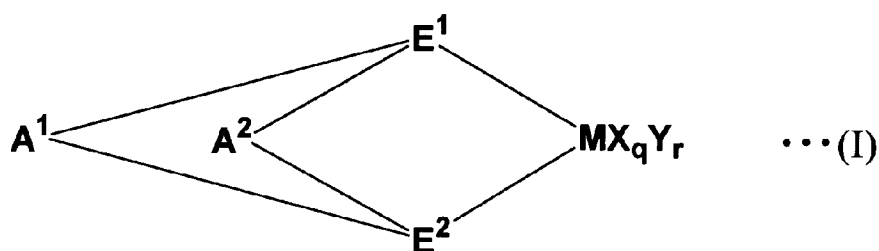
メタロセン系触媒としては、特開昭58-19309号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-300887号公報、特開平4-211694号公報、特表平1-502036号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を1又は2個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。

[0025] 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(1)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、プロピレンを単独重合させる方法又はプロピレンとエチレン及び／又は炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる方法が挙げられる。

[0026] [化1]



[0027] [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<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>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<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>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もよい。Xは $\sigma$ 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<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>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<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよい。A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>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<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-AIR<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup>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  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、r は 0～3 の整数を示す。]

[0028] 上記一般式 (1) 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。

[0029] E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>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<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成している。また、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。このE<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>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。

[0030] また、X は  $\sigma$  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<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>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 1～40 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。

[0031] 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ラルキル基；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ラ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ラル基が好ましい。

[0032] 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のアリーラ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ラ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ラ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ラ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

エニルジメチルシリルエチル基等が好ましい。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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もよく、他のYやE<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>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。

[0036] 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-n-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-n-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

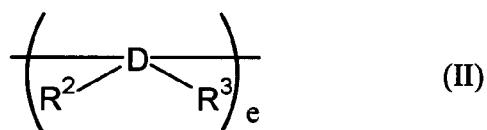
ル、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 $\alpha$ -ナフチルエーテル、 $\beta$ -ナフチルエーテル等の芳香族エーテル化合物、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環式エーテル化合物が挙げられる。

[0037] 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。

[0038] 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、それらは互いに同一でも異なってもよい。このような架橋基としては、例えば下記一般式(11)で表されるものが挙げられる。

[0039] [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、それらは互いに同一でも異なってもよく、また互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。)

[0040] 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。

[0041] 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。

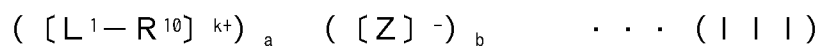
[0042] 一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例としては、WO 02/16450に記載の具体例が本発明においても好適な例として挙げられる。

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(インデニル)ジルコニウムジクロライド(以下「錯体C」ともいう)、(1, 2’-ジメチルシリレン)(2, 1’-ジメチルシリレン)(インデニル)(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(以下「錯体A」ともいう)、(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(以下「錯体B」ともいう)等が挙げられる。

ポリプロピレン系重合体は、製造時に使用される遷移金属化合物の構造により、立体規則性 [m m m m] を調整することができる。上記錯体A~Cを用いて得られるポリプロピレン系重合体において、得られる立体規則性 [m m m m] の順序は錯体C>錯体A>錯体Bとなる。すなわち、ポリマーの立体規則性 [m m m m] を上昇させるには、二架橋錯体のインデニル系配位子の3位の置換基の立体障害を小さくすればよい。インデニル配位子のインデン環の3位の置換基をなくすことにより、この位置がポリマー成長において立体障害とならなくなり、立体規則性が上昇する。

[0043] 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。



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

[0044] 前記一般式(III)及び(IV)中、 $\text{L}^1$ はルイス塩基を示し、 $[\text{Z}]^-$ は、非配位性アニオン $[\text{Z}^1]^-$ 及び $[\text{Z}^2]^-$ を示す。

$[\text{Z}^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオンすなわち $[\text{M}^1\text{G}^1\text{G}^2 \cdots \text{G}^f]^-$ を示す。ここで、 $\text{M}^1$ 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。 $\text{G}^1 \sim \text{G}^f$ 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<sup>1</sup>～G<sup>f</sup>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<sup>1</sup>の原子価)+1〕の整数を示す。

[Z<sup>2</sup>]<sup>-</sup>は、酸解離定数の逆数の対数(pK<sub>a</sub>)が-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、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<sup>10</sup>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<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>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<sup>13</sup>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<sup>14</sup>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<sup>1</sup>-R<sup>10</sup>]、[L<sup>2</sup>]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<sup>2</sup>は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、M<sup>3</sup>は、周期律表第7～12族元素を示す。

[0045] ここで、L<sup>1</sup>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romo-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ができる。

