

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 10 月 12 日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/106929 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/00 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306851
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 31 日 (31.03.2006)
- (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 2005-104333 2005 年 3 月 31 日 (31.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保村 恭一 (KUBOMURA, Kyoichi) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 西島 剛彦 (NISHIJIMA, Takehiko) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 内田 幸男, 外 (UCHIDA, Yukio et al.); 〒1050014 東京都港区芝二丁目 5 番 10 号 サニーポート 芝 1005 内田特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED OBJECT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び成形体

(57) Abstract: A resin composition having even better transparency and resistance to high temperatures and high humidities; and a molding obtained by molding the composition. The resin composition is characterized in that it comprises a vinylalicyclic hydrocarbon polymer (A) and a product (B) of the hydrogenation of an aromatic vinyl/conjugated diene block copolymer (b), and that 1) the aromatic vinyl/conjugated diene block copolymer (b) before the hydrogenation comprises a polymer block (i) consisting of repeating units derived from an aromatic vinyl compound and a polymer block (ii) consisting of repeating units derived from a conjugated diene compound, 2) the polymer block (ii) has repeating units formed by 1,2-addition polymerization and 3,4-addition polymerization in a total amount of 40 wt.% or more based on the repeating units derived from a conjugated diene compound and constituting the block (ii), and 3) the block copolymer has a hydroxy group at an end of the backbone thereof.

(57) 要約: 透明性及び耐高温高湿性により優れた樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体を提供する。 ビニル脂環式炭化水素重合体 (A) と、芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体 (b) の水素化物 (B) とを含有してなり、水素化前の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体 (b) が、1) 芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック (i) と共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック (ii) とからなり、2) 重合体ブロック (ii) は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に、1, 2-付加重合及び 3, 4-付加重合した繰返し単位を併せて 40 重量%以上有し、且つ 3) 主鎖の末端に水酸基を有するものである、ことを特徴とする樹脂組成物。

WO 2006/106929 A1

明 細 書

樹脂組成物及び成形体

技術分野

- [0001] 本発明は、樹脂組成物及び成形体に関し、更に詳しくは、透明性及び耐高温高湿性に優れた樹脂組成物及びそれを成形してなる成形体に関する。

背景技術

- [0002] ビニル脂環式炭化水素重合体は、透明性、低吸湿性、耐薬品性、耐熱性、低複屈折性に優れており、レンズや光ディスク基板などの光学部材に用いられている。ところが、ビニル脂環式炭化水素重合体のみからなる成形体は、長時間高温高湿度環境下に置かれた後で急に常温下に置かれると白濁する(耐高温高湿性に劣る)場合がある。そこで、ビニル脂環式炭化水素重合体に配合剤を添加することにより耐高温高湿性の改良が試みられている。例えば、特許文献1や特許文献2には、ビニル脂環式炭化水素重合体に、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体などの軟質重合体を配合した樹脂組成物が開示され、それを成形することによって、透明性及び耐高温高湿性が実用レベルにあるピックアップレンズ等の小型レンズが得られることが開示されていた。

- [0003] 特許文献1:特開2002-148401号公報

特許文献2:米国特許6965003号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 樹脂製レンズは加工が容易で、軽量であるということから、樹脂製レンズをピックアップレンズなどの小型レンズだけでなく、プロジェクター用レンズやカメラ用レンズなど大型の画像用レンズに適用することが検討されている。画像用レンズには、曇りの無い、透明性に優れた大型レンズが要求される。

ところが、大型の画像用レンズを、特許文献1や2に記載のビニル脂環式炭化水素重合体及び軟質重合体を含む樹脂組成物で成形するとレンズに曇りがわずかに生じることがあった。本発明者はレンズの曇りの原因を追究したところ、特許文献1

等に記載の樹脂組成物は、耐高温高湿性が実用レベルにあるものの、透明性が大型レンズ用としては不十分であることがわかった。

本発明の目的は、上記の状況に鑑み、透明性及び耐高温高湿性により優れた樹脂組成物及びそれを用いた成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記目的を達成すべく、ビニル脂環式炭化水素重合体(A)に配合する軟質重合体について鋭意検討したところ、主鎖の末端に水酸基を有し、且つ共役ジエン化合物を1, 2-付加重合又は3, 4-付加重合して得られる繰返し単位を特定の割合以上有する芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)を、特定割合で水素化したもの(B)を軟質重合体として用いることによって、透明性に著しく優れ、且つ高温高湿下に放置した後、室温に戻したときにも白濁が生じない大型レンズが得られることを見出した。本発明者は、これらの知見に基づいてさらに検討を重ね本発明を完成するに至った。

[0006] かくして本発明は、ビニル脂環式炭化水素重合体(A)と、芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B)とを含有してなり、

