

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7141027号

(P7141027)

(45)発行日 令和4年9月22日(2022.9.22)

(24)登録日 令和4年9月13日(2022.9.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 297/04 (2006.01)

C 0 8 F 297/04

C 0 9 K 3/10 (2006.01)

C 0 9 K 3/10

Z

C 0 9 J 153/02 (2006.01)

C 0 9 J 153/02

D 0 1 F 6/28 (2006.01)

D 0 1 F 6/28

D 0 4 H 3/007(2012.01)

D 0 4 H 3/007

請求項の数 17 (全40頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-128582(P2018-128582)

(22)出願日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(65)公開番号 特開2020-7432(P2020-7432A)

(43)公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

審査請求日 令和3年3月10日(2021.3.10)

(73)特許権者 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1 6 2 1 番地

(74)代理人 100131635

弁理士 有永 俊

(72)発明者 須永 修一

岡山県倉敷市酒津2 0 4 5 番地の1 株

式会社クラレ内

(72)発明者 犬伏 康貴

岡山県倉敷市酒津2 0 4 5 番地の1 株

式会社クラレ内

(72)発明者 大熊 隆

岡山県倉敷市酒津2 0 4 5 番地の1 株

式会社クラレ内

審査官 内田 靖恵

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体ブロック（A）と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（B）とを含有するブロック共重合体の水素化物を含む成形体であって、

前記共役ジエンは1，3，7－オクタトリエンを含んでおり、

前記重合体ブロック（A）は、1，3，7－オクタトリエンに由来する構造単位を主体とする、ブロック共重合体の水素化物を含む成形体。

【請求項2】

前記重合体ブロック（A）は、炭素数が12以上の共役ジエンに由来する構造単位を含まない、請求項1に記載の成形体。

【請求項3】

J I S K 6 2 5 3－3（2012年）のタイプAデュロメータ法による測定温度23℃の条件で測定した硬度が1～40である、請求項1又は2に記載の成形体。

【請求項4】

前記重合体ブロック（A）に対する前記重合体ブロック（B）の質量比（B）／（A）が、1／99以上50／50以下である、請求項1～3のいずれかに記載の成形体。

【請求項5】

前記ブロック共重合体が、前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、前記重合体ブロック（B）の順にブロックを有するトリブロック共重合体を含む、請求項1

～４のいずれかに記載の成形体。

【請求項６】

前記ブロック共重合体が、カップリング剤に由来する構造単位を含有する、請求項１～５のいずれかに記載の成形体。

【請求項７】

JIS K7244-10（２００５年）に準拠して、歪み量０．１％、周波数１Ｈｚ、測定温度－７０～２００℃、昇温速度３℃／分、試験片の厚みが１ｍｍの条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップが１．５０以上である、請求項１～６のいずれかに記載の成形体。

【請求項８】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた層を含む積層体。

【請求項９】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いたフィルム。

【請求項１０】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた繊維。

【請求項１１】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた不織布。

【請求項１２】

請求項８に記載の積層体、請求項９に記載のフィルム、請求項１０に記載の繊維、又は請求項１１に記載の不織布を含む加飾成形用材料。

【請求項１３】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた粘接着剤。

【請求項１４】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた伸縮性部材。

【請求項１５】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた水性エマルジョン。

【請求項１６】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた粘度指数向上剤。

【請求項１７】

請求項１、２、及び４～６のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いたシーラント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、成形体に関する。

【背景技術】

【０００２】

芳香族ビニル化合物由来の単量体からなる重合体ブロック、及び共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロックで構成されるブロック共重合体の水素加物は、更に加硫することなく加硫ゴムと同等の特性を示し、制振性、柔軟性、ゴム弾性及び耐候性に優れることから、日用雑貨品、自動車用部品、各種工業品等の成形体に、これらの特性を付与する目的で広範囲に使用されている。

10

20

30

40

50

このようなブロック共重合体の水素化物は、例えば、芳香族ビニル化合物、及びイソプレン、ブタジエン等の共役ジエンを逐次重合して得られるブロック共重合体を水素添加することで得られる。

【0003】

特許文献1には、芳香族ビニル化合物、及びイソプレン、ブタジエン等の共役ジエンを逐次重合して得られるブロック共重合体の水素加物が記載されている。しかしながら、 $\tan \delta$ のピークトップ温度が比較的高く、低温における柔軟性に課題を有していた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2010-090267号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来、芳香族ビニル化合物由来の単量体からなる重合体ブロック、及び共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロックで構成されるブロック共重合体の水素加物を含む成形体は、制振性、柔軟性、ゴム弾性及び耐候性に優れる材料として使用されてきたが、その物性には改善の余地があった。その中でも特に低温における柔軟性において改善の余地があった。

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、未だ物性が明らかになっていない1, 3, 7-オクタトリエンを用いることにより、低温で高い柔軟性を示し、制振性に優れる水素化物を含む成形体を提供すること、及び該水素化物を用いた積層体、フィルム、繊維、不織布、粘接着剤、伸縮性部材、水性エマルジョン、シーラント及び粘度指数向上剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らが鋭意検討した結果、共役ジエンとして1, 3, 7-オクタトリエンを用いた、1, 3, 7-オクタトリエンに由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(A)と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(B)とを含有するブロック共重合体の水素化物を含む成形体は、共役ジエンとしてイソプレン及びブタジエン等に由来する構造単位を主体とした重合体ブロックを含むブロック共重合体の水素化物を含む成形体と比較して、低温で高い柔軟性を示し、制振性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち本発明は、以下の[1]～[17]を提供する。

[1] 共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体ブロック(A)と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(B)とを含有するブロック共重合体の水素化物を含む成形体であって、

前記共役ジエンは1, 3, 7-オクタトリエンを含んでおり、

前記重合体ブロック(A)は、1, 3, 7-オクタトリエンに由来する構造単位を主体とする、ブロック共重合体の水素化物を含む成形体。

[2] 前記重合体ブロック(A)は、炭素数が12以上の共役ジエンに由来する構造単位を含まない、上記[1]に記載の成形体。

[3] JIS K 6253-3(2012年)のタイプAデュロメータ法による測定温度23℃の条件で測定した硬度が、1～40である上記[1]又は[2]に記載の成形体。

[4] 前記重合体ブロック(A)に対する前記重合体ブロック(B)の質量比[(B)/(A)]が、1/99以上50/50以下である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の共重合体。

[5] 前記ブロック共重合体が、前記重合体ブロック(B)、前記重合体ブロック(A)、前記重合体ブロック(B)の順にブロックを有するトリブロック共重合体を含む、上記

10

20

30

40

50

〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の成形体。

〔６〕前記ブロック共重合体が、カップリング剤に由来する構造単位を含有する、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の共重合体。

〔７〕ＪＩＳ Ｋ ７ ２ ４ ４－１ ０（２ ０ ０ ５ 年）に準拠して、歪み量 ０．１％、周波数 １ Ｈ ｚ、測定温度－７ ０～２ ０ ０℃、昇温速度 ３℃／分、試験片の厚みが １ ｍ ｍ の条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップが １．５ ０ 以上である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の共重合体。

〔８〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた層を含む積層体。

〔９〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いたフィルム。

10

〔１ ０〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた繊維。

〔１ １〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた不織布。

〔１ ２〕上記〔８〕に記載の積層体、上記〔９〕に記載のフィルム、上記〔１ ０〕に記載の繊維、又は上記〔１ １〕に記載の不織布を含む加飾成形用材料。

〔１ ３〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた粘接着剤。

〔１ ４〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた伸縮性部材。

20

〔１ ５〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた水性エマルジョン。

〔１ ６〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いた粘度指数向上剤。

〔１ ７〕上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のブロック共重合体の水素化物、を用いたシーラント。

【発明の効果】

【 ０ ０ ０ ８ 】

本発明によれば、低温で高い柔軟性を示し、制振性に優れる水素化物を含む成形体を提供することができ、更に、水素化物を有する積層体、フィルム、繊維、不織布、粘接着剤、伸縮性部材、水性エマルジョン、粘度指数向上剤、及びシーラントを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【 ０ ０ ０ ９ 】

【図 １】本発明の実施例 １ における成形体の $\tan \delta$ のグラフである。

【図 ２】本発明の比較例 １ における成形体の $\tan \delta$ のグラフである。

【図 ３】本発明の比較例 ２ における成形体の $\tan \delta$ のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 ０ ０ １ ０ 】

40

以下、好ましいとする規定は任意に選択することができ、好ましいとする規定同士の組み合わせも任意に組み合わせることができる。

【 ０ ０ １ １ 】

〔成形体〕

本発明の成形体は、共役ジエンに由来する構造単位を含む重合体ブロック（Ａ）と、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（Ｂ）とを含有するブロック共重合体の水素化物を含む成形体であって、前記共役ジエンは １，３，７－オクタトリエンを含んでおり、前記重合体ブロック（Ａ）は、１，３，７－オクタトリエンに由来する構造単位を主体とする、ブロック共重合体の水素化物を含む。本発明の成形体によれば、低温で高い柔軟性を示し、制振性に優れる成形体を提供することができる。

50

成形体としては、例えば、フィルム、シート、射出成形ボトル、ブローボトル、射出成形カップ、繊維、不織布、伸縮性部材、シーラント、医療用チューブ、液体包装材、合わせガラス用中間膜等が挙げられる。

【0012】

＜重合体ブロック（A）＞

重合体ブロック（A）は、共役ジエンに由来する構造単位を含み、該共役ジエンは1，3，7-オクタトリエンを含む。又、該重合体ブロック（A）は、1，3，7-オクタトリエンに由来する構造単位（以下、「1，3，7-オクタトリエン単位」と略称することがある。）を主体とする。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック（A）中における、1，3，7-オクタトリエン由来の構造単位の含有量が40質量%以上であることをいう。該重合体ブロック（A）中における1，3，7-オクタトリエン単位の含有量は、成形体の低温における柔軟性及び制振性の観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、95質量%以上であることがより更に好ましく、100質量%であってもよい。

【0013】

1，3，7-オクタトリエンの代表的な結合様式としては、1，2-結合、1，4-結合、3，4-結合及び4，1-結合があり、各結合様式の結合順序及び含有割合に特に制限はない。なお、本発明において、1，4-結合は4，1-結合と同一とみなす。

1，3，7-オクタトリエンの結合様式について、全結合様式に対する1，2-結合の含有割合は、35～65モル%であることが好ましく、40～60モル%であることがより好ましい。全結合様式に対する1，4-結合の含有割合は、20～65モル%であることが好ましく、40～60モル%であることがより好ましく、40～50モル%であることがさらに好ましい。全結合様式に対する3，4-結合の含有割合は、前記1，2-結合の含有割合と前記1，4-結合の含有割合を考慮して、その残部となる。つまり、全結合様式に対する3，4-結合の含有割合は、「100-（1，2-結合の含有割合+1，4-結合の含有割合）」から求められる。

なお、全結合様式に対する3，4-結合の含有割合が低くなる程、後述する $\tan \delta$ のピークトップ温度が低下し、より低温域で柔軟性を示す。

【0014】

重合体（A）は、共役ジエンに由来する構造単位を含み、該共役ジエンは1，3，7-オクタトリエンを含む。

1，3，7-オクタトリエン以外の共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、4，5-ジエチル-1，3-ブタジエン、2-フェニル-1，3-ブタジエン、2-ヘキシル-1，3-ブタジエン、2-ベンジル-1，3-ブタジエン、2-p-トルイル-1，3-ブタジエン、2-メチル-1，3-ペンタジエン、3-メチル-1，3-ペンタジエン、2，3-ジメチル-1，3-ペンタジエン、2，3-ジエチル-1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、2，3-ジメチル-1，3-ヘキサジエン、2，3-ジエチル-1，3-ヘキサジエン、3-ブチル-1，3-オクタジエン、2，3-ジメチル-1，3-オクタジエン、4，5-ジエチル-1，3-オクタジエン、1，3-シクロヘキサジエン、1，3，7-オクタトリエン、ミルセン（7-メチル-3-メチレンオクタ-1，6-ジエン）、スプリングエンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物が挙げられ、好ましくはブタジエン及びイソプレンの1種又は2種であり、例えばブタジエン又はイソプレンである。

【0015】

重合体ブロック（A）中における、1，3，7-オクタトリエン以外の共役ジエン化合物単量体に由来する構造単位（以下、「1，3，7-オクタトリエン以外の共役ジエン化合物単量体単位」と略称することがある。）の含有量は、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、10質量%以下であることがより更に好ましく、5質量%以下であることがより更に好ましい。

【0016】

重合体ブロック（A）は、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、共役ジエン以外のモノマーに由来する構造単位を有していてもよいが、有しないことが好ましい。重合体ブロック（A）中における共役ジエン以外のモノマーに由来する構造単位の含有量は、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。

前記重合体ブロック（A）は、 $\tan \delta$ ピーク温度が下がりすぎ、例えばガラス中間膜として使用した際の遮音性が低下する恐れがあることから、炭素数が12以上の共役ジエンに由来する構造単位を含まないことが好ましい。例えば、重合体ブロック（A）は、炭素数が12未満の共役ジエンに由来する構造単位のみであることが好ましい。

重合体ブロック（A）が2種以上の構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、又はそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

【0017】

ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（A）を少なくとも1つ有していればよい。ブロック共重合体が重合体ブロック（A）を2つ以上有する場合には、それら重合体ブロック（A）は、同一であっても異なってもよい。なお、本明細書において「重合体ブロックが異なる」とは、重合体ブロックを構成するモノマー単位、重量平均分子量、立体規則性、及び複数のモノマー単位を有する場合には各モノマー単位の比率及び共重合の形態（ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック等）のうち少なくとも1つが異なることを意味する。

本発明では、ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（A）を1つ有していることが好ましい。

【0018】

前記重合体ブロック（A）の合計のピークトップ分子量（Mp）は、成形体の低温における柔軟性、及び制振性の等の観点から、水素添加前の状態で、好ましくは1,000～350,000であり、より好ましくは3,000～200,000であり、さらに好ましくは5,000～150,000であり、特に好ましくは6,000～100,000であり、最も好ましくは6,500～72,000である。

【0019】

重合体ブロック（A）の合計のピークトップ分子量（Mp）とは、ブロック共重合体が2つ以上の重合体ブロック（A1）及び（A2）を含有する場合にはそれらの合計のピークトップ分子量（Mp）を意味し、ブロック共重合体（A）が1つの重合体ブロック（A）のみを含有する場合にはその重合体ブロック（A）のピークトップ分子量（Mp）を意味する。