[0046] R<sup>10</sup>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<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>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ができる。R<sup>13</sup>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<sup>14</sup>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ができる。また、M<sup>2</sup>の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、I<sub>3</sub>等を挙げることができ、M<sup>3</sup>の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等を挙げるができる。

[0047] また、[Z<sup>1</sup>]<sup>-</sup>、すなわち[M<sup>1</sup>G<sup>1</sup>G<sup>2</sup>···G<sup>f</sup>]において、M<sup>1</sup>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<sup>1</sup>、G<sup>2</sup>~G<sup>f</sup>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ロ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。

[0048] また、非配位性のアニオンすなわちpK<sub>a</sub>が-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<sup>2</sup>]<sup>-</sup>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 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、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 ( $\text{ClO}_4^-$ )、トリフルオロ酢酸アニオン ( $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ )、ヘキサフルオロアンチモンアニオン ( $\text{SbF}_6^-$ )、フルオロスルホン酸アニオン ( $\text{FSO}_3^-$ )、クロロスルホン酸アニオン ( $\text{ClSO}_3^-$ )、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン ( $\text{FSO}_3/\text{SbF}_5^-$ )、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 ( $\text{FSO}_3/\text{AsF}_5^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン ( $\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5^-$ )などを挙げることができる。

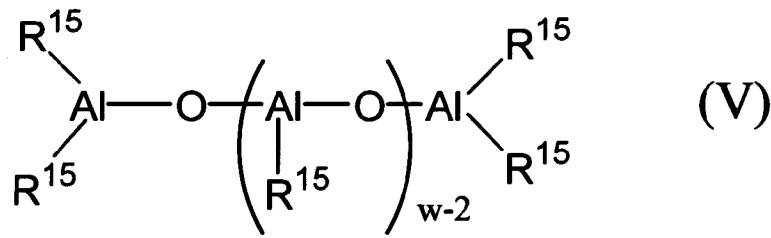
[0049] このような前記(A)成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、すなわち(B-1)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリーn-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリーn-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリーn-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェ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)硼酸トリー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-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-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用いてもよい。

[0050] 一方、(B-2) 成分のアルミノキサンとしては、一般式 (V)

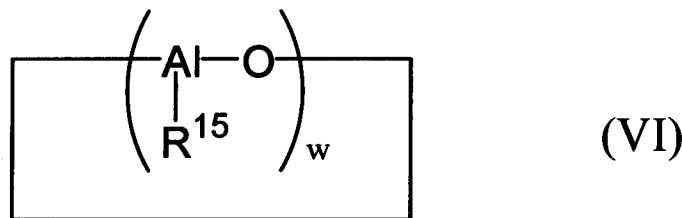
[化3]



(式中、 $\text{R}^{15}$ 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 $\text{R}^{15}$ は同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(VI)

[化4]



(式中、 $\text{R}^{15}$ 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。

[0051] 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。

[0052] (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 : 1000000、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。

[0053] 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 (V I I)



[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 のアリア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 (V I I) 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。

[0054] 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  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは、 $0^{\circ}\text{C}$  ~  $80^{\circ}\text{C}$  である。予備接触においては、溶媒の不活性化炭化水素として、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。

[0055] 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、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  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  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  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、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などで代表される一般式 $MgR^{17}_xX^{18}_y$ 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、 $X^{18}$ 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 $X^{18}$ はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。

また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-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、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 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1~300 $\mu m$ 、好ましくは10~200 $\mu m$ 、より好ましくは20~100 $\mu m$ 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1~1000 $m^2/g$ 、好ましくは50~500 $m^2/g$ 、細孔容積は通常0.1~5 $cm^3/g$ 、好ましくは0.3~3 $cm^3/g$ 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 $^{\circ}C$ 、好ましくは200~800 $^{\circ}C$ で焼成して用いることが望ましい。

[0056] 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。

[0057] 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2~200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10~150 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは20~100 $\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常20~1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは50~500 $\text{m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が2 $\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200 $\mu\text{m}$ 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20 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 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。

[0058] 本発明のプロピレン系重合体としては、上述した重合用触媒を用いて、プロピレンを単独重合してプロピレン単独重合体を製造したり、プロピレンとエチレン及び/又は炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合して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。また、反応の制御が容易という観点から溶液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 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。重合温度を下げることにより、ポリマーの立体規則性 [mmmm] は上昇する。重合温度を下げると触媒分子の振動が小さくなり、プロピレン分子が挿入する際に挿入方向が規制されやすくなるためと考えられる。