水素化前の芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)は、

1) 芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(i)と共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(ii)とからなり、

2) 重合体ブロック(ii)は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に1, 2-付加重合及び3, 4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有し、且つ

3) 主鎖の末端に水酸基を有するものである、

ことを特徴とする樹脂組成物である。

また本発明は、該樹脂組成物を成形してなる成形体である。

発明の効果

[0007] 本発明の樹脂組成物は、透明性及び耐高温高湿性に著しく優れる。この樹脂組成物を成形して得られる大型レンズは曇りが無い。

本発明の樹脂組成物によって曇りの無い大型レンズを得ることができる理由は定か

でないが、重合体(B)又は水素化物(B)中の重合体ブロック(II)の分子鎖に有する一定量以上の分岐構造(共役ジエン化合物の1, 2-付加重合又は3, 4-付加重合で形成される繰返し単位)が、凝集エネルギー密度を低下させ、重合体(A)中に重合体(B)又は水素化物(B)を均一に分散でき、非常に小さなサイズのドメインを形成できるので、透明性が著しく向上するのであろうと考えられる。

また、重合体(B)又は水素化物(B)の末端に有る水酸基が、吸湿した水分の凝集を防ぎ、ミクロクレースの発生を抑制するので、レンズを高温高湿下に放置した後、室温に戻しても白濁を発生させないと考えられる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の樹脂組成物は、ビニル脂環式炭化水素重合体(A)と、芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B)とを含有してなるものであり、

水素化前の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体(b)が、

1) 芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(i)と共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(ii)とからなり、

2) 重合体ブロック(ii)は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に1, 2-付加重合及び3, 4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有し、且つ

3) 主鎖の末端に水酸基を有するものである。

[0009] (ビニル脂環式炭化水素重合体(A))

本発明に用いるビニル脂環式炭化水素重合体(A)は、ビニル脂環式炭化水素化合物をビニル付加重合して得られる繰返し単位を、すなわち側鎖に脂環式構造を有する繰返し単位を有する重合体である。このビニル脂環式炭化水素化合物由来の繰返し単位は、重合体中、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80%重量以上含有する。なお、ビニル脂環式炭化水素化合物由来の繰返し単位には、ビニル脂環式炭化水素化合物をビニル付加重合して得られる繰返し単位と同一構造となるので、芳香族ビニル化合物をビニル付加重合し、次いでその芳香環を水素化することによって得られる繰返し単位を含むものとする。

[0010] 脂環式構造を構成する炭素原子数は、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好

ましくは5～15個の範囲であり、最も好ましくは6個である。脂環式構造を構成する炭素原子数がこの範囲にあると、得られる樹脂組成物の耐熱性及び成形加工性、並びに得られる成形体の機械的強度が優れる。

- [0011] 本発明に用いられる重合体(A)のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは80～250℃、より好ましくは90～200℃、特に好ましくは100～150℃の範囲である。ブロック共重合によって得られる重合体(A)では、通常、高温側の T_g が上記範囲であることが好ましい。 T_g が上記範囲にあるときに、得られる成形体の強度特性及び耐熱性並びに得られる樹脂組成物の成形加工性のバランスに優れる。

本発明においてガラス転移温度(T_g)は、示差走査熱量計を用いて10℃/分の条件で測定した値である。

- [0012] 重合体(A)の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは10,000～500,000、より好ましくは30,000～350,000、更に好ましくは50,000～200,000の範囲である。 M_w が小さ過ぎると得られる成形体の強度特性に劣り、大き過ぎると得られる樹脂組成物の成形性に劣り、得られる成形体の複屈折が大きくなる。複屈折が大きくなると、成形体を通して見る像に虹状の色歪みを生じる等の不具合が発生するため好ましくない。本発明において重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算値である。

- [0013] また、重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)は、好ましくは5以下、より好ましくは4以下、特に好ましくは3以下、最も好ましくは2以下である。この M_w/M_n が大き過ぎると、得られる成形体の機械特性や耐熱性が低下する。特に得られる成形体の機械強度、耐熱性、及び得られる樹脂組成物の成形性を高度にバランスさせるには、 M_w/M_n が2以下であることが更に好ましく、1.7以下がより好ましく、1.5以下が最も好ましい。本発明において数平均分子量(M_n)は、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒にしたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算値である。

- [0014] 重合体(A)の M_w/M_n を上記好ましい範囲にするためには、前記重合方法の中でも、リビングアニオン重合等のリビング重合方法が好ましい。例えば、リビングアニオン重合は、重合開始剤の存在下、通常0℃～150℃、好ましくは10℃～100℃、

特に好ましくは20℃～80℃の温度範囲において行う。開始剤としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウムなどのモノ有機リチウム、ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン等の多官能性有機リチウム化合物などが挙げられる。