なお、本明細書に記載の「ピークトップ分子量（Mp）」及び「分子量分布（Mw/Mn）」は全て、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポリスチレン換算のピークトップ分子量（Mp）及び分子量分布（Mw/Mn）であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。

ブロック共重合体が有する各重合体ブロックのピークトップ分子量（Mp）は、製造工程において各重合体ブロックの重合が終了する都度、サンプリングした重合体を測定することで求めることができる。例えばA1-B-A2構造を有するトリブロック共重合体をA1、B、A2の順に逐次重合して合成する場合には、最初の重合体ブロックA1のピークトップ分子量（Mp）は、A1の重合が終了した時にサンプリングした重合体をGPC測定することで求めることができる。又、重合体ブロックBのピークトップ分子量（Mp）は、Bの重合が終了した時にサンプリングした重合体をGPC測定してA1-Bの構造のジブロック共重合体のピークトップ分子量（Mp）を求め、その値から重合体ブロックA1のピークトップ分子量（Mp）を引き算することにより求めることができる。さらに、重合体ブロックA2のピークトップ分子量（Mp）は、A2の重合が終了した時にサンプリングした重合体をGPC測定してA1-B-A2の構造のトリブロック共重合体のピ

10

20

30

40

50

ークトップ分子量 (M_p) を求め、その値から $A1-B$ の構造のジブロック共重合体のピークトップ分子量 (M_p) を引き算することにより求めることができる。

又、他の方法として、 $A1-B-A2$ 構造を有するトリブロック共重合体の場合は、重合体ブロック (A) の合計のピークトップ分子量 (M_p) は、ブロック共重合体のピークトップ分子量 (M_p) と ^1H-NMR 測定で確認する重合体ブロック (A) の合計含有量から算出し、GPC 測定によって、失活した最初の重合体ブロック $A1$ のピークトップ分子量 (M_p) を算出し、これを引き算することによって 2 番目の重合体ブロック $A2$ のピークトップ分子量 (M_p) を求めることもできる。

【0020】

<重合体ブロック (B)>

重合体ブロック (B) は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (以下、「芳香族ビニル化合物単位」と略称することがある。) を主体とする。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック (B) が芳香族ビニル化合物由来の構造単位を 50 質量%以上含むことをいう。該重合体ブロック (B) 中における芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、成形体の低温における柔軟性及び制振性の観点から、70 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましく、95 質量%以上であることが更に好ましい。

該芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2, 6-ジメチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、 α -メチル- o -メチルスチレン、 α -メチル- m -メチルスチレン、 α -メチル- p -メチルスチレン、 β -メチル- o -メチルスチレン、 β -メチル- m -メチルスチレン、 β -メチル- p -メチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2, 4-ジメチルスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、2, 6-ジクロロスチレン、2, 4-ジクロロスチレン、 α -クロロ- o -クロロスチレン、 α -クロロ- m -クロロスチレン、 α -クロロ- p -クロロスチレン、 β -クロロ- o -クロロスチレン、 β -クロロ- m -クロロスチレン、 β -クロロ- p -クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 o -tert-ブチルスチレン、 m -tert-ブチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 o -メトキシスチレン、 m -メトキシスチレン、 p -メトキシスチレン、 o -クロロメチルスチレン、 m -クロロメチルスチレン、 p -クロロメチルスチレン、 o -ブロモメチルスチレン、 m -ブロモメチルスチレン、 p -ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。中でも、製造コスト及び物性バランスの観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン及びこれらの混合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

【0021】

但し、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、重合体ブロック (B) は芳香族ビニル化合物以外の他の不飽和単量体に由来する構造単位 (以下、「他の不飽和単量体単位」と略称することがある。) を含有していてもよい。該他の不飽和単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、イソブチレン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 β -ピネン、8, 9- p -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等からなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられる。重合体ブロック (B) が該他の不飽和単量体単位を含有する場合の結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、又はそれらの 2 種以上の組み合わせからなっていることができる。

重合体ブロック (B) が該他の不飽和単量体単位を含有する場合、その含有量は、重合

体ブロック（Ｂ）の合計質量に基づいて２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが更に好ましく、０質量％であることが特に好ましい。

【００２２】

ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（Ｂ）を少なくとも１つ有していればよい。ブロック共重合体が重合体ブロック（Ｂ）を２つ以上有する場合には、それら重合体ブロック（Ｂ）は、同一であっても異なってもよい。

本発明では、ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（Ｂ）を１つ又は２つ有することが好ましい。

【００２３】

ブロック共重合体が有する前記重合体ブロック（Ｂ）の合計のピークトップ分子量（ M_p ）は、成形体の低温における柔軟性、及び制振性の等の観点から、水素添加前の状態で、好ましくは３，０００～１５，０００、より好ましくは７，５００～８，５００である。

【００２４】

<ブロック共重合体>

本発明のブロック共重合体は、１，３，７－オクタトリエン単位を主体とする重合体ブロック（Ａ）と、芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック（Ｂ）とを含有する。

又、重合体ブロック（Ａ）は、炭素数が１２以上の共役ジエンに由来する構造単位を含まないことが好ましい。

本発明のブロック共重合体は、１，３，７－オクタトリエン単位を主体とする重合体ブロックと芳香族ビニル化合物単位を主体とする重合体ブロック（Ｂ）とを含有していればよく、更に重合体ブロック（Ａ）及び重合体ブロック（Ｂ）以外の、他の重合性単量体からなる重合体ブロック（Ｃ）を含有していてもよい。又、本発明の共重合体は、１，３，７－オクタトリエン単位と芳香族ビニル化合物単位のみから形成されるブロック共重合体であってもよい。

重合体ブロック（Ｃ）を構成する単量体としては、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、１－エイコセン等の不飽和炭化水素化合物；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、２－アクリロイルエタンスルホン酸、２－メタクリロイルエタンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等の官能基含有不飽和化合物；等が挙げられる。これらは１種を単独で、又は２種以上を併用してもよい。

【００２５】

本発明のブロック共重合体は、カップリング剤に由来する構造単位を含有していてもよい。本発明の共重合体のカップリング剤に由来する構造単位を含有する場合、カップリング剤に由来する構造単位の含有量は、全構成単位中、２．５モル％以下であることが好ましく、１．０モル％以下であることがより好ましい。

カップリング剤としては、例えばジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジブロモベンゼン、安息香酸フェニル等が挙げられる。これらの中で、安息香酸フェニルが好ましい。

【００２６】

（重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）の結合様式）

ブロック共重合体は、重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）とが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、又はこれらの２つ以上が組合わさった結合様式のいずれでもよい。中でも、重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロッ

10

20

30

40

50

ク（Ｂ）の結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロック（Ａ）をＡで、又重合体ブロック（Ｂ）をＢで表したときに、Ａ－Ｂで示されるジブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ又はＢ－Ａ－Ｂで示されるトリブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂで示されるテトラブロック共重合体、Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂ－Ａ又はＢ－Ａ－Ｂ－Ａ－Ｂで示されるペンタブロック共重合体、（Ａ－Ｂ） n X型共重合体（Xはカップリング剤残基を表し、 n は２以上の整数を表す）等を挙げることができる。これらの中でも、直鎖状のジブロック共重合体、又はトリブロック共重合体が好ましく、Ａ－Ｂ型のジブロック共重合体、又はＢ－Ａ－Ｂ型のトリブロック共重合体体が好ましく、Ｂ－Ａ－Ｂ型のトリブロック共重合体体がより好ましい。

ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが二官能のカップリング剤等を介して直線状に結合している場合、結合している重合体ブロック全体は一つの重合体ブロックとして取り扱われる。これに従い、上記例示も含め、本来、厳密には $Y-X-Y$ （Xはカップリング剤残基を表す）と表記されるべき重合体ブロックは、特に単独の重合体ブロックYと区別する必要がある場合を除き、全体としてYと表示される。本明細書においては、カップリング剤残基を含むこの種の重合体ブロックを上記のように取り扱うので、例えば、カップリング剤残基を含み、厳密には $A-B-X-B-A$ （Xはカップリング剤残基を表す）と表記されるべきブロック共重合体は $A-B-A$ と表記され、トリブロック共重合体として取り扱われる。

カップリング剤残基を含む場合、直鎖状のトリブロック共重合体が好ましく、 $B-A-X-A-B$ 型（ $B-A-B$ 型）がより好ましい。

又、該ブロック共重合体には、本発明の効果を損なわない範囲内で、重合体ブロック（Ａ）及び重合体ブロック（Ｂ）以外の、他の重合性単量体からなる重合体ブロック（Ｃ）が存在していてもよい。この場合、重合体ブロック（Ｃ）をＣで表したとき、ブロック共重合体の構造としては、 $A-B-C$ 型トリブロック共重合体、 $A-B-C-A$ 型テトラブロック共重合体、 $A-B-A-C$ 型テトラブロック共重合体等が挙げられる。

【００２７】

ブロック共重合体において、重合体ブロック（Ａ）に対する重合体ブロック（Ｂ）の質量比 $[(B)/(A)]$ は、好ましくは $1/99$ 以上 $50/50$ 以下、より好ましくは $5/95$ 以上 $40/60$ 以下、更に好ましくは $10/90$ 以上 $35/65$ 以下である。

【００２８】

ブロック共重合体において、重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）の合計含有量は、好ましくは 50 質量％以上、より好ましくは 70 質量％以上、さらに好ましくは 80 質量％以上、特に好ましくは 90 質量％以上、最も好ましくは実質的に 100 質量％である。該値は、ブロック共重合体がカップリング剤残基を含有する場合には、該カップリング剤残基を考慮しない値である。

【００２９】

本発明の共重合体において、重合体ブロック（Ａ）、重合体ブロック（Ｂ）、及び必要に応じて使用する重合体ブロック（Ｃ）の総量に対する重合体ブロック（Ａ）の含有量は、特に制限されるものではないが、例えば、 $1\sim99$ 質量％であってもよい。重合体ブロック（Ａ）の含有量の下限值は、 3 質量％であってもよく、 5 質量％であってもよく、 30 質量％であってもよく、 50 質量％以上であってもよく、 70 質量％であってもよく、 85 質量％であってもよく、 90 質量％であってもよい。一方、重合体ブロック（Ａ）の含有量の上限值は、 98 質量％以下であってもよく、 95 質量％以下であってもよく、 90 質量％以下であってもよく、 80 質量％以下であってもよく、 70 質量％以下であってもよく、 65 質量％以下であってもよく、 40 質量％以下であってもよい。重合体ブロック（Ａ）の含有量の下限值及び上限値は、それぞれ、整合性のとれるように任意に選択すればよい。

又、重合体ブロック（Ａ）、重合体ブロック（Ｂ）、及び必要に応じて使用する重合体ブロック（Ｃ）の総量に対する重合体ブロック（Ｂ）の含有量は、特に制限されるものではないが、例えば、 $1\sim99$ 質量％であってもよく、 $2\sim95$ 質量％であってもよく、 5

～95質量%であってもよく、10～80質量%であってもよく、20～70質量%であってもよく、20～50質量%であってもよい。

本発明の共重合体が必要に応じて使用する重合体ブロック(C)を含有する場合、その含有率は、前記重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)の残部である。

【0030】

本発明の共重合体は、アニオン重合性化合物によって共重合変性されていてもよいし、変性されていなくてもよい。

アニオン重合性化合物としては、1,3,7-オクタトリエン、スチレン及びその他の共役ジエン化合物以外の化合物であって、アニオン重合が可能な化合物であれば特に制限はない。例えば2-クロロスチレン、4-クロロスチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、4-n-プロピルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(4-フェニル-n-ブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-p-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、1,2-ジビニルベンゼン、1,3-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、1,2-ジビニル-3,4-ジメチルベンゼン、2,4-ジビニルビフェニル、1,3-ジビニルナフタレン、1,2,4-トリビニルベンゼン、3,5,4'-トリビニルビフェニル、1,3,5-トリビニルナフタレン、1,5,6-トリビニル-3,7-ジエチルナフタレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等の α , β -不飽和ニトリル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、3-メチルクロトン酸、3-ブテン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等の α , β -不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-sec-ブチル、アクリル酸-tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-sec-ブチル、メタクリル酸-tert-ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等の α , β -不飽和カルボン酸エステル；N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-グリシジルアクリルアミド、N,N'-エチレンビスアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-エチル-N-メチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジプロピルアクリルアミド、N,N-ジオクチルアクリルアミド、N,N-ジフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-グリシジルアクリルアミド、N,N-ジグリシジルアクリルアミド、N-メチル-N-(4-グリシジルオキシブチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(5-グリシジルオキシペンチル)アクリルアミド、N-メチル-N-(6-グリシジルオキシヘキシル)アクリルアミド、N-アクリロイルピロリジン、N-アクリロイル-L-プロリンメチルエステル、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルモルホリン、1-アクリロイルイミダゾール、N,N'-ジエチル-N,N'-エチレンビスアクリルアミド、N,N'-ジメチル-N,N'-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、ジ(N,N'-エチレン)ビスアクリルアミド等のアクリルアミド等が挙げられる。アニオン重合性化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

<水素化物>

本発明の成形体は、前記ブロック共重合体の水素化物を含む。

水素化物の水素化率は、特に制限はないが、ブロック共重合体において、重合体ブロック(A)の炭素-炭素二重結合の80.0モル%以上が水素化(水添とも称される。)されていることが好ましく、85.0モル%以上が水素化されていることがより好ましく、90.0モル%以上が水素化されていることが更に好ましく、93.0モル%以上が水素化されていることがより更に好ましく、95.0モル%以上が水素化されていることが最も好ましい。なお、該値を水素化率(水添率)と称することがある。水素化率の上限値に特に制限はないが、99.0モル%以下であってもよい。

水素化率は、炭素-炭素二重結合の含有量を水素化後の¹H-NMR測定によって求められる。より具体的には、実施例に記載の方法に従って求めることができる。

【0032】

ブロック共重合体の水素化物(水添ブロック共重合体と称する。)のピークトップ分子量(M_p)は、成形体の低温における柔軟性、及び制振性の等の観点から、好ましくは20,000~500,000、より好ましくは50,000~450,000、さらに好ましくは80,000~400,000、さらに好ましくは100,000~350,000、最も好ましくは110,000~330,000である。