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 $10^5\sim 10^8$ 、特に $10^6\sim 10^7$ 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)、より好ましくは常圧～2.5MPa (gauge)、さらに好ましくは常圧～2MPa (gauge) である。反応圧力を調整することで、メソペンタッド分率を制御することが可能である。重合時のプロピレン圧を上昇させると立体規則性 [mmmm] は上昇する。プロピレン分圧が上がると、プロピレン分子が配位する確率が高くなり、従って遷移金属上の配位座が空である確率が低くなる。これにより、成長ポリマー鎖の $\beta$ 水素脱離及び遷移金属-H結合間への挿入によるラセミ化を防止することができ立体規則性が高くなると考えられる。すなわち、遷移金属原子上の配位座が空であると、その間にポリマー鎖から $\beta$ 水素脱離起こり、ポリマー鎖が二重結合で錯体に配位する際にキラリティが失われる。ポリマー鎖が再び遷移金属-ヒドライド間に挿入した後、元の立体構造に戻る確率は0.5であり、立体規則性が低くなる原因となる。

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。

[0059] 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、 $\alpha$ -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 $\alpha$ -オレフィン、あるいはこれらの混合物などを挙げるができるが、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 $[\eta]$ （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。

[0060] 本発明のプロピレン系重合体は、接着剤等の分野に適用することができる。特に後述するように、本発明のプロピレン系重合体を改質剤（耐熱クリープ性改善剤）としてベースポリマーに配合することで、良好な耐熱クリープ性に優れたホットメルト接着剤を提供することができる。すなわち、本発明のプロピレン系重合体の使用態様として、好ましくは、ホットメルト接着剤の改質のための本発明のプロピレン系重合体の使用、より好ましくは、ホットメルト接着剤の耐熱クリープ性改善のための本発明のプロピレン系重合体の使用が挙げられる。

[0061] [ホットメルト接着剤]

本発明のホットメルト接着剤は、接着性の観点からエチレン系重合体（A）を含有し、耐熱クリープ性の向上の観点から本発明のプロピレン系重合体（B）を含有する。

本発明のホットメルト接着剤におけるプロピレン系重合体（B）の含有量は、耐熱クリープ性の向上の観点から、好ましくは1～50質量%、より好ましくは3～30質量%、更に好ましくは5～15質量%である。

本発明のホットメルト接着剤では、良好な接着性と良好な耐熱クリープ性とのバランスから、エチレン系重合体（A）100質量部に対して、上記の本発明のプロピレン系重合体（B）を好ましくは1～30質量部、より好ましくは5～25質量部、更に好ましくは10～20質量部含有する。ベースポリマーであるエチレン系重合体（A）に対して本発明のプロピレン系重合体（B）を改質剤として配合することにより、本発明のホットメルト接着剤は、良好な接着性と良好な耐熱クリープ性とのバランスに優れる。

[0062]（エチレン系重合体（A））

本発明に用いられるエチレン系重合体（A）は本発明のホットメルト接着剤のベースポリマーであり、具体的には、ポリエチレンや、エチレンと炭素数3～10のオレフィンとの共重合体が挙げられる。接着性の観点からは、好ましくはエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である。 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、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-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられる。本発明においては、これらのうち一種又は二種以上を用いることができる。これらの $\alpha$ -オレフィンの中でも1-オクテンが好ましい。本発明に用いられるエチレン系重合体（A）は、接着性の観点から、より好ましくはエチレン-1-オクテン共重合体であり、更に好ましくはエチレンから導かれる構成単位を63～65質量%、1-オクテンから導かれる構成単位を35～37質量%含有するエチレン-1-オクテン共重合体である。

[0063] 本発明に用いられるエチレン系重合体（A）の融点は、耐熱クリープ性の

観点から、好ましくは60～100℃、より好ましくは60～75℃である。エチレン系重合体(A)の融点は、示差走査熱量測定により測定することができる。

[0064] 本発明に用いられるエチレン系重合体(A)の市販品としては、Exactシリーズ(エクソン・モービル社製)、Affinity polymerシリーズ(ダウ・ケミカル社製)等があり、より好ましくは、Affinity GA1950(ダウ・ケミカル社製)が挙げられる(いずれも商品名)。

[0065] (粘着付与樹脂(C))

本発明のホットメルト接着剤は、粘着付与樹脂(C)を含有してもよい。

粘着付与樹脂(C)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用いてもよい。本発明では、ベースポリマー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。

粘着付与樹脂(C)の市販品としては、アイマープ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)、Eastotac H-130R(イーストマン・ケミカル社製)等を挙げることができる(いずれも商品名)。

本発明のホットメルト接着剤における粘着付与樹脂(C)の含有量は、粘着性向上及び粘度低下による被着体への濡れ性向上の観点から、エチレン系重合体(A)100質量部に対して、好ましくは50～200質量部、より好ましくは70～150質量部、更に好ましくは80～120質量部である

。

[0066] (ワックス (D))