[0015] このような重合体(A)としては、飽和脂環族ビニル化合物の付加重合体、不飽和脂環族ビニル化合物の付加重合体及びその水素化物、芳香族ビニル化合物の付加重合体の芳香環水素化物などが挙げられる。

[0016] 飽和脂環族ビニル化合物としては、ビニルシクロヘキサン、3-メチルイソプロペニルシクロヘキサン、これらにハロゲン基、アルコキシ基、ヒドロキシル基等の置換基を有するものなどが挙げられる。

[0017] 不飽和脂環族ビニル化合物としては、4-ビニルシクロヘキセン、4-イソプロペニルシクロヘキセン、1-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、2-メチル-4-ビニルシクロヘキセン、1-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、2-メチル-4-イソプロペニルシクロヘキセン、これらにハロゲン基、アルコキシ基、ヒドロキシル基等の置換基を有するものなどが挙げられる。

[0018] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -t-ブチルスチレン、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-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-t-ブチルスチレン、5-t-ブチル-2-メチルスチレン、4-モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、4-モノフルオロスチレン、4-フェニルスチレン、これらにハロゲン基、アルコキシ基、ヒドロキシル基等の置換基を有するものなどが挙げられる。

[0019] これらの飽和脂環族ビニル化合物、不飽和脂環族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0020] 本発明に用いられる重合体(A)は、50重量%以下の範囲で飽和脂環族ビニル化合物、不飽和脂環族ビニル化合物及び芳香族ビニル化合物以外の共重合可能な単量体由来の繰り返し単位を有するものであってもよい。共重合可能な単量体として

は、直鎖状ビニル化合物、直鎖状共役ジエン化合物などが挙げられる。直鎖状ビニル化合物及び直鎖状共役ジエン化合物は直鎖が分岐したものであってもよい。

- [0021] 直鎖状ビニル化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等の鎖状オレフィンなどが挙げられ、中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテンが最も好ましい。
- [0022] 直鎖状共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、1, 2-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、及び1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これら直鎖状ビニル化合物及び直鎖状共役ジエンの中でも直鎖状共役ジエン化合物が好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。これらの直鎖状ビニル化合物及び直鎖状共役ジエンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0023] 重合体(A)は、前述の単量体を、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、配位アニオン重合、配位カチオン重合、リビングラジカル重合等の公知の重合方法を用いて単独重合または共重合し、必要に応じて水素化することによって得られる。
- [0024] 重合体(A)は、共重合の形態によって制限されず、ランダム共重合体、擬似ランダム共重合体、ブロック共重合体、傾斜ブロック共重合体等の何れでも良い。ブロック共重合によって得られた重合体(A)は、そのブロックの数によって制限されず、例えばジブロック構造、トリブロック構造、テトラブロック構造、ペンタブロック構造、ヘキサブロック構造、ヘプタブロック構造等が挙げられる。また、各ブロックのブロック長が互いに同じでも異なってもよい。
- [0025] また、芳香族ビニル化合物の付加重合を経て得られた重合体(A)は、芳香環を含む全ての炭素-炭素不飽和結合の水素化率が通常80モル%以上、好ましくは95モル%以上、より好ましくは99~100モル%である。すなわち、芳香族ビニル化合物の付加重合及び水素化を経て得られた重合体(A)は、芳香環を有する繰返し単位の割合が、脂環式構造を有する繰返し単位と芳香環を有する繰返し単位との合計に対して、通常20モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは1モル%以下である。

[0026] 本発明に用いられる重合体(A)の立体配置については、アタクティック、アイソタクティック、シンジオタクティックの何れでも良く、例えば、ダイアッド表示によるシンジオタクティシティーで、0～100%の何れのものも用いることができる。

[0027] 重合は溶液重合、スラリー重合等の方法を用いることができるが、反応熱の除去を考慮すると、溶液重合が好ましい。溶液重合では、重合体及びその水素化物を溶解できる不活性溶媒を用いる。不活性溶媒としては、n-ブタン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ビスクロ[4.3.0]ノナン、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類などが挙げられ、中でも脂環式炭化水素類を用いると、水素化反応にも不活性な溶媒としてそのまま使用することができるため好ましい。これらの不活性溶媒は、それぞれ単独で、或いは2種類以上を組み合わせ使用でき、通常、全使用単量体100重量部に対して200～2,000重量部となるような割合で用いられる。

[0028] (芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B))

本発明に用いる芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B)は、芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)を水素化したものであり、該水素化前の芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)が、

1) 芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(i)と共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(ii)とからなり、

2) 重合体ブロック(ii)は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に1,2-付加重合及び3,4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有し、且つ

3) 主鎖の末端に水酸基を有するものである。

[0029] 共重合体(b)の重合体ブロック(i)を構成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、p-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、t-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-(フェニルブチル)スチレン、ジビニルベンゼン、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、ビニルピリジンなどが挙げられる。中でも、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