又、水添ブロック共重合体の分子量分布(M_w/M_n)に特に制限はないが、1.0~3.0であることが好ましく、1.2~2.2であることがより好ましい。

【0033】

<水添ブロック共重合体の製造方法>

本発明の水添ブロック共重合体は、例えば、アニオン重合により重合を行なう工程、及び重合工程で得られたブロック共重合体を水素添加する工程により、水添ブロック共重合体を得ることができる。

アニオン重合では、溶媒、アニオン重合開始剤、及び必要に応じてルイス塩基の存在下、重合体ブロック(A)の由来モノマーと、重合体ブロック(B)の由来モノマーとを逐次添加して、ブロック共重合体を得ることができる。又、必要に応じてカップリング剤を更に添加して反応させることにより、カップリング剤に由来する構造単位を含有するブロック共重合体を得ることもできる。

例えば、溶媒、アニオン重合開始剤、及び必要に応じてルイス塩基の存在下、芳香族ビニル化合物と、1,3,7-オクタトリエンと、必要に応じて1,3,7-オクタトリエン以外の共役ジエン化合物とを逐次添加して、ブロック共重合体を得ることができる。又、必要に応じてカップリング剤を更に添加して反応させることにより、カップリング剤に由来する構造単位を含有するブロック共重合体を得ることもできる。

次いでブロック共重合体を水素添加することにより、水添ブロック共重合体を得ることができる。

【0034】

上記方法においてアニオン重合の重合開始剤としては、アニオン重合を開始できる化合物であればその種類に制限はなく、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物のアニオン重合において一般的に使用される有機アルカリ金属化合物を使用できる。該有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、ブタジエニルリチウム、シクロヘキシルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、p-トルイルリチウム、スチリルリチウム、トリメチルシリルリチウム、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,6-ジリチオヘキサン、1,10-ジリチオデカン、1,1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソプレン、1,4-ジリチオベンゼン、1,2-ジリチオ-1,2-ジフェニルエタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン、1,3,5-トリリチオ-2,4,6-トリエチルベンゼン等の有機リチウム化合物；メチルナトリウム、エチルナ

10

20

30

40

50

トリウム、*n*-プロピルナトリウム、イソプロピルナトリウム、*n*-ブチルナトリウム、*sec*-ブチルナトリウム、*tert*-ブチルナトリウム、イソブチルナトリウム、フェニルナトリウム、ナトリウムナフタレン、シクロペンタジエニルナトリウム等の有機ナトリウム化合物等が挙げられる。中でも、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが好ましい。有機アルカリ金属化合物は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0035】

アニオン重合開始剤の使用量は、例えば、原料モノマーの総量／アニオン重合開始剤（モル比）が10～3,000となることが好ましく、50～2,500となることがより好ましく、100～2,500となることがさらに好ましく、100～2,000となることが特に好ましく、100～1,500となることが最も好ましい。

10

【0036】

又、アニオン重合時に、ルイス塩基を使用してもよい。該ルイス塩基としては、アニオン重合開始剤及び成長末端アニオンと実質的に反応しない有機化合物であれば、その種類に特に制限はない。

ルイス塩基を使用する場合、ルイス塩基と、アニオン重合に用いる重合開始剤（アニオン重合開始剤）とのモル比（ルイス塩基／重合開始剤）は、0.01～1,000であることが好ましく、0.01～400であることがより好ましく、0.1～50であることがさらに好ましく、0.1～20であることが特に好ましい。この範囲であると、短時間で1,3,7-オクタトリエンの高い転化率を達成し易い。

20

【0037】

ルイス塩基としては、例えばジブチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；ピリジン；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；カリウム*tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物等が挙げられる。

【0038】

本発明の共重合体の製造は、溶媒の不存在下でも実施できるが、効率的に重合熱を除去する目的で、溶媒の存在下で実施することが好ましい。

溶媒としては、アニオン重合開始剤及び成長末端アニオンと実質的に反応しない溶媒であれば特にその種類に制限はないが、炭化水素系溶媒が好ましい。

30

炭化水素系溶媒としては、例えばイソペンタン（27.9℃；1atmでの沸点であり、以下、同様である。）、ペンタン（36.1℃）、シクロペンタン（49.3℃）、ヘキサン（68.7℃）、シクロヘキサン（80.7℃）、ヘプタン（98.4℃）、イソヘプタン（90℃）、イソオクタン（99℃）、2,2,4-トリメチルペンタン（99℃）、メチルシクロヘキサン（101.1℃）、シクロヘプタン（118.1℃）、オクタン（125.7℃）、エチルシクロヘキサン（132℃）、メチルシクロヘプタン（135.8℃）、ノナン（150.8℃）、デカン（174.1℃）等の飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン（80.1℃）、トルエン（110.6℃）、エチルベンゼン（136.2℃）、*p*-キシレン（138.4℃）、*m*-キシレン（139.1℃）、*o*-キシレン（144.4℃）、プロピルベンゼン（159.2℃）、ブチルベンゼン（183.4℃）等の芳香族炭化水素が挙げられる。

40

原料モノマーの1つである1,3,7-オクタトリエン（沸点125.5℃）よりも低い沸点の溶媒を使用すると、溶媒の還流凝縮冷却によって効率的に重合熱を除去でき、好ましい。この観点から、溶媒としては、イソペンタン（27.9℃）、ペンタン（36.1℃）、シクロペンタン（49.3℃）、ヘキサン（68.7℃）、シクロヘキサン（80.7℃）、ヘプタン（98.4℃）、イソヘプタン（90℃）、イソオクタン（99℃）、2,2,4-トリメチルペンタン（99℃）、メチルシクロヘキサン（101.1℃）、シクロヘプタン（118.1℃）、ベンゼン（80.1℃）、トルエン（110.6℃）が好ましい。同様の観点から、中でも、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンがより好まし

50

い。

溶媒は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0039】

アニオン重合時の重合温度に特に制限はないが、薬品の凝固点を超える温度以上、かつ薬品が熱分解しない温度以下の範囲で実施することが好ましい。好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $15\sim 100^{\circ}\text{C}$ であれば、重合時間の短縮と1, 3, 7-オクタトリエンの高転化率を維持したままで、成長末端アニオンの部分的熱劣化に起因する低分子量重合体の生成を抑制してなる力学物性に優れた共重合体を製造できる。

【0040】

成長末端アニオンと反応して重合反応を阻害するような物質、例えば酸素と水を含有する大気の混入が抑制される限りにおいて、本発明における重合は好適に実施できる。

重合温度以下の沸点を有する溶媒を使用する場合には、不活性ガスによって圧力を制御して溶媒蒸気の発生量を制御することで温度を制御してもよく、重合温度を超える沸点を有する溶媒を使用する場合には排気ポンプを用いて反応系内を減圧し、溶媒の蒸気の発生量を制御することで温度を制御してもよい。

重合圧力に特に制限はないが、 $0.01\sim 10\text{MPaG}$ 、より好ましくは $0.1\sim 1\text{MPaG}$ であれば、不活性ガスの使用量低減のみならず、高い耐圧の反応器及び不活性ガスを系外に排気するポンプが不要となることから経済的に有利に重合できる。

【0041】

重合時間に特に制限はないが、好ましくは $0.1\sim 24$ 時間、より好ましくは $0.5\sim 12$ 時間であれば、成長末端アニオンの部分的熱劣化に起因する低分子量重合体の生成を抑制し、力学物性に優れた共重合体を製造し易い。

【0042】

前記アニオン重合反応後、次いでカップリング剤を加えて、カップリング反応をさせ、カップリング剤に由来する構造単位を含有するブロック共重合体を得ることができる。

カップリング剤としては、上述のカップリング剤が使用できる。

【0043】

上記した方法により重合を行なった後、アルコール類、カルボン酸類、水等の活性水素化合物を添加して重合反応を停止させる。

アニオン重合終了後のガスクロマトグラフィーによって求めた1, 3, 7-オクタトリエンの転化率は 80.0% 以上であることが好ましく、 90.0% 以上であることがより好ましく、 95.0% 以上であることが更に好ましく、 97.0% 以上であることがより更に好ましく、 98.0% 以上であることが最も好ましい。

【0044】

水添ブロック共重合体は、通常、前記共重合体の製造において、重合を停止することによって得られる重合体溶液又は必要に応じて前記溶媒で希釈した重合体溶液に、水素化触媒を添加して水素と作用させることで製造できる。

水素化触媒としては、例えば、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の単体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物等との組み合わせからなるチーグラ型触媒；メタロセン系触媒等が挙げられる。具体例としては、ビス(2-エチルヘキサン酸)ニッケル(II)、トリイソブチルアルミニウム等が挙げられる。

【0045】

水素化反応の温度は、溶媒の凝固点以上から共重合体の熱分解温度以下である $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、共重合体の水素化物を工業的に生産する観点から、 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。 30°C 以上であれば水素化反応が進行し、 150°C 以下であれば水素化触媒の熱分解が併発しても、少ない水素化触媒の使用量で水素化反応を実施できる。水素化触媒の使用量を低減する観点からは、 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

水素はガス状で使用でき、その圧力は常圧以上であれば特に制限はないが、共重合体の水素化物を工業的に有利に生産する観点から、 $0.1 \sim 20 \text{ MPaG}$ であることが好ましい。 20 MPaG 以下であれば、水素化触媒の水素分解が併発しても、少ない水素化触媒の使用量で水素化反応を実施できる。水素化触媒の使用量を低減する観点からは、 $0.5 \sim 10 \text{ MPaG}$ がより好ましい。

水素化反応に要する時間は条件によって適宜選択できるが、共重合体の水素化物を工業的に有利に生産する観点から、触媒との共存開始から10分～24時間の範囲であることが好ましい。

水素化反応を終了した後の反応混合液は、必要に応じて前記溶媒で希釈するか又は濃縮してから、塩基性水溶液又は酸性水溶液で洗浄し、水素化触媒を除去することができる。

【0046】

重合反応後に得られる重合体溶液又は水素化反応後に得られる重合体溶液は、濃縮操作を施した後に押出機に供給して共重合体を単離してもよいし、スチームと接触させて溶媒等を除去することによって共重合体を単離してもよいし、加熱状態の不活性ガスと接触させて溶媒等を除去することによって共重合体を単離してもよい。

【0047】

<水添ブロック共重合体組成物>

本発明の水添ブロック共重合体組成物とは、本発明の水添ブロック共重合体と、本発明の水添ブロック共重合体以外の重合体や各種添加剤等のその他の材料を含有するものである。

なお、本発明の成形体は、水添ブロック共重合体が、水添ブロック共重合体組成物として含有されていてもよい。

その他の材料として、ポリオレフィン樹脂、粘着付与樹脂、軟化剤、遮熱材料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、及び光安定剤等が挙げられる。

本発明の水添ブロック共重合体組成物中の水添ブロック共重合体の含有量は、成形加工性の観点から、 $1 \sim 99$ 質量%が好ましい。

【0048】

ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ-3-メチル-ブテン-1、ポリ-4-メチル-ペンテン-1、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィン（例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、6-メチル-1-ヘプテン、イソオクテン、イソオクタジエン、デカジエン等）の1種又は2種以上との共重合体、エチレン／プロピレン／ジエン共重合体（EPDM）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が好ましく用いられる。

ポリオレフィン樹脂は、無水マレイン酸等で、変性されていてもよい。

【0049】

なお、前記ポリオレフィン樹脂は、極性基含有ポリオレフィン系重合体であってもよい。

前記極性基含有ポリオレフィン系重合体の極性基としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アクリルアミド、不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物に由来する極性基が挙げられる。

中でも、不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物に由来する極性基が好ましい。不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸等が挙げられる。極性基含有ポリオレフィン系重合体は、これらの極性基を1種又は2種以上有していてもよい。

前記極性基含有ポリオレフィン系重合体の入手方法に特に制限はなく、例えば、市販のポリオレフィンに対し、極性基含有化合物を反応させて変性したもの、オレフィン及び極性基含有共重合性単量体を、公知の方法でランダム共重合、ブロック共重合又はグラフト共重合することによって得られたもの、ポリオレフィン系樹脂を公知の方法で酸化又は塩

10

20

30

40

50

素化等の反応に付することによって得られたもの等を使用できる。

オレフィンと極性基含有共重合性単量体との共重合体としては、例えば、エチレンー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂（アイオノマー）等が挙げられる。

本発明の水添ブロック共重合体組成物において、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は、 $10/90 \sim 99/1$ が好ましく、 $30/70 \sim 98/2$ がより好ましく、 $40/60 \sim 97/3$ が更に好ましい。

【0050】

本発明の成形体が医療用チューブである場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は、 $10/90 \sim 95/5$ が好ましく、 $30/70 \sim 85/15$ がより好ましく、 $40/60 \sim 80/20$ が更に好ましい。

【0051】

本発明の成形体が液体包装材である場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は、 $10/90 \sim 99/1$ が好ましく、 $30/70 \sim 98/2$ がより好ましく、 $40/60 \sim 97/3$ が更に好ましい。

【0052】

本発明の成形体が合わせガラス用中間膜である場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は、 $80/20 \sim 97/3$ が好ましく、 $90/10 \sim 95/5$ が更に好ましい。ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比が80を上回ると、合わせガラスを作製した際に、ヘイズが良好となる。接着性官能基を有するポリオレフィン類としては、上記ポリオレフィン類の中でもカルボキシル基を含有するポリプロピレンが、入手の容易さ、接着性の調整のしやすさ、及びヘイズの調整のしやすさの観点から好適である。

【0053】

粘着付与樹脂としては、例えばロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、芳香族炭化水素樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂又はこれらの水素添加物等が挙げられる。これらの粘着付与樹脂は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0054】

軟化剤としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系等の炭化水素系油；落花生油、ロジン等の植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレンー α -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソブレン又はその水素添加物、液状ポリブタジエン又はその水素添加物、等の炭化水素系合成油等の公知の軟化剤を用いることができる。これらは、単独でもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、軟化剤としては、パラフィン系の炭化水素系油やエチレンー α -オレフィン共重合オリゴマー等の炭化水素系合成油が好ましく使用される。

【0055】

遮熱材料としては、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）、フタロシアニン化合物（NIOBP）、ナフタロシアニン化合物、アントラシアニン骨格を有する化合物、一般式 M_mWOn （Mは金属元素を表し、mは0.01以上、1.0以下、nは2.2以上、3.0以下である）で表される金属ドープ酸化タングステン、アンチモン酸亜鉛（ZnSb₂O₅）、六ホウ化ランタン等が挙げられる。中でも、ITOやATO、金属ドープ酸化タングステンが赤外線吸収性の観点から好ましく、金属ドープ酸化タングステンがより好ましく、セシ