本発明のホットメルト接着剤は、ワックス (D) を含有してもよい。

ワックス (D) としては、例えば、動物ワックス、植物ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、木蝋、蜜蝋、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、フィッシャー・トロプシュワックス等が挙げられる。

本発明のホットメルト接着剤におけるワックス (D) の含有量は、柔軟性向上、粘度低下による濡れ性の向上の観点から、エチレン系重合体 (A) 100質量部に対して、好ましくは50~200質量部、より好ましくは60~150質量部、更に好ましくは70~120質量部である。ワックスの添加量が多くなると、ホットメルト接着剤の粘度が低くなる。

[0067] (添加剤)

また、本発明のホットメルト接着剤は、必要に応じて可塑剤、無機フィラー、酸化防止剤等の各種添加剤を含有してもよい。

可塑剤としては、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、脂肪酸エステル類、グリコール類、エポキシ系高分子可塑剤などを例示できる。

無機フィラーとしては、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどを例示できる。

酸化防止剤としては、トリスノニフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、アデカスタブ1178 (株) ADEKA製)、スミライザーTNP (住友化学 (株) 製)、イルガフォス168 (BASF社製)、Sandstab P-EPQ (サンド社製)、等のリン系酸化防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、スミライザーBHT (住友化学 (株) 製)、イルガノッ

クス1010（BASF社製）等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリルー3，3′-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、スミライザーTPL（住友化学（株）製）、ヨシノックスDLTP（吉富製薬（株）製）アンチオックスL（日油（株）製）等のイオウ系酸化防止剤などを例示できる。

[0068]（ホットメルト接着剤の製造方法）

本発明のホットメルト接着剤は、エチレン系重合体（A）と、プロピレン系重合体（B）と、必要に応じて粘着付与樹脂（C）、ワックス（D）及び各種添加剤とをヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドし、単軸又は2軸押出機、プラストミルやバンバリーミキサー等により溶融混練することで製造することができる。

本発明のホットメルト接着剤は、ダンボール等の包装用の接着剤として好適に使用することができる。

[0069]（接着方法）

本発明の接着方法は、基材と他の基材との接着方法であり、本発明のホットメルト接着剤を溶融し、少なくとも1つの基材に塗布する工程、及び塗布されたホットメルト接着剤に他の基材を接着する工程を含む。

## 実施例

[0070] 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。

[0071] 合成例1

[錯体A（（1，2′-ジメチルシリレン）（2，1′-ジメチルシリレン）（インデニル）（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号公報の実施例5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）（インデニル）（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。

[0072] 合成例2

[錯体B ((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。

[0073] 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 (インデニル) ジルコニウムジクロリド) ]

特開2000-256411号公報の実施例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 (インデニル) ジルコニウムジクロリドを合成した。

[0074] 製造例1

(ポリプロピレン1の製造)

攪拌機付き、内容積0.2 m<sup>3</sup>のステンレス製反応器に、n-ヘプタンを25 L/h、トリイソブチルアルミニウムを25 mmol/h、さらに、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と錯体Aとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンを事前に接触させ得られた触媒成分をジルコニウムあたり1.2 μmol/hで連続供給した。

重合温度65℃で気相部水素濃度を2.5 mol%、反応器内の全圧を1.0 MPa・Gに保つようプロピレンと水素を連続供給した。

得られた重合溶液に、イルガノックス1010 (商品名、BASF社製) を、重合溶液中の含有量が1000 ppmになるように添加し、溶媒を除去することにより、プロピレン単独重合体 (ポリプロピレン1) を得た。

[0075] 製造例2

(ポリプロピレン2の製造)

攪拌機付き、内容積0.2 m<sup>3</sup>のステンレス製反応器に、n-ヘプタンを25 L/h、トリイソブチルアルミニウムを25 mmol/h、さらに、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と錯体Aとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンを事前に接触させ得られた触媒成分をジルコニウムあたり $1.8 \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。

重合温度 $65^\circ\text{C}$ で気相部水素濃度を $1.5 \text{mol}\%$ 、反応器内の全圧を $1.0 \text{MPa}\cdot\text{G}$ に保つようプロピレンと水素を連続供給した。

得られた重合溶液に、イルガノックス1010（商品名、BASF社製）を、重合溶液中の含有量が $1000 \text{ppm}$ になるように添加し、溶媒を除去することにより、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン2）を得た。

#### [0076] 製造例3

（ポリプロピレン3の製造）

攪拌機付き、内容積 $68 \text{m}^3$ のステンレス製反応器に、*n*-ヘプタンを $5.2 \text{m}^3/\text{h}$ 、トリイソブチルアルミニウムを $0.6 \text{mol/h}$ 、さらに、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と錯体Bとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンを事前に接触させ得られた触媒成分をジルコニウムあたり $0.7 \text{mmol/h}$ で連続供給した。

重合温度 $85^\circ\text{C}$ で気相部水素濃度を $5.0 \text{mol}\%$ 、反応器内の全圧を $1.7 \text{MPa}\cdot\text{G}$ に保つようプロピレンと水素を連続供給した。

得られた重合溶液に、イルガノックス1010（商品名、BASF社製）を、重合溶液中の含有量が $1000 \text{ppm}$ になるように添加し、溶媒を除去することにより、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン3）を得た。

#### [0077] 製造例4

（ポリプロピレン4の製造）

攪拌機付き、内容積 $0.2 \text{m}^3$ のステンレス製反応器に、*n*-ヘプタンを $25 \text{L/h}$ 、トリイソブチルアルミニウムを $25 \text{mmol/h}$ 、さらに、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と錯体Cとトリイソブチルアルミニウムとプロピレンを事前に接触させ得られた触媒成分をジルコニウムあたり $1.2 \mu\text{mol/h}$ で連続供給した。

重合温度 $70^\circ\text{C}$ で気相部水素濃度を $0.66 \text{mol}\%$ 、反応器内の全圧を

0.66 MPa・Gに保つようプロピレンと水素を連続供給した。

得られた重合溶液に、イルガノックス1010（商品名、BASF社製）を、重合溶液中の含有量が1000 ppmになるように添加し、溶媒を除去することにより、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン4）を得た。

[0078] 製造例5

（ポリプロピレン5の製造）

重合温度60℃で気相部水素濃度を3.5 mol%、反応器内の全圧を0.7 MPa・Gに保つようプロピレンと水素を連続供給したこと以外は製造例4と同様にして、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン5）を得た。

[0079] 製造例6

（ポリプロピレン6の製造）

重合温度60℃で気相部水素濃度を0.66 mol%、反応器内の全圧を0.66 MPa・Gに保つようプロピレンと水素を連続供給したこと以外は製造例4と同様にして、プロピレン単独重合体（ポリプロピレン6）を得た。

[0080] [立体規則性の評価：NMR測定]

製造例1～6で得られたポリプロピレン1～6について、以下に示す装置及び条件で、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの測定を行った。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。結果を表1に示す。

装置：日本電子（株）製、JNM-EX400型<sup>13</sup>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

$$P_{\beta\beta} : 19.8 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\beta} : 18.0 \sim 17.5 \text{ ppm}$$

$$P_{\alpha\gamma} : 17.5 \sim 17.1 \text{ ppm}$$

$$\gamma : \text{ラセミペンタッド連鎖} : 20.7 \sim 20.3 \text{ ppm}$$

$$m : \text{メソペンタッド連鎖} : 21.7 \sim 22.5 \text{ ppm}$$

[0082] メソペンタッド分率 [mmmm] 及びラセミメソラセミメソペンタッド分率 [rmrm] 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求めたものであり、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ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。

[0083] [重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw/Mn) 測定]

製造例1～6で得られたポリプロピレン1～6について、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 (Mw) 及び分子量分布 (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 15

0C

## &lt;測定条件&gt;

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)

[0084] [極限粘度 ( $\eta$ )]

製造例1~6で得られたポリプロピレン1~6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：2~3 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/dLの溶液を135℃にて測定した。結果を表1に示す。

[0085] [融点 ( $T_m-D$ )]

製造例1~6で得られたポリプロピレン1~6について、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、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。また、後述する実施例6~9で用いた2種のポリプロピレンのブレンドについても、上記と同様にしてラセミメソラセミメソペンタッド分率 [rmrm] 及び融点 ( $T_m-D$ ) を求めた。結果を表1に示す。

## [0086]

[表1-1]

表1-1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6
	ポリプロピレン1	ポリプロピレン2	ポリプロピレン3	ポリプロピレン4	ポリプロピレン5	ポリプロピレン6
[mmmm] (モル%)	62	62	47	70	70	70
[rmm] (モル%)	1.5	1.4	3.0	0.9	0.9	1.0
極限粘度 $\eta$ (dl/g)	0.32	0.41	0.44	0.30	0.20	0.45
重量平均分子量Mw	36,000	51,000	51,000	32,000	14,000	51,000
分子量分布Mw/Mn	1.9	2.0	2.0	2.3	1.9	2.4
融点Tm-D (°C)	103	103	75	117	117	117

[0087] [表1-2]

表1-2

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
ポリプロピレン系 重合体 (質量部)	ポリプロピレン3	2.5	1.25	2.5	3.75
	ポリプロピレン5	2.5	—	—	—
	ポリプロピレン6	—	3.75	2.5	1.25
融点Tm-D (°C)		110	113	111	104
[rmm] (モル%)		1.8	1.3	1.7	2.4