10

20

30

40

50

ウムタングステンオキサイドが特に好ましい。

【0056】

紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、2-(5-クロロ-2-ベンゾトリアゾリル)-6-tert-ブチル-p-クレゾール、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α,α'-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール又は2-(2'-ヒドロキシ-5'-テオクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルベンゾエート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、又は4-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)-1-(2-(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のヒンダードアミン系紫外線吸収剤、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、又はヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系紫外線吸収剤等が挙げられる。その他に、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、マロン酸エステル化合物、またはシュウ酸アニリド化合物等が挙げられる。

【0057】

上記トリアジン系化合物としては、例えば、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、6-(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビス-オクチルチオ-1,3,5-トリアジン、または2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。なお、本明細書において、トリアジン系化合物は、紫外線吸収剤に該当するものとし、酸化防止剤には該当しないものとして取り扱う。

【0058】

上記ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

上記マロン酸エステル化合物としては、例えば、2-(p-メトキシベンジリデン)マロン酸ジメチル、テトラエチル-2,2-(1,4-フェニレンジメチリデン)ビスマロネート、2-(p-メトキシベンジリデン)-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)マロネート等が挙げられる。

【0059】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。

【0060】

フェノール系酸化防止剤の例としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-tert-アミル-6-(1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレート等のアクリレート系化合物、2,6-ジ-

tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、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、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メタン、3, 9-ビス(2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-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)メタン、またはトリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)等のアルキル置換フェノール系化合物等が挙げられる。

【0061】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、トリス(シクロヘキシルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、または10-デシロキシ-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン等のモノホスファイト系化合物、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジトリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジアルキル(C12以上、C15以下)ホスファイト)4, 4'-イソプロピリデン-ビス(ジフェニルモノアルキル(C12以上、C15以下)ホスファイト)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、またはテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンホスファイト等のジホスファイト系化合物等が挙げられる。これらの中でもモノホスファイト系化合物が好ましい。

【0062】

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル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-(β -ラウリル-チオプロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられる。

【0063】

光安定剤としては、光安定剤としてはヒンダードアミン系のもの、例えば、株式会社ADEKA製「アデカスタブLA-57(商品名)」や、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製のコハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物である「Tinuvin-622SF(商品名)」等が挙げられる。

【0064】

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の樹脂を

10

20

30

40

50

含有してもよい。他の樹脂としては、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーイソブレンゴム等の共役ジエン系樹脂；ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂等のスチレン系樹脂；変性ポリフェニレンエーテル等のポリフェニレンエーテル系樹脂；ナイロン６、ナイロン６６等のポリアミド樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリビニルアセタール、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のアセタール系樹脂；ポリメチルメタアクリレート系樹脂等のアクリル系樹脂等が挙げられる。

本発明の水添ブロック共重合体組成物において、他の樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／他の樹脂〕は、 $1/99 \sim 60/40$ が好ましく、 $3/97 \sim 40/60$ がより好ましい。

10

【００６５】

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、本発明の水添ブロック共重合体以外のその他の水添ブロック共重合体を含有してもよい。

その他の水添ブロック共重合体としては、例えば、前記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（Ｂ）と、前記１，３，７－オクタトリエン以外の共役ジエンに由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（Ｃ）とを含むブロック共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体が挙げられる。なお、その他の水添ブロック共重合体における重合体ブロック（Ｂ）、重合体ブロック（Ｃ）、及び水素添加率等の好適態様は、本発明の水添ブロック共重合体における各重合体ブロック及び水素添加率の好適態様と同じである。

20

【００６６】

<成形体の製造方法>

成形体の製造方法は特に制限はなく、従来からの各種成形法、例えば射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形等が挙げられる。

成形体の形状としては、例えば、ペレット、シート、プレート、パイプ、チューブ、棒状体、粒状体等種々の形状が挙げられる。

【００６７】

<硬度>

本発明の成形体は、ＪＩＳ Ｋ ６２５３－３（２０１２年）のタイプＡデュロメータ法による測定温度２３℃における硬度（以下、「Ａ硬度」ともいう）が、成形体の低温での柔軟性の観点から、好ましくは７５以下、より好ましくは６０以下、更に好ましくは４０以下であり、そして成形体が適度な硬度を有する観点から１以上である。なお、高度の数値が低い程、柔軟性に優れることを表す。

30

なお、別の態様にあっては、ＪＩＳ Ｋ ６２５３－３（２０１２年）のタイプＤデュロメータ法による測定温度２３℃における硬度（以下、「Ｄ硬度」ともいう）が、成形体の低温での柔軟性の観点から、好ましくは７５以下、より好ましくは６０以下、更に好ましくは５３以下であり、そして成形体が適度な硬度を有する観点から１以上である。

本発明において硬度の測定は、本発明の水添ブロック共重合体又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を射出成形した成形体を用いて行なうことができる。より詳細には実施例に記載のとおりである。

40

【００６８】

<tan δのピークトップ及びピークトップ温度>

本発明の成形体は、ＪＩＳ Ｋ ７２４４－１０（２００５年）に準拠して、歪み量０．１％、周波数１Ｈｚ、測定温度－７０～２００℃、昇温速度３℃／分、試験片の厚みが１ｍｍの条件で測定したtan δのピークトップが１．５以上であることが好ましい。

上記tan δ（損失正接）は、動的粘弾測定における周波数１Ｈｚにおける損失弾性率／貯蔵弾性率の比であり、tan δのピークトップは、制振性、及びその他の物性に大きく寄与する。ここで、tan δのピークトップとは、tan δのピークが最大となるときのtan δの値のことである。

50

本発明において $\tan \delta$ のピークトップの測定は、本発明の水添ブロック共重合体又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を温度 230°C 、圧力 10MPaG で3分間加圧することで、厚み 1mm の単層シートを作製し、該単層シートを円板形状に切り出した成形体を用いて行うことができる。

なお、本発明において $\tan \delta$ の測定装置に特に制限はないが、回転式レオメータ「A R E S - G 2」（T A インスツルメント社製）等を使用し、直径 8mm の平面プレートに該成形体を挟んで試験することができる。より詳細には実施例に記載のとおりである。

$\tan \delta$ のピークトップは、値が高い程、その温度における制振性に優れることを示す。本発明の成形体は、制振性の観点から、 $\tan \delta$ のピークトップが 1.5 以上であることが好ましく、 1.8 以上であることがより好ましく、 2.0 以上であることが更に好ましい。

10

本発明の $\tan \delta$ の測定条件におけるピークトップは、ブロック共重合体に用いるモノマーの選択や含有割合を最適化したり、ビニル結合量を好適に調整したりする等の方法によりコントロールすることが可能である。

【0069】

本発明の成形体における、J I S K 7 2 4 4 - 1 0 (2 0 0 5 年) に準拠して、歪み量 0.1% 、周波数 1Hz 、測定温度 $-70\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、試験片の厚みが 1mm の条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップ温度は、成形体の低温における柔軟性の観点から、 40°C 以下であることが好ましく、 20°C 以下であることがより好ましく、 0°C 以下であることが更に好ましく、 -20°C 以下であることがより更に好ましい。 $\tan \delta$ のピークトップ温度は、 -50°C 以上であれば、実使用環境下において十分な制振性を得ることができる。

20

なお、 $\tan \delta$ のピークトップ温度は、前記ピークトップの測定の成形体と同様の成形体を用いて行なうことができる。

【0070】

[積層体]

本発明の積層体は、本発明の成形体を用いた層を含む。

本発明の積層体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

積層体の形状は特に限定されず、フィルム状、シート状、チューブ状等の形状が挙げられ、中でもフィルム状の積層体が好ましい。

30

本発明の積層体は、例えば、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体を用いたフィルムと、その他の樹脂からなる層とを積層して得ることができる。

かかるその他の樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、天然ゴム、クロロブレンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ウレタンゴム等を挙げることができる。ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリプロピレン（ホモプロピレン、ブロックプロピレン、ランダムプロピレン）、プロピレン-エチレン共重合体、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体が挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）が挙げられる。

40

フィルムに含まれる水添ブロック共重合体の含有量は、 100 質量%であることが好ましい。

【0071】

本発明の積層体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いた層と布帛との層であってもよい。この場合における本発明の積層体の製造方法に特に制限はないが、例えば、インサート射出成形法、二色射出成形法、サンドイッチ射出成形法等の射出成形方法；Tダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法等の押出成形法；カレンダー成形法；プレス成形法；圧縮成形法等の溶融を伴う成形法を採用し、水添ブロック共重合体組成物のシートを製造し、布帛と重ね合わせて圧縮成形法

50

によって積層させる方法を挙げることができる。

【0072】

前記布帛の生地の種類に特に制限はないが、例えば織物、編物、フェルト、不織布等が挙げられる。

又、布帛の素材としては、天然繊維であってもよいし、合成繊維であってもよいし、天然繊維と合成繊維とからなるものであってもよい。天然繊維としては、綿、絹（シルク）、麻及び毛から選ばれる１種又は２種以上が挙げられる。

又、合成繊維としては、ポリエステル繊維、アクリル繊維（ポリアクリロニトリル）、ポリウレタン繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維及びビニロン繊維から選択される少なくとも１種であることが好ましい。ポリアミド繊維としては、ナイロン６、ナイロン６・６等が挙げられる。ポリオレフィン繊維としては、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等が挙げられる。

ただし、接着力の一層の向上効果を見込めるという観点から、天然繊維を１０質量％以上含有することが好ましく、２０質量％以上含有することがより好ましく、３０質量％以上含有することがより好ましく、４０質量％以上含有することがより好ましく、７０質量％以上含有することが更に好ましく、８０質量％以上含有することが特に好ましく、９０質量％以上含有することが最も好ましい。

【0073】

本発明の積層体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いた層（以下、「層（１）」という。）及び布帛の層（以下、「布帛（２）」ともいう。）のみからなる２層であってもよいし、これらからなる３層以上であってもよい。これらからなる３層以上である場合、「層（１）／布帛（２）／層（１）」、「層（１）／層（１）／布帛（２）」（但し、２つの層（１）は異なる成分からなる。）等の層構造が挙げられる。

更に、本発明の積層体は、上記層（１）及び布帛（２）以外にも、その他の層（３）を有していてもよい。その他の層（３）を有する場合、該層（３）は、層（１）上に有していてもよいし、布帛（２）上に有していてもよいが、布帛（２）を表層とする観点からは、その他の層（３）は層（１）上に有している、つまり、「布帛（２）／層（１）／層（３）」の層構造となっていることが好ましい。

なお、その他の層（３）は、１層からなっているてもよいし、２層以上からなっているてもよい。

その他の層（３）の成分に特に制限はないが、例えば熱可塑性樹脂、各種金属、各種皮革、各種ガラス、各種木材等が挙げられる。中でも熱可塑性樹脂、各種皮革を用いるのが好ましい。

【0074】

本発明の積層体においては、層（１）に発泡剤を含有させることにより発泡させてもよい。この場合に用いることができる発泡剤としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類等の無機系発泡剤； N, N' －ジニトロソペンタメチレンテトラミン、 N, N' －ジメチル－ N, N' －ジニトロソテレフタルアミド等の N －ニトロソ系化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン等のフッ化アルカン、パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン－３，３’－ジスルホニルヒドラジド、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アシルビス（スルホニルヒドラジド）等のスルホニルヒドラジン系化合物、 p －トルイレンスルホニルセミカルバジド、４，４’－オキシビス（ベンゼンスルホニルセミカルバジド）等のスルホニルセミカルバジド系化合物、５－モルホルル－１，２，３，４－チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物等の有機系発泡剤；イソブタン、ペンタン等の加熱膨張性化合物が、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の熱可塑性樹脂からなるマイクロカプセルに封入された熱膨張性微粒子等を挙げることができる。

【0075】

熱膨張性微粒子の市販品としては、松本油脂製薬株式会社製の「マイクロスフェア」（商品名、エポキシ樹脂内包マイクロカプセル）、日本フィライト株式会社製の「フィライト」（商品名、無機系マイクロバルーン）、AKZO NOBEL社製の「EXPANCEL」（商品名、有機系マイクロバルーン）等が挙げられる。上記発泡剤の中でも、人体に対する安全性の観点から、無機系発泡剤、アゾ系化合物又はスルホニルヒドラジン系化合物が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0076】

発泡剤を用いる場合、その含有量は、水添ブロック共重合体組成物全体の質量に対して0.1～3.0質量%が好ましく、0.3～2.8質量%がより好ましい。発泡剤の含有量が0.1質量%未満では、得られる発泡成形体の発泡倍率が不十分となってゴム弾性が乏しくなる場合があり、3.0質量%を超えると、発泡セルが肥大化して適度な独立発泡セルを有する積層体が得られない可能性がある。

【0077】

発泡剤を用いる場合における発泡方法に特に制限はないが、発泡剤の分解又は反応により発泡させる化学的方法、又は前記化学的方法と超臨界発泡や水発泡等の物理的方法を併用してもよい。

【0078】

本発明の積層体は、水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物からなる層を粘着層に用い、その他の樹脂からなる層を基材層に用いた積層体として使用することもできる。

基材層としては、特に制限はないが、積層体の性能や価格の観点からポリオレフィン系樹脂及びポリエステル系樹脂が好ましい。

基材層の構成は、一層でもよく、二層以上の多層構成でもよい。二層以上からなる場合、材質の異なる2種類以上の樹脂を用いてもよい。

基材層の厚みは500μm以下が好ましく、200μm以下がより好ましく、100μm以下が更に好ましい。

【0079】

前記その他の樹脂からなる層には、本発明の目的を損なわない範囲内で、必要に応じて添加剤、例えば熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、撥水剤、防水剤、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、摺動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤等を更に添加してもよい。

【0080】

本発明の積層体の製造方法は特に限定はなく、例えば、多層Tダイ法、多層インフレーション法、押出しラミネーション法等の共押出し成形法、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、プレス成形等の一般的な多層シート又はフィルム成形法、コインジェクションブロー等の多層インジェクションブロー、多層ダイレクトブロー等のブロー成形法、カレンダー成形法等を採用することができる。又、成形された積層体は、未延伸のまま、あるいは一軸、二軸延伸して用いることもできる。すなわち、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を、共押出Tダイ法、インフレーション法、ラミネーション法、溶剤塗工法、カレンダー成形法により基材層に積層する方法等によって得ることができる。