[0088] 以下のホットメルト接着剤の製造に用いた原料を示す。

<エチレン系重合体 (A) (ベースポリマー)>

エチレン-1-オクテン共重合体 (商品名: Affinity GA1950、ダウ・ケミカル社製、重量平均分子量: 38000、1-オクテンの含有量: 35~37重量%、メルトフローレート: 500g/10min)

<プロピレン系重合体 (B)>

(B-X) エチレン-プロピレン共重合体 (商品名: Licocene PP 2602、クラリアント社製、エチレン: プロピレン=15mol% : 85mol%)

(B-Y) ポリプロピレン (商品名: ビスコール 660-P、三洋化成工業 (株) 製)

<粘着付与樹脂 (C) >

(C-1) 脂肪族系炭化水素石油樹脂の水素化誘導体 (商品名: Eastotac H-130R、イーストマン・ケミカル社製、軟化点: 130°C)

<ワックス (D) >

(D-1) フィッシャー・トロプシュワックス (商品名: Parafline H1、サゾール・ワックス社製)

[0089] 比較例 1~6、実施例 1~9

(ホットメルト接着剤の製造)

表 2 に記載の材料を表 2 に記載の配合比でサンプル瓶に入れ、180°C 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・攪拌し、ホットメルト接着剤を作製した。得られたホットメルト接着剤について以下の評価を行った。

[0090] <プロピレン系重合体の引張弾性率>

表 2 に示したプロピレン系重合体 (実施例 6~9 については混合物) をそれぞれプレス成形して試験片を作成し、JIS K 7113 に準拠して、下記条件にてプロピレン系重合体の引張弾性率を測定した。

- ・試験片 (2号ダンベル) 厚み: 1 mm
- ・クロスヘッド速度: 100 mm/min
- ・ロードセル: 100 N
- ・測定温度: 23°C

[0091] <プロピレン系重合体の引張破断伸び>

表 2 に示したプロピレン系重合体 (実施例 6~9 については混合物) をそれぞれプレス成形して試験片を作成し、JIS K 7113 に準拠して、下記条件にてプロピレン系重合体の引張破断伸びを測定した。

- ・試験片 (JIS K 7113-2号 1/2サイズダンベル) 厚み: 1 mm
- ・測定温度: 23°C

- ・引張速度：100mm/min
- ・チャック間距離：40mm

[0092] <耐熱温クリープ性>

耐熱クリープ性は以下の恒温クリープ性により評価した。

(恒温クリープ)

恒温クリープは接着剤の耐熱クリープ性を示す指標であり、剥離時間が長いほど耐熱クリープ性があり、輸送等の際に剥離しにくく好ましい。

180℃に加熱して溶融させたホットメルト接着剤を、Kライナーダンボールに塗工量2.8～3.2g/mで塗布し、2秒のオープンタイムをとった後に接着圧2kg/25cm<sup>2</sup>、セットタイム2秒の条件で貼り合わせた。接着試験片を23℃、湿度50%の環境下で24時間静置した。作製した試験片を60℃、湿度30%の環境下、応力方向に200g/g/25cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、貼り合わせたサンプルが剥離するまでの時間を測定した。5回測定し、最長及び最短の剥離時間を除いた3点の平均値を恒温クリープ試験の値とした。

[0093]

[表2-1]

表2-1

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
縦 成 成 品 部	(A) エチレン系共重合体 *1	35	35	35	35	35	35	
	(B)	ポリプロピレン1	—	—	—	—	—	—
		ポリプロピレン2	—	—	—	—	—	—
		ポリプロピレン3	—	5	—	—	—	—
		ポリプロピレン4	—	—	5	—	—	—
		ポリプロピレン5	—	—	—	—	—	—
		ポリプロピレン6	—	—	—	5	—	—
		プロピレン系共重合体(B-X) *2	—	—	—	—	5	—
	ポリプロピレン(B-Y) *3	—	—	—	—	—	5	
	(C) 粘着付与樹脂(C-1) *4	35	35	35	35	35	35	
(D) ワックス(D-1) *5	30	25	25	25	25	25		
プロピレン系重合体(B)の23°C における引張弾性率(MPa)		—	80	370	450	120	測定 不可	
プロピレン系重合体(B)の23°C における破断伸び(%)		—	740	2	580	640	測定 不可	
耐熱クリープ性 60°C、30% (min)		59	38	52	59	29	49	

- \*1: エチレン-1-オクテン共重合体 (商品名: Affinity GA1950、ダウ・ケミカル社製)
- \*2: エチレン-プロピレン共重合体 (商品名: Licocene PP 2602、クラリアント社製)
- \*3: ポリプロピレン (商品名: ビスコール 660-P、三洋化成工業(株)製)
- \*4: 脂肪族系炭化水素石油樹脂の水素化誘導體  
(商品名: Eastotac H-130R、イーストマン・ケミカル社製)
- \*5: フィッシャートロプシュワックス (商品名: Paraffint H1、サゾール・ワックス社製)

[0094] [表2-2]

表2-2

		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	
縦 成 成 品 部	(A) エチレン系共重合体 *1	35	35	35	30	35	35	35	35	35	
	(B)	ポリプロピレン1	5	10	10	—	—	—	—	—	—
		ポリプロピレン2	—	—	—	5	5	—	—	—	—
		ポリプロピレン3	—	—	—	—	—	2.5	1.25	2.5	3.75
		ポリプロピレン4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		ポリプロピレン5	—	—	—	—	—	2.5	—	—	—
		ポリプロピレン6	—	—	—	—	—	—	3.75	2.5	1.25
		プロピレン系共重合体(B-X) *2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ポリプロピレン(B-Y) *3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(C) 粘着付与樹脂(C-1) *4	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
(D) ワックス(D-1) *5	25	30	20	30	25	25	25	25	25		
プロピレン系重合体(B)の23°C における引張弾性率(MPa)		270	270	270	270	270	180	310	200	130	
プロピレン系重合体(B)の23°C における破断伸び(%)		200	200	200	560	560	520	580	690	700	
耐熱クリープ性 60°C、30% (min)		83	76	128	122	87	88	83	77	65	

- \*1: エチレン-1-オクテン共重合体 (商品名: Affinity GA1950、ダウ・ケミカル社製)
- \*2: エチレン-プロピレン共重合体 (商品名: Licocene PP 2602、クラリアント社製)
- \*3: ポリプロピレン (商品名: ビスコール 660-P、三洋化成工業(株)製)
- \*4: 脂肪族系炭化水素石油樹脂の水素化誘導體 (商品名: Eastotac H-130R、イーストマン・ケミカル社製)
- \*5: フィッシャートロプシュワックス (商品名: Paraffint H1、サゾール・ワックス社製)

[0095] 比較例 1（参照用）のホットメルト接着剤と比べて、比較例 2～6 では耐熱クリープ性が向上せず、かえって低下したのに対し、本発明のプロピレン系重合体を用いた実施例 1～9 のホットメルト接着剤は、耐熱クリープ性に優れる。

#### **産業上の利用可能性**

[0096] 本発明のプロピレン系重合体は、ホットメルト接着剤の分野に好適に利用できる。また、本発明のホットメルト接着剤は、ダンボール等の包装用の接着剤や、衛生用品用、木工用、製本用、繊維用、電気材料用、製缶用、建築用及び製袋用等の接着剤として好適に利用できる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 下記(1)及び(2)を満たすプロピレン系重合体。
- (1)  $125 \leq 23^\circ\text{C}$ における引張弾性率 (MPa)  $\leq 400$
- (2)  $100 \leq 23^\circ\text{C}$ における破断伸び (%)  $\leq 1000$
- [請求項2] 前記プロピレン系重合体がプロピレン単独重合体である、請求項1に記載のプロピレン系重合体。
- [請求項3] 下記(a)～(d)を満たす、請求項1又は2に記載のプロピレン系重合体。
- (a) [mmmm] = 20～80モル%
- (b) 重量平均分子量 (Mw) = 10,000～80,000
- (c)  $M_w/M_n \leq 2.5$
- (d) [rmrm] < 2.5モル%
- [請求項4] 更に下記(a')及び(b')を満たす、請求項3に記載のプロピレン系重合体。
- (a') [mmmm] = 60～80モル%
- (b') 重量平均分子量 (Mw) = 10,000～55,000
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のプロピレン系重合体を1～50質量%含有するホットメルト接着剤。
- [請求項6] エチレン系重合体(A)100質量部に対して、前記プロピレン系重合体(B)を1～30質量部を含有する、請求項5に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項7] 前記エチレン系重合体(A)がエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体である、請求項6に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項8] 前記エチレン系重合体(A)がエチレン-1-オクテン共重合体である、請求項6又は7に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項9] 前記エチレン系重合体(A)が、エチレンから導かれる構成単位を63～65質量%、1-オクテンから導かれる構成単位を35～37質量%含有するエチレン-1-オクテン共重合体である、請求項8に

記載のホットメルト接着剤。

[請求項10] エチレン系重合体 (A) 100質量部に対して、粘着付与樹脂 (C) 50～200質量部及びワックス (D) 50～200質量部を更に含む、請求項5～9のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