【0081】

共押出Tダイ法又はラミネーション法により、Tダイより加熱溶融した水添ブロック共重合体又は水添ブロック共重合体を含む組成物や基材を押出する方法としては、フィードブロック法（シングルマニフォールド法）、マルチマニフォールド法等が挙げられる。

溶剤塗工により積層体を製造する場合、有機溶媒中に本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体を含む組成物を溶解させて溶液を作製し、この溶液を基材層に塗布した後、乾燥することにより、積層体を得ることができる。

【0082】

有機溶媒は、特に制限はないが、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、トルエン-エタノール混合溶媒、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、又は2種以上を併用してもよい。

溶剤塗工により積層体を製造する場合、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体を含む組成物の溶液中の濃度は、塗工容易性、溶液の製造容易性、乾燥容易性の観点から、5～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、5～30質量%が更に好ましい。

【0083】

[フィルム]

本発明のフィルムは、本発明の成形体を含む。

本発明のフィルムは、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体を含む組成物を用いたものであり、単一の層からなるものである。

本発明のフィルムは、本発明の水添ブロック共重合体のみで構成されてもよく、本発明の共重合体組成物等、水添ブロック共重合体以外のものが含まれていてもよいが、本発明の水添ブロック共重合体のみで構成されることが好ましい。

本発明のフィルムは、種々の方法により成形することができ、その形状は特に限定されない。成形法としては、例えば、ブロー成形、プレス成形、押出成形、又は上述の積層体の製造方法で挙げられた成形法等が挙げられる。

又、本発明のフィルムには、保護フィルムも含まれる。本発明の保護フィルムは、本発明の積層体、又は本発明のフィルムからなるものである。保護フィルムは、必要に応じて、粘着面（粘着層のうち被着体に貼り付けられる側の面）を保護する目的で、該粘着面に剥離ライナーを貼り合わせた形態（剥離ライナー付き保護フィルムの形態）で提供される。

剥離ライナーとしては、紙、合成樹脂フィルム等を使用することができ、表面平滑性に優れる点から合成樹脂フィルムが好適に用いられる。剥離ライナーの厚みは、例えば5 μ m～200 μ mとすることができ、10 μ m～100 μ mが好ましい。剥離ライナーのうち粘着層に貼り合わされる面には、従来公知の離型剤（例えば、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系、脂肪酸アミド系等）あるいはシリカ粉等を用いて、離型又は防汚処理が施されていてもよい。

【0084】

[繊維、不織布]

本発明の繊維、及び不織布は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

本発明の繊維、及び不織布は、本発明の水添ブロック共重合体のみで構成されてもよく、本発明の共重合体組成物等、水添ブロック共重合体以外のものが含まれていてもよいが、本発明の水添ブロック共重合体のみで構成されることが好ましい。

本発明の繊維、及び不織布の製造方法に特に制限はないが、繊維及び不織布の強度、不織布の緻密性、品質、コストの観点から、メルトブロー法又はスパンボンド法が好ましく、細繊維化、薄膜化、不織布の緻密性の観点から、メルトブロー法がより好ましい。

又、高い均一性（目付斑、開繊性）、通気性、毛羽立ちの少なさ、切断面のほつれにくさ、生産性の観点からは、スパンボンド法が好ましい。

【0085】

[加飾成形用材料]

本発明の加飾成形用材料は、本発明の積層体、フィルム、繊維又は不織布を含むものである。

本発明の加飾成形用材料の厚さは適宜設定できるが、加飾成形用材料の強度及び接着力の観点から、10～1000 μ mが好ましい。

【0086】

本発明の加飾成形用材料は、成形加工性に優れているため、例えば、公知のプレス成形機を用いて成形することにより、容易に加飾成形品を製造することができる。加飾成形品の製造方法としては、例えば、成形機の上型と下型とを80～180℃に加熱した後に、下型上に本発明の加飾成形用材料、及び熱硬化性成形材料を積層するようにしてチャージし、型を閉め、10～120kg/cm²の圧力で30秒～20分間熱圧成形し、樹脂を硬化させた後、脱型することにより加飾成形品を得る方法が挙げられる。

又、本発明の加飾成形用材料を金型内形状に沿うように予備成形して金型内面に密着させた後、射出樹脂を金型内に射出する方法によっても加飾成形品を得ることができる。

【0087】

〔粘接着剤〕

本発明の粘接着剤は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

被着体への塗布量は、被着体の種類及び接着雰囲気（温度、湿度等）等の各種の状況に応じて適宜設定できる。本発明の粘接着剤の被着体への塗布方法は、例えば、有機溶剤に粘接着剤を溶解させた溶液を刷毛又はロールにより塗工する方法（溶液塗工）、粘接着剤を加熱溶解させ、ホットガンより塗工する方法（ホットメルトコーティング）等が挙げられる。

粘接着剤がポリオレフィン樹脂を含有する場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は40／60～95／5が好ましく、50／50～90／10がより好ましい。

【0088】

〔伸縮性部材〕

本発明の伸縮部材は、本発明の成形体を含む。

本発明の伸縮部材は、本発明の水添ブロック共重合体を含有する伸縮性部材である。

当該伸縮性部材は、水添ブロック共重合体以外の任意成分を含有していてもよい。当該任意成分としては、例えば、ポリスチレン樹脂、軟化剤等が挙げられる。

軟化剤としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系等の炭化水素系油；落花生油、ロジン等の植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソブレン又はその水素添加物、液状ポリブタジエン又はその水素添加物、等の炭化水素系合成油等の公知の軟化剤を用いることができる。これらは、単独でもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、軟化剤としては、パラフィン系の炭化水素系油やエチレン- α -オレフィン共重合オリゴマー等の炭化水素系合成油が好ましく使用される。

伸縮性部材が軟化剤を含有する場合、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は40／60～95／5が好ましく、50／50～90／10がより好ましい。

【0089】

〔水性エマルジョン〕

本発明の水性エマルジョンは、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

当該エマルジョンには、水添ブロック共重合体以外の任意成分を含有していてもよい。当該任意成分としては、例えば、界面活性剤、安定剤、中和剤、架橋剤等が挙げられる。

エマルジョン中の水添ブロック共重合体の含有量は、10～90質量％であることが好ましく、20～80質量％であることがより好ましい。

本発明の水性エマルジョンを、被塗装体としてガラス板等の表面に塗膜を形成させ、乾燥させることにより、薄膜成形体を得ることができる。

【0090】

〔粘度指数向上剤〕

本発明の粘度指数向上剤は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロッ

10

20

30

40

50

ク共重合体組成物を用いたものである。

粘度指数向上剤とは、潤滑油等、基油を含む油組成物の粘度指数を向上させる効果を有するものである。

粘度指数向上剤中の本発明の水添ブロック共重合体の含有量は、100質量%であることが好ましい。

油組成物中の粘度指数の含有量は、0.1～20.0質量%であることが好ましく、0.5～10.0質量%であることがより好ましい。

油組成物中の基油の含有量は、80.0～99.9質量%であることが好ましく、90.0～100.0質量%であることがより好ましい。

【0091】

〔シーラント〕

本発明のシーラントは、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

本発明のシーラントには、本発明の水添ブロック共重合体と、軟化剤、粘着付与樹脂、その他の樹脂、及び各種添加剤等を含有してもよい。

軟化剤としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸誘導体；ホワイトオイル；ミネラルオイル；エチレンと α -オレフィンとの液状コオリゴマー；流動パラフィン；ポリブテン；低分子量ポリイソブチレン；液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレン、液状ポリイソブレン／ブタジエン共重合体、液状スチレン／ブタジエン共重合体、液状スチレン／イソブレン共重合体等の液状ポリジエン及びその水添物等が挙げられる。

粘着付与樹脂としては、例えば、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジン、水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、これらのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等のロジンエステル等のロジン系樹脂； α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテン等を主体とするテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂等のテルペン系樹脂；（水添）脂肪族系（C5系）石油樹脂、（水添）芳香族系（C9系）石油樹脂、（水添）共重合系（C5／C9系）石油樹脂、（水添）ジシクロペンタジエン系石油樹脂、脂環式飽和炭化水素樹脂等の水素添加されていてもよい石油樹脂；ポリ α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン／スチレン共重合体、スチレン系モノマー／脂肪族系モノマー共重合体、スチレン系モノマー／ α -メチルスチレン／脂肪族系モノマー共重合体、スチレン系モノマー共重合体、スチレン系モノマー／スチレン系モノマー以外の芳香族系モノマー共重合体等のスチレン系樹脂、クマロン-インデン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂等の合成樹脂等が挙げられる。

シーラント中における本発明の水添ブロック共重合体の含有量は、1～50質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。

【実施例】

【0092】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。

なお、1, 3, 7-オクタトリエンの製造は、特に断りがなくとも、窒素及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施した。

薬液はいずれも、特に断りの無い限りは、溶存ガスを不活性ガス置換し、かつ酸化防止剤及び水を除去したものを使用した。

1, 3, 7-オクタトリエンの製造原料である2, 7-オクタジエン-1-オールは、株式会社クラレ製の純度99.54%の2, 7-オクタジエン-1-オールを使用した。

【0093】

〔製造例1〕 1, 3, 7-オクタトリエンの製造

<2, 7-オクタジエン-1-オールのアセチル化反応>

温度計、窒素導入口、滴下ポート及び攪拌機を備えた耐圧容器を準備した。内部を窒素で置換し、2, 7-オクタジエン-1-オール75.04kg、トリエチルアミン90.3

10

20

30

40

50

2 kg、4-ジメチルアミノピリジン 3.63 kg を順次仕込んだ後に、140 rpm で攪拌しながらドライアイスアセトン浴を用いて液温が -40°C になるまで冷却して混合液を得た。一方で、滴下ロートに無水酢酸 91.08 kg を仕込み、前記混合液の液温が $-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$ を維持するように1時間かけて無水酢酸を滴下した。

滴下終了後、1時間反応を続け、蒸留水 35.00 kg を加えて反応を停止した。有機相を回収して5%塩酸 1 L で2回、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 1 L で2回、蒸留水 50 L で1回、飽和塩化ナトリウム水溶液 50 L で1回、順次洗浄した。こうして得られた有機相に無水硫酸ナトリウム 8.50 kg を加えて脱水した後、無水硫酸ナトリウムを濾去して有機相を回収した。

有機相から1-アセトキシ-2, 7-オクタジエンを92.56 kg (収率92.5%) 取得した。

【0094】

<1-アセトキシ-2, 7-オクタジエンの脱反応>

リービッヒ冷却器を介して受器と接続したクライゼン管蒸留ヘッド、攪拌機及び温度計を備えた減圧蒸留装置の内部を窒素で置換し、上記方法で得た1-アセトキシ-2, 7-オクタジエン 60.29 kg、酢酸パラジウム 1.33 kg、トリフェニルホスフィン 6.24 kg を仕込んだ。200 rpm で攪拌しながら減圧一定装置を用いて内圧を1.52~1.35 kPa に制御し、液温が 90°C になるように加熱しながら留出液を回収した。留出初期の0.21 kg を除去した後、その後留出した39.99 kg を回収した。

回収留分を0.2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 25 L で3回、蒸留水 25 L で1回、飽和塩化ナトリウム水溶液 25 L で1回、順次洗浄した。有機相に無水硫酸ナトリウム 2.5 kg を加えて乾燥した後、無水硫酸ナトリウムを濾去して有機層を回収した。

有機層 31.85 kg をマクマホンパッキングで充填してなる内径150 mm で高さ2 m の蒸留装置に仕込んだ。22.1~13.0 kPa の条件下、 $79.1 \sim 60.3^{\circ}\text{C}$ において還流比が2となるように留分を回収し、1, 3, 7-オクタトリエンを得た。

【0095】

以下、共重合体の製造は、特に断りがなくとも、窒素及びアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施した。

又、実施例及び比較例において使用する試薬は、以下のものを用いた。

スチレンは、和光純薬工業株式会社製のスチレン（安定剤含有）から、中性活性アルミナによって水分及び重合禁止剤を除去し、さらにアルゴンガスで溶存ガスを置換したものを使用した。

ブタジエンは、JSR株式会社製のブタジエンをモレキュラーシーブス 3A 及び中性活性アルミナで精製し、さらに窒素ガスでバブリングしたものを使用した。

イソプレンは、和光純薬工業株式会社製のイソプレン（安定剤含有）をモレキュラーシーブス 3A 及び中性活性アルミナで精製し、さらに窒素ガスでバブリングしたものを使用した。

シクロヘキサンは、和光純薬工業株式会社製のシクロヘキサン（安定剤を含まない）をモレキュラーシーブス 3A で脱水し、さらに窒素ガスでバブリングしたものを使用した。

sec-ブチルリチウムは、アジアリチウム株式会社製のsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液に、上記シクロヘキサンを用いて1.26 mol/g の濃度に調製したものを使用した。

テトラヒドロフランおよび、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンは、和光純薬工業株式会社製のものを、中性活性アルミナで脱水し、さらにアルゴンガスでバブリングしたものを使用した。

【0096】

又、1, 3, 7-オクタトリエンの転化率、並びに結合様式については、以下の測定によって求めた。

【0097】

<転化率の測定>

10

20

30

40

50

重合開始時の液 5.00 g と、重合反応終了後に得た重合停止液 5.00 g に対して、エチレングリコールジメチルエーテル 1.00 g をそれぞれ加え、この混合液を以下の測定条件でガスクロマトグラフィーにより分析した。

なお、「重合反応の開始 0 時間における 1, 3, 7-オクタトリエンとエチレングリコールジメチルエーテルの相対面積比」と「重合反応終了後の未反応 1, 3, 7-オクタトリエンとエチレングリコールジメチルエーテルの相対面積比」から、下記数式 1 に基づいて 1, 3, 7-オクタトリエンの転化率 (%) を算出した結果、99.9 % であった。

【0098】

(ガスクロマトグラフィー測定条件)

装置：株式会社島津製作所製「GC-14B」

カラム：Restek Corporation 製「Rxi-5ms」(内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm)

キャリアガス：ヘリウム (140.0 kPaG) を流量 1.50 mL / 分で流通させた。

サンプル注入量：薬液 0.1 μL をスプリット比 50 / 1 で注入した。

検出器：FID

検出器温度：280 °C

気化室温度：280 °C

昇温条件：40 °C で 10 分保持した後、20 °C / 分で 250 °C まで昇温した後、5 分保持した。

【0099】

【数 1】

$$\text{転化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{重合反応終了後の1,3,7-オクタトリエンの相対面積比}}{\text{重合反応の開始0時間の1,3,7-オクタトリエンの相対面積比}} \right) \times 100 \quad (1)$$