[請求項11] 請求項5～10のいずれかに記載のホットメルト接着剤を溶融し、少なくとも1つの基材に塗布する工程、及び塗布されたホットメルト接着剤に他の基材を接着する工程を含む、基材と他の基材との接着方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/052469

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F10/06(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J123/04(2006.01)i, C09J123/10(2006.01)i, C09J191/06(2006.01)i  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F10/06, C08L23/04, C08L23/10, C09J11/08, C09J123/04, C09J123/10, C09J191/06

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 Y	WO 03/091289 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; examples & JP 4053993 B & US 2005/0159566 A1 & EP 1498432 A1 & DE 60329092 D & TW 265932 B & AT 441673 T	1-6, 11 7-10
X A	WO 2008/047860 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; paragraph [0055]; examples & US 2010/0324242 A1 & DE 112007002489 T	1-4 5-11
X A	JP 2008-285443 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; comparative examples (Family: none)	1-4 5-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  
 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 April, 2014 (01.04.14)  
Date of mailing of the international search report  
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Authorized officer

Facsimile No. Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 02/24714 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 March 2002 (28.03.2002), claims; examples & JP 4878723 B                      & US 2003/0017940 A1 & EP 1247814 A1                      & DE 60130096 D & DE 60130096 T	1-4 5-11
X A	JP 2002-146130 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), claims; examples & US 2004/0076804 A1              & EP 1340784 A1 & WO 2002/038654 A1	1-2 3-11
Y A	JP 2006-515893 A (Bostik Findley, Inc.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims; examples & US 2004/0115456 A1              & EP 1567608 A1 & WO 2004/039907 A1              & CA 2503889 A & BR 315680 A                      & CN 101426877 A & AU 2003286679 A              & MX PA05004536 A & AT 555176 T                      & ES 2409741 T	7-10 1-6,11

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F10/06(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J123/04(2006.01)i, C09J123/10(2006.01)i, C09J191/06(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F10/06, C08L23/04, C08L23/10, C09J11/08, C09J123/04, C09J123/10, C09J191/06</p>											
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			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	
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										
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 03/091289 A1 (出光興産株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲、実施例 &amp; JP 4053993 B &amp; US 2005/0159566 A1 &amp; EP 1498432 A1 &amp; DE 60329092 D &amp; TW 265932 B &amp; AT 441673 T</td> <td>1-6, 11 7-10</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>WO 2008/047860 A1 (出光興産株式会社) 2008. 04. 24, 特許請求の範囲、【0055】、実施例 &amp; US 2010/0324242 A1 &amp; DE 112007002489 T</td> <td>1-4 5-11</td> </tr> </tbody> </table>			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 Y	WO 03/091289 A1 (出光興産株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲、実施例 & JP 4053993 B & US 2005/0159566 A1 & EP 1498432 A1 & DE 60329092 D & TW 265932 B & AT 441673 T	1-6, 11 7-10	X A	WO 2008/047860 A1 (出光興産株式会社) 2008. 04. 24, 特許請求の範囲、【0055】、実施例 & US 2010/0324242 A1 & DE 112007002489 T	1-4 5-11
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 Y	WO 03/091289 A1 (出光興産株式会社) 2003. 11. 06, 特許請求の範囲、実施例 & JP 4053993 B & US 2005/0159566 A1 & EP 1498432 A1 & DE 60329092 D & TW 265932 B & AT 441673 T	1-6, 11 7-10									
X A	WO 2008/047860 A1 (出光興産株式会社) 2008. 04. 24, 特許請求の範囲、【0055】、実施例 & US 2010/0324242 A1 & DE 112007002489 T	1-4 5-11									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>01.04.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>15.04.2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>久保 道弘</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>4 5 1 4</td> </tr> </table>	4 J	4 5 1 4							
4 J	4 5 1 4										

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
X A	JP 2008-285443 A (出光興産株式会社) 2008. 11. 27, 特許請求の範囲、比較例 (ファミリーなし)	1-4 5-11
X A	WO 02/24714 A1 (出光興産株式会社) 2002. 03. 28, 特許請求の範囲、実施例 & JP 4878723 B & US 2003/0017940 A1 & EP 1247814 A1 & DE 60130096 D & DE 60130096 T	1-4 5-11
X A	JP 2002-146130 A (出光興産株式会社) 2002. 05. 22, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0076804 A1 & EP 1340784 A1 & WO 2002/038654 A1	1-2 3-11
Y A	JP 2006-515893 A (ボスティク・フィンドレー・インコーポレーテッド) 2006. 06. 08, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0115456 A1 & EP 1567608 A1 & WO 2004/039907 A1 & CA 2503889 A & BR 315680 A & CN 101426877 A & AU 2003286679 A & MX PA05004536 A & AT 555176 T & ES 2409741 T	7-10 1-6, 11