【0100】

[実施例 1]

<ブロック共重合体の製造>

(スチレンブロックの製造)

温度計、電気ヒーター、電磁誘導攪拌装置、薬液仕込み口、及びサンプリング口を備えた容量 200 L の SUS 316 (登録商標) 製オートクレーブの内部をアルゴンで置換した後にシクロヘキサン 62.4 kg を仕込んだ。続いて、アルゴンで内圧を 0.1 MPaG にした後、250 rpm で攪拌しながら 30 分かけて 50 °C に昇温した。アルゴン気流下で sec-ブチルリチウムを 10.5 質量% 含有するシクロヘキサン溶液 0.1520 kg を仕込んだ。続いて、スチレン (1) 1.556 kg を 0.1 時間よりも短い時間で仕込んでアルゴンで内圧を 0.15 MPaG にした。仕込み開始の時点重合反応の開始 0 時間として、液温が 50 ± 2 °C となるように制御しながら 1 時間反応させた。これによって、スチレンブロックを製造した。

【0101】

(ジブロック共重合体の製造)

続いて、スチレンブロックを製造したオートクレーブへ、ジエン系モノマーとして、製造例 1 で得た 1, 3, 7-オクタトリエン 14.038 kg を 0.1 時間よりも短い時間で仕込み、アルゴンで内圧を 0.20 MPaG にした。

ジエン系モノマーの仕込み開始の時点重合反応の開始 0 時間として、液温が 50 °C となるように制御しながら 5 時間反応させた。これによって、スチレンブロックにジエンブロックが結合したジブロック共重合共重合体を製造した。

【0102】

(トリブロック共重合体の製造)

続いて、ジブロック共重合体を製造したオートクレーブへ、カップリング剤として、安

息香酸フェニル 0.019 kg を含むシクロヘキサン溶液 0.67 kg を 0.1 時間よりも短い時間で仕込み、アルゴンで内圧を 0.3 MPa G にした。仕込み開始の時点を重ね反応の開始 0 時間として、液温が 50℃ となるように制御しながら 2 時間反応させた。これによって、ジエン系ブロックの末端がカップリング剤と結合し、B-A-B 構造を有するトリブロック共重合体（共重合体（I-1）と称する。）を製造した。

<水素化物の製造>

（水素化触媒の調製）

窒素置換してなる 100 L の SUS 製反応器にビス（2-エチルヘキサン酸）ニッケル（II）の 2-エチルヘキサン酸溶液（和光純薬工業株式会社製）4.47 kg をシクロヘキサン 50.7 kg に溶解した後、トリイソブチルアルミニウム（日本アルキルアルミニウム株式会社製）5.6 kg を 30 分かけて加え、30 分攪拌することによって、水素化触媒を調製し、下記水素化反応に用いた。

【0103】

（水素化反応）

まず、共重合体（I-1）を含むシクロヘキサン溶液が入ったオートクレーブ内部を水素ガスによって置換し、さらに水素ガスで 0.2 MPa G まで加圧し、次いで液温が 75℃ になるように加温した。

その後、共重合体に対するニッケル金属として 150 質量 ppm 相当の水素化触媒を加えて内圧を 0.98 MPa G にした。水素化触媒を最初に仕込んだ時点をも 0 時間として、0 時間にニッケル金属として 150 質量 ppm、2 時間にニッケル金属として 150 質量 ppm、4 時間にニッケル金属として 150 質量 ppm、6 時間にニッケル金属として 150 質量 ppm、6 時間目の触媒仕込みから 2 時間でさらに反応させ、水素化物を得た。水素化触媒の合計量は 600 質量 ppm であり、水素化反応の時間は、最初の水素化触媒を導入してから 8 時間であった。

該反応液を放冷及び放圧させた後、30 質量%過酸化水素とクエン酸一水和物を含む蒸留水を加え、50℃で攪拌することにより前記水素化触媒を除去した。得られた共重合体（共重合体（i-1）と称する。）を含むシクロヘキサン溶液にメタノール 100 kg を加え、共重合体（i-1）を沈殿させた。その後、減圧乾燥機で 0.1 kPa A 下で 50℃ に加熱しながら 12 時間乾燥させ、固体状の共重合体（i-1）を取得した。各試薬の使用量を表 1 に示す。

【0104】

得られたスチレンブロック、ジブロック共重合体のピークトップ分子量（Mp）、及び得られた共重合体（i-1）のピークトップ分子量（Mp）及び分子量分布（Mw/Mn）、並びに水素化率を以下の測定に従って求めた。

なお、スチレンブロック及びジブロック共重合体のピークトップ分子量（Mp）から、重合体ブロック（A）（1, 3, 7-オクタトリエンブロック：ジエンブロック）と重合体ブロック（B）（スチレンブロック）のピークトップ分子量（Mp）を求めた。その結果、重合体ブロック（A）のピークトップ分子量（Mp）は 69,000 であり、重合体ブロック（B）のピークトップ分子量（Mp）は 7,900 であった。

共重合体（i-1）のピークトップ分子量（Mp）及び水素化率を表 1 に示す。なお、共重合体（i-1）の分子量分布（Mw/Mn）は、1.38 であった。

【0105】

<ピークトップ分子量（Mp）及び分子量分布（Mw/Mn）の測定>

得られたスチレンブロック 0.10 g、ジブロック共重合体 0.10 g、トリブロック共重合体 0.10 g、及び共重合体（i-1）0.10 g に、それぞれテトラヒドロフラン 60.0 g を加えて均一な溶液を調製し、この溶液を以下の測定条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析し、標準ポリスチレン換算でピークトップ分子量（Mp）、重量平均分子量数（Mw）、及び数平均分子量（Mn）を求め、分子量分布（Mw/Mn）を算出した。

【0106】

10

20

30

40

50

(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定条件)

装置：東ソー株式会社製「HLC-8320GPC EcoSEC」

カラム：東ソー株式会社製「TSKgel SuperMultipore HZ-M」(内径4.6mm、長さ150mm)を2本直列に接続して使用した。

溶離液：テトラヒドロフランを流量0.35mL/分で流通させた。

サンプル注入量：10μL

検出器：RI

検出器温度：40℃

【0107】

<水素化率の測定>

未水添ブロック共重合体(共重合体(I-1))150mg及びその水添ブロック共重合体(共重合体(i-1))150mgに、それぞれ重クロロホルム1.00gを加えて均一な溶液を調製し、この溶液を以下の測定条件で¹H-NMR測定を行った。

(¹H-NMR測定条件)

装置：日本電子株式会社製「JNM-LA500」

基準物質：テトラメチルシラン

測定温度：25℃

積算回数：254回

【0108】

水素化前のブロック共重合体におけるスチレンブロックを形成するスチレンの総モル数に対する水素化されていない1,3,7-オクタトリエンの二重結合モル数と、水素化処理後の水添ブロック共重合体(水素化物)におけるスチレンブロックを形成するスチレンの総モル数に対する水素化されていない1,3,7-オクタトリエンの二重結合モル数から、1,3,7-オクタトリエンに由来する二重結合で水素化されたものの割合としての水素化率を算出した。結果を表1に示す。

【0109】

<成形体の作製>

成形体のtanδのピークトップ、ピークトップ温度、及び硬度測定のため、プレス成形装置「NF-50T」(株式会社神藤金属工業所製)により、温度230℃、圧力10MPaGで3分間加圧することで、水添ブロック共重合体の厚み1.0mmのシートを作製し、該シートを直径8mmの円板形状に切り出して、成形体(I-1)を作製し、tanδを測定した。

また同様の条件で水添ブロック共重合体の厚み2.0mmのシート状の成形体(I-1)を作製し、硬度の測定に使用した。

【0110】

[実施例2]

<ブロック共重合体の製造>

(スチレンブロック体の製造)

温度計、電気ヒーター、電磁誘導攪拌装置、薬液仕込み口、及びサンプリング口を備えた容量200LのSUS316(登録商標)製オートクレーブの内部をアルゴンで置換した後にシクロヘキサン62.4kgを仕込んだ。続いて、アルゴンで内圧を0.1MPaGにした後、250rpmで攪拌しながら30分かけて50℃に昇温した。アルゴン気流下でsec-ブチルリチウムを10.5質量%含有するシクロヘキサン溶液0.0549kgを仕込んだ。続いて、スチレン(1)0.465kgを0.1時間よりも短い時間で仕込んでアルゴンで内圧を0.15MPaGにした。仕込み開始の時点を重ね反応の開始0時間として、液温が50±2℃となるように制御しながら1時間反応させた。これによって、スチレンブロックを製造した。

【0111】

(ジブロック共重合体の製造)

スチレンブロックを製造したオートクレーブへテトラヒドロフラン(THF)0.02

10

20

30

40

50

71 kgを仕込んだ。その後速やかに、ジエン系モノマーとして、製造例1で得た1, 3, 7-オクタトリエン13.700 kgを0.1時間よりも短い時間で仕込み、アルゴンで内圧を0.20 MPa Gにした。

ジエン系モノマーの仕込み開始の時点ンジエン重合反応の開始0時間として、液温が50℃となるように制御しながら5時間反応させた。これによって、スチレンブロックにジエンブロックが結合したジブロック共重合体を製造した。

【0112】

(トリブロック共重合体の製造)

続いて、スチレン(2)1.398 kgを0.1時間よりも短い時間で仕込み、アルゴンで内圧を0.15 MPa Gにした。仕込み開始の時点ンジエン重合反応の開始0時間として、液温が50℃となるように制御しながら2時間反応させた。これによって、第1スチレンブロックとジエン系ブロックと第2スチレンブロックとが結合してB-A-Bの構造を有するトリブロック共重合体を製造した。

その後、エタノールを2.50 mmol/g含有するシクロヘキサン溶液を0.030 kg g (エタノールとして0.075 mol)を加えて重合反応を停止し、トリブロック共重合体(共重合体(I-2)と称す。)を含むシクロヘキサン溶液を得た。

【0113】

<水素化物の製造>

実施例1において、共重合体(I-1)のかわりに共重合体(I-2)を使用したこと以外は同様にして水素化反応を行ない、水素化物(共重合体(i-2)と称す。)を得た。得られた共重合体(i-2)のピークトップ分子量(Mp)及び分子量分布(Mw/Mn)、並びに水素化率を実施例1と同様に求めた。各試薬の使用量、水素化率、及び水素化物のピークトップ分子量(Mp)を表1に示す。なお、水素化物の分子量分布(Mw/Mn)は、2.04であった。

【0114】

<成形体の作製>

共重合体(i-1)のかわりに共重合体(i-2)を使用したこと以外は実施例1と同様にして成形体(I-2)を得た。

【0115】

[実施例3及び4]

実施例2のトリブロック共重合体の製造において、共役ジエン系モノマーとして、製造例1で得た1, 3, 7-オクタトリエンと、ブタジエン又はイソプレンを表1に示す通りに仕込んだ以外は同様にして、水素化物(実施例3:共重合体(i-3)、実施例4:共重合体(i-4))を得た。

得られた共重合体(i-3)及び共重合体(i-4)のピークトップ分子量(Mp)及び分子量分布(Mw/Mn)、並びに水素化率を実施例1と同様に求めた。各試薬の使用量、水素化率、及び水素化物のピークトップ分子量(Mp)を表1に示す。なお、水素化物の分子量分布(Mw/Mn)は、実施例3の共重合体(i-3)においては1.64であり、実施例4の共重合体(i-4)においては1.45であった。

また、水素化率においては、水素化前のブロック共重合体におけるスチレンブロックを形成するスチレンの総モル数に対する水素化されていない1, 3, 7-オクタトリエン及びブタジエン及びイソプレン等のジエンの二重結合モル数と、水素化処理後の水添ブロック共重合体(水素化物)におけるスチレンブロックを形成するスチレンの総モル数に対する水素化されていない1, 3, 7-オクタトリエン及びブタジエン及びイソプレン等のジエンの二重結合モル数から、1, 3, 7-オクタトリエン、並びにブタジエン及びイソプレン等のその他の共役ジエン化合物に由来する二重結合で水素化されたものの割合としての水素化率を算出した。

次いで、共重合体(i-2)のかわりに共重合体(i-3)及び共重合体(i-4)を使用したこと以外は実施例2と同様にして成形体(I-3)及び成形体(I-4)を得た。

【0116】

〔比較例 1〕

＜スチレンブロック体の製造＞

温度計、電気ヒーター、電磁誘導攪拌装置、薬液仕込み口、及びサンプリング口を備えた容量 200 L の SUS 316（登録商標）製オートクレーブの内部をアルゴンで置換した後、シクロヘキサン 62.4 kg、sec-ブチルリチウムを 10.5 質量%含有するシクロヘキサン溶液 0.1631 kg（sec-ブチルリチウムとして 0.267 mol）を仕込んだ。

容器内を 50℃に昇温した後、スチレン（1）2.080 kg を加えて 30 分間反応させた。これによって、スチレンブロックを製造した。

〔0117〕

＜ジブロック共重合体の製造＞

スチレンブロックを製造したオートクレーブの容器内を 40℃に降温し、テトラヒドロフラン 0.3603 kg を加えてから、イソプレン 16.64 kg を 5 時間かけて加え、1 時間反応させた。これによって、スチレンブロックにジエンブロックが結合したジブロック共重合体を製造した。

〔0118〕

＜トリブロック共重合体の製造＞

続いて、容器内を 50℃に昇温し、スチレン（2）2.080 kg を加えて 30 分間重合させ、メタノールを投入して反応を停止し、これによって、第 1 スチレンブロックとジエン系ブロックと第 2 スチレンブロックとが結合して B-A-B の構造を有するトリブロック共重合体（共重合体（II-1）と称す。）を製造した。

その後、エタノールを 2.50 mmol/g 含有するシクロヘキサン溶液を 0.118 kg（エタノールとして 0.294 mol）を加えて重合反応を停止し、共重合体（II-1）を含むシクロヘキサン溶液を得た。

〔0119〕

＜水素化物の製造＞

共重合体（II-1）を含むシクロヘキサン溶液を 50℃に昇温後、水素圧力 1 MPa A まで加圧した後、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ系触媒（水素化触媒）を水素雰囲気下で添加し、反応熱によって 80℃まで昇温して水素の吸収が無くなるまで反応させた。

該反応液を放冷及び放圧させた後、30 質量%過酸化水素とクエン酸一水和物を含む蒸留水を加え、50℃で攪拌することにより前記水素化触媒を除去した。得られた共重合体（共重合体（iii-1）と称する。）を含むシクロヘキサン溶液にメタノール 50 kg を加え、共重合体（iii-1）を沈殿させた。その後、減圧乾燥機で 0.1 kPa A 下で 50℃に加熱しながら 12 時間乾燥させ、固体状の共重合体（iii-1）を取得した。各試薬の使用量を表 1 に示す。

各試薬の使用量、水素化率、水素化物のピークトップ分子量（Mp）を表 1 に示す。

なお、水素化率においては、水素化前のブロック共重合体におけるスチレンブロックを形成するスチレンの総モル数に対する水素化されていないブタジエン及びイソプレン等のジエンの二重結合モル数と、水素化処理後の水添ブロック共重合体（水素化物）におけるスチレンブロックを形成するスチレンの総モル数に対する水素化されていないブタジエン及びイソプレン等のジエンの二重結合モル数から、ブタジエン及びイソプレン等の共役ジエン化合物に由来する二重結合で水素化されたものの割合としての水素化率を算出した。

〔0120〕

＜成形体の作製＞

共重合体（ii-1）の代わりに共重合体（iii-1）を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして成形体（III-1）を得た。

〔0121〕

〔比較例 2～4〕

比較例 2 については、ジブロック共重合体の製造の際に、イソプレンと共にブタジエン

10

20

30

40

50

を加え、各試薬の使用量を表 1 に記載の通りに変更したこと以外は比較例 1 と同様に行ない、成形体 (I E-2) を得た。

比較例 3 については、ジブロック共重合体の製造の際に、テトラヒドロフランを使用せず、イソプレンと共にブタジエンを加え、各試薬の使用量を表 1 に記載の通りに変更したこと以外は比較例 1 と同様に行ない、成形体 (I E-3) を得た。

比較例 4 については、イソプレンの代わりにブタジエンを加え、各試薬の使用量を表 1 に記載の通りに変更したこと以外は比較例 1 と同様に行ない、成形体 (I E-4) を得た。

なお、比較例 2 ~ 4 の水素化率、水素化物のピークトップ分子量 (M_p) は、比較例 1 と同様に求めた。

各試薬の使用量、水素化率、水素化物のピークトップ分子量 (M_p) を表 1 に示す。

【0122】

[実施例 5]

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様に行ない、共重合体 (i-1) を得た。

<樹脂組成物の製造>

得られた共重合体 (i-1) 70 質量部、ポリオレフィン樹脂としてホモポリプロピレン「ノバテック E A 7 A」(日本ポリプロ社製) 30 質量部を、回転数 30 rpm にて回転している「ラボプラスミル」(R 60 型ミキサー、ローラー型ブレード、東洋製機製) に投入し、1 分間後に回転数を 100 rpm へ変更した後、3 分間混練し、ポリオレフィン樹脂と水添ブロック共重合体からなる樹脂組成物 (I-5) を得た。

<成形体の作製>

得られた樹脂組成物 (I-5) を、プレス成形装置「N F-50 T」(株式会社神藤金属工業所製) により、温度 230 °C、圧力 10 MPa G にて 3 分間加圧することで、シート状の成形体 (I-5) (縦 150.0 mm、横 150.0 mm、厚さ 2.0 mm) を得た。

【0123】

[実施例 6]

実施例 2 で得られた共重合体 (i-2) を使用する以外は実施例 5 と同様に行ない、成形体 (I-6) を得た。

【0124】

[比較例 5 ~ 8]

比較例 1 ~ 4 で得られた共重合体を使用する(比較例 5: 共重合体 (i i-1)、比較例 6: 共重合体 (i i-2)、比較例 7: 共重合体 (i i-3)、比較例 8: 共重合体 (i i-4)) 以外は実施例 5 と同様に行ない、成形体(比較例 5: 成形体 (I E-5)、比較例 6: 成形体 (I E-6)、比較例 7: 成形体 (I E-7)、比較例 8: 成形体 (I E-8)) を得た。

【0125】

[実施例 7]

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様に行ない、共重合体 (i-1) を得た。

<医療用チューブ用成形体の作製>

得られた共重合体 (i-1) 65 質量部、ポリプロピレン系樹脂としてプロピレン系ランダム共重合体「Purell RP 373 R」(株式会社ライオンデルバゼル製) 35 質量部とを、樹脂温度 230 °C で熔融二軸混練して樹脂組成物 (I-7) を作製した。続いて、得られた樹脂組成物 (I-7) を単軸押出機、チューブダイを用いて 220 °C で成形し、成形性を確認した後、水温 25 °C の冷却槽で急冷して、内径 3.0 mm、外径 4.0 mm の成形体 (I-7) (医療用チューブ) を得た。

【0126】

[実施例 8]

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様にして行い、共重合体 (i-1) を得た。

<液体包装材用成形体の作製>

内層用の材料として、プロピレン-ブテンランダム共重合体「SFC-750D」(LOTTE CHEMICAL 社製) 100 質量部、得られた共重合体 (i-1) 43 質量部、中間層用の材料として、プロピレン-エチレンランダム共重合体「SB-520Y」(LOTTE CHEMICAL 社製) 100 質量部、得られた共重合体 (i-1) 54 質量部、外層用の材料として、ホモポリプロピレン「PT-100」(LCY CHEMICAL 社製) 100 質量部、得られた共重合体 (i-1) 5 質量部、それぞれを水冷式下向インフレーション成形機を用いて、樹脂温度 200℃、冷却水温度 20℃、ライン速度 10m/分の条件で成形し、厚さ 200μm の積層体 (フィルム) を得た。各層の厚みは内層 20μm、中間層 130μm、外層 50μm とした。

10

積層体を 15cm×9cm の大きさに切り出し、それを 2 枚用いて内層同士を重ね合わせ、4 辺のうち 3 辺を、温度 140℃、圧力 0.4MPaG 及び加熱時間 1 秒間の条件下にてヒートシールを行った後、口が開いている 1 辺から 100ml の水を注入し、次いで該 1 辺を上記同様の条件にてヒートシールを行うことにより、内容量 100ml の液体包装容器である成形体 (I-8) を得た。

【0127】

[実施例 9]

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様にして行い、共重合体 (i-1) を得た。

20

<シーラントの製造>

得られた共重合体 (i-1) 100 質量部、軟化剤「ダイアナプロセスオイル PW-90」(水添パラフィン系オイル、出光興産株式会社製) 300 質量部、粘着付与樹脂として水添脂環族系炭化水素樹脂「エスコレッツ ECR-227E」(エクソンモービル社製) 120 質量部をシグマブレード型のニーダーを使用して温度 200~230℃で 2 時間混合して、シーラント (樹脂組成物) を作製した。

<成形体の作製>

得られたシーラントをプレス成形装置「NF-50T」(株式会社神藤金属工業所製) により、温度 200℃、圧力 10MPaG にて 2 分間圧縮成形した後、1MPaG で 1.5 分間冷却することによって、シート状の成形体 (I-9) (縦 150.0mm、横 150.0mm、厚さ 1.0mm) を得た。

30

【0128】

[実施例 10]

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様にして行い、共重合体 (i-1) を得た。

<組成物の製造>

得られた共重合体 (i-1) をスーパーミキサー「SMV-100」(株式会社カワタ製) により予備混合してから、二軸押出機「TEM-35B」(東芝機械株式会社製) を用いて温度 230℃、スクリュウ回転 200rpm の条件で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、切断してペレット状の熱可塑性重合体組成物を得た。

40

<積層体の作製>

得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを、圧縮成形機を用いて、温度 190℃、圧力 1.0MPaG にて 3 分間圧縮成形することによって、熱可塑性重合体組成物からなるシート (縦 110.0mm、横 110.0mm、厚さ 4.0mm) を得た。該シートと布帛 (綿 100%、目付け量 216g/m²、厚さ 0.70mm) とを、温度 140℃、圧力 1.0MPaG で圧縮成形機によって 3 分間圧縮成形することで積層体を得た。

【0129】

[実施例 11]

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様にして行い、共重合体 (i-1) を得た。

50

<合わせガラス用中間膜の製造>

(X層用組成物の製造)

得られた共重合体 (i-1) に、遮熱材料としてのセシウムタングステンオキサイド (住友金属鉱山株式会社製、以下CWOとする) と、紫外線吸収剤としてのTinuvin 326と、酸化防止剤としてのCyanox 2777と、光安定剤としてのTinuvin 622SFとを混合して、X層を構成する組成物を得た。遮熱材料はX層における面密度が 0.25 g/m^2 となるように、紫外線吸収剤はX層における面密度が 1.0 g/m^2 となるように、酸化防止剤はX層における面密度が 0.20 g/m^2 となるように、光安定剤はX層における面密度が 1.6 g/m^2 となるように、配合量を調節した。

【0130】

なお、紫外線吸収剤として用いたTinuvin 326は、2-(5-クロロ-2-ベンゾトリアゾリル)-6-tert-ブチル-p-クレゾール (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製) である。酸化防止剤として用いたCyanox 2777は、1,3,5-トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H, 3H, 5H)-トリオンとトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトとの混合物 (CYTEC社製) である。光安定剤として用いたTinuvin 622SFは、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合体 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製) である。

【0131】

更に、100質量部のTPE-1に対して、Y層との接着剤調整剤として、5質量部の無水マレイン酸変性ポリプロピレン「ユーメックス1010」(三洋化成工業株式会社製) を添加して、TPE-1を主成分とするX層用組成物を得た。ここで、主成分とは、組成物中で最も質量の多い成分を意味し、可塑剤を含有する場合は、可塑剤も含めて主成分と称する。

【0132】

(Y層用組成物の作製)

Y層の主成分には、粘度平均重合度約1100、アセタール化度68.7モル%、ビニルアセテート単位の含有量が0.8モル%、ビニルアルコール単位の含有量が30.5モル%のポリビニルブチラル (PVB) を用いた。

【0133】

上記PVB-1に、紫外線吸収剤としてのTinuvin 326を混合して、Y層を構成する組成物を得た。紫外線吸収剤はY層における面密度が 5.1 g/m^2 となるように配合量を調節した。--

【0134】

<中間膜の作製>

X層用組成物を、50mmφベント式単軸押出機を用いて温度 210°C 、吐出量 4 kg/h の条件で、 205°C のTダイ (マルチマニホールタイプ: 幅500mm) に導入し、Y層用組成物を、65mmφベント式単軸押出機を用いて 205°C 、吐出量 24 kg/h の条件で該Tダイに導入した。該Tダイから共押し出された成形物を、一方を 50°C 、他方を 60°C とした二つの金属鏡面ロールによってニップし、引き取り速度 1.2 m/min で引き取り、Y層/X層/Y層 (厚さ $330 \mu\text{m}$ /厚さ $100 \mu\text{m}$ /厚さ $330 \mu\text{m}$) という3層構成となる中間膜 (厚さ $760 \mu\text{m}$) を成形した。成形された中間膜を、金属エンボスロール (積層体流れ方向に対する傾斜角度 45° 、ピッチ $150 \mu\text{m}$ 、凸部頭頂部 $50 \mu\text{m}$ 幅、凹部の底部 $30 \mu\text{m}$ 幅、凹部の底部から凸部の頭頂部までの高さ $100 \mu\text{m}$) と弾性ゴムロール間に得られた積層体を通過させて片面にエンボスを形成し、再度、通過させることにより反対面のエンボスを形成した。その際のエンボスロール表面温度を 80°C 、弾性ゴムロール表面温度を 30°C に設定し、エンボスロールと弾性ゴムロールとの線圧を 0.1 MPaG とし、ライン速度 0.5 m/分 の条件で成形し、中間膜を得た。

【0135】

<合わせガラスの作製>

市販のグリーンガラス（縦50.0mm×横50.0mm×厚さ1.6mm）2枚に得られた合わせガラス用中間膜を挟み、真空ラミネータ「1522N」（日清紡メカトロニクス株式会社製）を用いて、熱板温度165℃、真空引き時間12分、プレス圧力50kPaG、プレス時間17分の条件で成形し、合わせガラスを得た。

【0136】

〔実施例12〕

<ブロック共重合体の製造及び水素化物の製造>

実施例1と同様にして行い、共重合体（i-1）を得た。

<フィルムの作製>

得られた共重合体（i-1）をトルエンに添加して、樹脂濃度30質量%のトルエン溶液を作製した。このトルエン溶液をドクターブレードを用いて、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム「テイジンテترونフィルムG2」（帝人デュポンフィルム株式会社製）に塗布した後、温度110℃で5分間乾燥することにより、基材層としてのPETフィルム上に、共重合体（i-1）からなる粘着層が形成されてなるフィルムを得た。このフィルム中における粘着層の厚みは12μmであった。

【0137】

〔実施例13〕

<ブロック共重合体の製造、水素化物の製造及びフィルムの作製>

実施例12と同様にして行い、フィルムを得た。

<保護フィルムの作製>

平滑なアクリル樹脂板「コモグラスP」（厚さ3mm、株式会社クラレ製）に、得られたフィルムを、その粘着層がアクリル樹脂板と接面するように貼り付け、幅25mmに裁断し、保護フィルムを得た。

【0138】

〔実施例14〕

<ブロック共重合体の製造、及び水素化物の製造>

実施例1と同様にして行い、共重合体（i-1）を得た。

<樹脂組成物の製造>

ポリプロピレン「プライムポリプロF327」（MFR〔230℃、荷重2.16kg（21N）〕：7g/10分、株式会社プライムポリマー製）42g、無水マレイン酸160mg、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャルブチルパーオキシ）ヘキサン42mgを、バッチミキサーを用いて180℃、スクリュウ回転数40rpmの条件下で熔融混練し、無水マレイン酸基を含有するポリプロピレンを得た。

続いて、得られた共重合体（i-1）を100質量部、無水マレイン酸基を含有するポリプロピレン25質量部をバッチミキサーを用いて230℃およびスクリュウ回転数200rpmの条件下で熔融混練し、熱可塑性エラストマー組成物（樹脂組成物）を作製した。

<樹脂組成物シートの作製>

得られた熱可塑性エラストマー組成物を、圧縮プレス成形機「NF-37」（株式会社新藤金属工業所製）を使用して、「テフロン（登録商標）」コーティング金属枠をスペーサーとして用い、温度230℃、圧力1.0MPaGの荷重で5分間、圧縮プレス成形した後、温度18℃、圧力15kgf/cm²の荷重で1分間、圧縮プレス成形することで厚さ1mmの樹脂組成物シートを得た。

【0139】

<積層体の作製>

縦75.0mm×横幅25.0mm×厚さ1.0mmのアルミニウム板の両面の表面を、洗浄液として、界面活性剤水溶液、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、乾燥させた。該アルミニウム板と、得られた樹脂組成物シートと、厚さ50.0μmのポリエチレンテレフタレート（PET）シートをこの順で重ね、外寸200.0mm×200.0mm、内寸150.0mm×150.0mm、厚さ2.0mmの金属製スペーサーの中央部に配置した。

この重ねたシートと金属製スペーサーをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、 160°C の温度条件下、荷重 20 kgf/cm^2 (2 N/mm^2)で3分間圧縮成形することで、PET／樹脂組成物／アルミニウム板からなる積層体を得た。なお、樹脂組成物中に含まれる共重合体(i-1)は、PETとアルミニウム板との接着性を向上させる機能を付与する目的で用いられている。

【0140】

[実施例15]

<ブロック共重合体の製造、及び水素化物の製造>

実施例1と同様にして行い、共重合体(i-1)を得た。

10

<樹脂組成物の製造>

ブロック共重合体(i-1)100質量部、軟化剤として水添パラフィン系プロセスオイル「ダイアナプロセスオイルPW-90」(出光興産株式会社製)30質量部をバッチミキサーを用いて温度 230°C 及びスクリュウ回転数 200 rpm の条件下で熔融混練し、樹脂組成物を得た。

<伸縮性部材の作製>

得られた樹脂組成物を温度 240°C 、圧力 10 MPa G荷重で3分間圧縮成形することによって厚さ約 0.5 mm の伸縮性部材を得た。

【0141】

[実施例16]

20

<ブロック共重合体の製造、及び水素化物の製造>

実施例1と同様にして行い、共重合体(i-1)を得た。

<水性エマルジョンの製造>

得られた共重合体(i-1)を100質量部に対して、保護コロイド：アクリル酸エステル-不飽和カルボン酸共重合体のアンモニウム塩(アクリル酸：メタクリル酸：メチルメタクリレート：ブチルアクリレート：ブチルメタクリレート=8：8：11：11：11(質量比)、重量平均分子量5,000)13質量部を含む、30質量%濃度のトルエン溶液 200 g を調製し、次いで蒸留水 400 g を加え、ホモミキサー付き攪拌槽に加えて $10,000\text{ rpm}$ で10分間攪拌後、内容物を加圧式ホモジナイザーに移して更に乳化を行った。次に、ロータリーエバポレーターにより 0.8 kPa A、温度 60°C の条件下でトルエン及び蒸留水を留去し、水性エマルジョンを得た(固形分濃度40質量%)。

30

<薄物成形体の作製>

得られた水性エマルジョンに、被塗装体としてガラス板を浸漬させて、ガラス板の表面に厚さ 2.4 mm の塗膜を形成させ、温度 120°C 、圧力 0.67 kPa Aで24時間真空乾燥熱処理を行った。続いてこれを冷却し、カッターナイフで縦横 $10.0\text{ cm}\times 10.0\text{ cm}$ に裁断し、ガラス板から剥がして、厚さ $100.0\text{ }\mu\text{m}$ の薄物成形体を得た。上記の塗膜の形成及び乾燥させる工程を、7~10回繰り返す、最終的に 120°C 、圧力 0.67 kPa Aで24時間真空乾燥熱処理を行い、厚さ 1.0 mm の薄物成形体を得た。

【0142】

[実施例17]

40

<ブロック共重合体の製造、及び水素化物の製造>

実施例1と同様にして行い、共重合体(i-1)を得た。

<成形体の作製>

樹脂改質剤として、得られた共重合体(i-1)10質量部と、変性ポリフェニレンエーテル「PPO534」(SABIC社製)90質量部をドライブレンドした後、2軸押出機「TEX-44XCT」(株式会社日本製鋼所製)を使用して、シリンダー温度 310°C 、スクリュウ回転数 200 rpm で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して変性ポリフェニレンエーテル樹脂を含む成形体を得た。

【0143】

[実施例18]

50

<ブロック共重合体の製造、及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様にして行い、共重合体 (i-1) を得た。

<油組成物の製造>

得られた共重合体 (i-1) を粘度指数向上剤として用い、パラフィン系オイル「ダイアナフレシア S-32」(出光興産株式会社製)を基油として用い、これら基油 99 質量 % に対して共重合体 (i-1) を 1 質量 % 配合した。続いて、窒素置換した耐圧容器中で温度 120℃、回転速度 350 rpm にて 6 時間混合することにより、油組成物を得た。

【0144】

[実施例 19]

<ブロック共重合体の製造、及び水素化物の製造>

実施例 1 と同様にして行い、共重合体 (i-1) を得た。

<不織布の作製>

得られたブロック共重合体 (i-1) を押出機に投入して温度 310℃で熔融し、孔径 0.3mm の孔をピッチ 0.75mm で一列に配列したメルトブローンノズルから吐出させ、同時にこの熔融樹脂に 310℃の熱風を噴射させ、成形コンベア上にこのメルトブロー繊維を捕集し、メルトブロー不織布を得た。

【0145】

[評価]

<tanδのピークトップ及びピークトップ温度>

成形体の tanδ のピークトップ及びピークトップ温度を測定し、柔軟性及び制振性の評価を行なった。

測定装置として、JIS K7244-10(2005年)に基づいて、ゆがみ制御型動的粘弾性装置「ARES-G2」(TAインスツルメント社製)を使用し、直径 1mm の平面プレートに作製した成形体 (I-1) ~ (I-4) (厚み: 1.0mm)、及び成形体 (II-1) ~ (II-4) (厚み: 1.0mm) を挟み、歪み量 0.1%、周波数 1Hz で振動を与え、-70℃から 200℃まで 3℃/分で昇温して試験した。

上記試験によって、tanδ のピークトップ、及びピークトップ温度を求めた。実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 で得られた結果を表 1 に示し、実施例 1、比較例 1、及び比較例 2 の tanδ のグラフを図 1 ~ 図 3 に示した。

成形体の tanδ のピークトップの値が大きい程、制振性に優れ、ピークトップ温度が低い程、より低温領域で柔軟性示す。

【0146】

<硬度>

(1) 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4

実施例 1 で得られた成形体 (I-1) (厚み: 2.0mm) を 3 枚重ねて、厚み 6mm の試験片を得た。当該試験片について、タイプ A デュロメータの圧子を用い、JIS K6253-3(2012年)に準拠して、温度 23℃の条件で、A 硬度を測定した。

実施例 2 ~ 4 及び比較例 1 ~ 4 についても、実施例 1 と同様にして A 硬度を測定した。

これらの結果を表 1 に示す。

なお、硬度の数値が低いほど柔軟性に優れる。

(2) 実施例 5 ~ 6 及び比較例 5 ~ 8

実施例 5 で得られた成形体 (I-5) (厚み: 2.0mm) を 3 枚重ねて、厚み 6mm の試験片を得た。当該試験片について、タイプ D デュロメータの圧子を用い、JIS K6253-3(2012年)に準拠して、温度 23℃の条件で、D 硬度を測定した。

実施例 6 及び比較例 5 ~ 8 についても、実施例 5 と同様にして D 硬度を測定した。

これらの結果を表 2 に示す。

なお、硬度の数値が低いほど柔軟性に優れる。

【0147】

<糊残り評価>

保護フィルムの基材層側から、2kg ゴムローラーを用いて 20mm/分の速度で転圧

10

20

30

40

50

した後、 $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ の雰囲気下で1時間放置した。続いて、 25°C 環境下で0.5時間冷却した後、JIS Z 0237(2009年)に準拠し、 300m 分の剥離速度で剥離し、アクリル樹脂板の表面に残存している糊残り(樹脂組成物成分)を、下記の評価基準にしたがって、目視で評価した。糊残りが無い程、得られる保護フィルムは糊残り性に優れる。

A：糊残りが全くないもの

B：糊残りが剥離面積の10%未満であるもの

C：糊残りが剥離面積の10%以上であるもの

【0148】

<動粘度、粘度指数>

油組成物について、JISK 2283(2000年)に準拠して動粘度、粘度指数を測定した。

【0149】

【表1】

表1

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
		成形体 (I-1)	成形体 (I-2)	成形体 (I-3)	成形体 (I-4)	成形体 (II-1)	成形体 (II-2)	成形体 (II-3)	成形体 (II-4)
共重合体の種類		共重合体 (i-1)	共重合体 (i-2)	共重合体 (i-3)	共重合体 (i-4)	共重合体 (ii-1)	共重合体 (ii-2)	共重合体 (ii-3)	共重合体 (ii-4)
反応 条件	シクロヘキサン (kg)	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4
	Sec-ブチルリチウム (10.5質量%シクロヘキサン溶液) (kg)	0.1520	0.0549	0.4336	0.0549	0.1631	0.0780	0.1794	0.1794
	テトラヒドロフラン (kg)	—	0.0271	0.2140	0.1976	0.3603	0.3730	—	0.1041
	スチレン(1) (kg)	1.556	0.465	6.304	6.242	2.080	0.470	2.340	2.460
	スチレン(2) (kg)	—	1.398	6.304	6.242	2.080	1.410	2.340	2.460
	1,3,7-オクタトリエン (kg)	14.038	13.700	14.710	14.572	—	—	—	—
	ブタジエン (kg)	—	—	14.710	—	—	6.860	5.460	10.696
	イソブレン (kg)	—	—	—	14.572	16.640	6.860	5.460	—
	安息香酸フェニル (kg)	0.019	—	—	—	—	—	—	—
	ブタジエン+イソブレン/ 1,3,7-オクタトリエン(質量比)	0/100	0/100	50/50	50/50	100/0	100/0	100/0	100/0
	(B)/(A) (質量比)	15/85	12/88	30/70	30/70	20/80	12/88	30/70	30/70
反応 結果	ピークトップ分子量(Mp) *1	118,200	312,600	130,700	107,000	107,000	175,000	92,000	109,000
	水素化率 (%)	99.0	99.0	99.0	99.0	85.1	87.0	99.2	99.0
物性	$\tan \delta$ (ピークトップ)	2.19	2.40	1.60	1.51	2.16	2.26	0.52	0.41
	$\tan \delta$ (ピークトップ温度) ($^{\circ}\text{C}$)	-42.9	-40.1	-45.9	-30.2	-4.6	-19.7	-52.2	-50.2
	硬度	16	10	36	53	61	43	83	80

*1: 水添ブロック共重合体のピークトップ分子量を表す

【0150】

【表 2】

表2

		実施例		比較例			
		5	6	5	6	7	8
		成形体 (I-5)	成形体 (I-6)	成形体 (II-5)	成形体 (II-6)	成形体 (II-7)	成形体 (II-8)
共重合体の種類		共重合体 (i-1)	共重合体 (i-2)	共重合体 (ii-1)	共重合体 (ii-2)	共重合体 (ii-3)	共重合体 (ii-4)
物性	硬度	52.6	50.4	55.2	53.8	58.2	57.4

10

【0151】

表 1 より、実施例 1 ～ 4 の成形体は、比較例 1 及び 2 の成形体に比べ、 $\tan \delta$ のピークトップ温度が低く、かつ硬度も低いことから、低温で高い柔軟性を示すことが分かる。

又、実施例 1 ～ 4 の成形体は、比較例 3 及び 4 の成形体に比べ、 $\tan \delta$ のピークトップが高く、硬度も低いことから、低温で高い柔軟性を示し、かつ制振性にも優れることが分かる。

更に、実施例 5 及び 6 の成形体は、比較例 5 ～ 8 の成形体に比べ、硬度が低いことから、高い柔軟性を示すことが分かる。

20

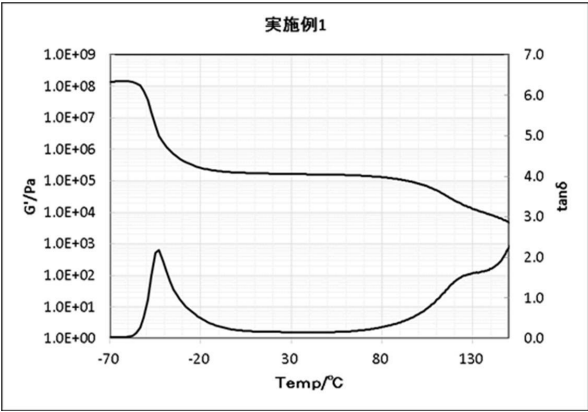
30

40

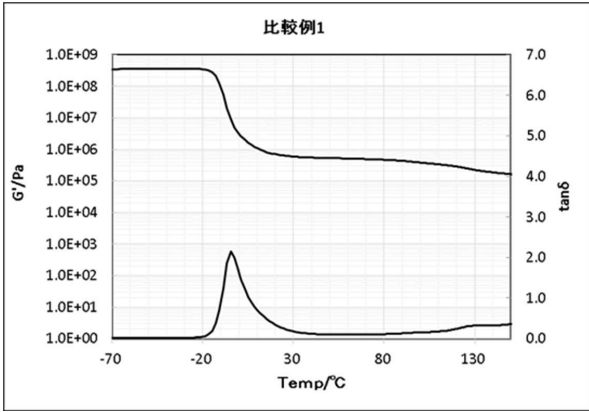
50

【図面】

【図 1】

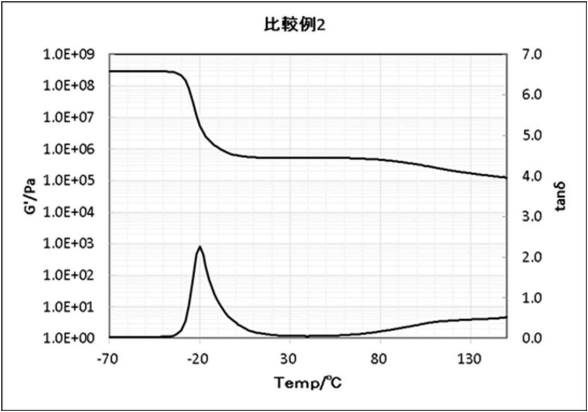


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B	27/30	B
C 0 8 J	5/18	(2006.01)	C 0 8 J	5/18	C E T
C 0 8 L	53/02	(2006.01)	C 0 8 L	53/02	
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	1 0 3 Z

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 8 / 1 2 4 3 0 7 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 0 4 7 4 5 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 8 6 6 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 1 9 2 4 8 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 4 2 0 0 1 (WO, A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 9 7 / 0 4
C A p l u s / R E G I S T R Y (STN)