これらの芳香族ビニル化合物は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

芳香族ビニル化合物を2種以上組み合わせて用いた場合、芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(i)は、2種以上の芳香族ビニル化合物をランダム共重合したものであっても、ブロック共重合したものであっても、テーパー共重合したものであってもよい。

[0030] 共重合体(b)の重合体ブロック(ii)を構成する共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンが好ましく、1, 3-ブタジエン、イソプレンがより好ましく、イソプレンが特に好ましい。

[0031] これらの共役ジエン化合物は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせて用いられる。

共役ジエン化合物を2種以上組み合わせて用いた場合、共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(ii)は、2種以上の共役ジエン化合物をランダム共重合したものであっても、ブロック共重合したものであっても、テーパー共重合したものであってもよい。

[0032] 共役ジエン化合物の組み合わせとしては、特に限定されないが、イソプレンと1, 3-ブタジエンの組み合わせが好ましい。

また、共役ジエン化合物の組み合わせがイソプレンと1, 3-ブタジエンである場合、共役ジエンブロック(ii)の全繰返し単位中の、イソプレン由来の繰返し単位の割合は、60%以上であると好ましい。

[0033] 芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体(b)のブロックの態様は特に限定されず、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックなどが挙げられる。具

体的には、重合体ブロック(i)と重合体ブロック(ii)が、 $((i) - (ii))_n$ 、 $(ii) - ((i) - (ii))_n$ 、 $((i) - (ii))_n - (i)$ で示されるブロック態様が挙げられる。ここで、nは1以上の整数である。これらの中でも、 $(i) - (ii) - (i)$ で示されるブロック態様の芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)が好ましい。

[0034] 重合体(b)中の重合体ブロック(i)の割合は、好ましくは15～55重量%、より好ましくは20～50重量%、特に好ましくは25～45重量%の範囲である。

[0035] 重合体ブロック(ii)は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に、1, 2-付加重合及び3, 4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有している。40重量%以上有することによって樹脂組成物の透明性がより優れたものになる。

共役ジエン化合物を付加重合させると共役ジエン化合物の重合反応部位によって、1, 2-付加重合由来の繰返し単位、3, 4-付加重合由来の繰返し単位、及び1, 4-付加重合由来の繰返し単位のいずれかが形成される。例えば、共役ジエン化合物として2-メチル-1, 3-ペンタジエンを用いた場合、1, 2-付加重合によって、 $(1\text{-メチル-}1-(1\text{-プロピレン}))$ エチレンで示される繰返し単位が形成され、3, 4-付加重合によって、1-イソプロペニル-2-メチルエチレンで示される繰返し単位が形成され、1, 4-付加重合によって、1, 3-ジメチル-2-ブテニレンで示される繰返し単位が形成される。重合体ブロック(ii)中の、共役ジエン化合物由来の繰返し単位中の1, 2-付加重合及び3, 4-付加重合した繰返し単位の割合は、赤外分析法を用い、モレロ法により算出することができる。

[0036] 重合体(b)は、主鎖の末端に水酸基を有する。重合体(b)は、主鎖末端に水酸基を有するものが含まれていればよく、通常、主鎖末端の30%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上に水酸基を有するものであればよい。

[0037] 本発明に用いられる、芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)は、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、シングルサイト重合法、ラジカル重合法などにより、重合体(b)の基本骨格(主鎖)を形成し、次いで主鎖末端を水酸基に変性することによって得られる。

例えば、有機リチウム化合物を開始剤として、n-ヘキサンやシクロヘキサンなどの

不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物を重合し、次いで共役ジエン化合物を重合させる逐次重合法によって、所望の分子構造および分子量の主鎖を形成し、次いで、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド等のオキシラン骨格を有する化合物などを付加させ、次いで、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素含有化合物を添加して重合を停止させることにより得ることができる。

[0038] 末端水酸基の量は、変性率により調整でき、その変性率は、例えば、リビングアニオン重合に用いる触媒量と、エチレンオキシドの使用量により調整することができる。

[0039] 有機リチウム化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、ペンチルリチウム、ブチルリチウムなどのモノリチウム化合物；ナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼンなどのジリチウム化合物；などが挙げられる。

有機リチウム化合物の使用割合は特に限定されないが、通常、単量体100重量部に対し、0.005～0.2重量部である。

[0040] 重合反応は、溶媒中で行うことが好ましい。

溶媒としては重合開始剤に対し不活性な有機溶媒であれば特に限定されないが、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼンなどが挙げられる。

[0041] 重合反応の反応温度は特に限定されないが、通常0～80℃である。また、重合反応の反応時間は特に限定されないが、通常0.5～50時間である。

[0042] 共役ジエンブロック(ii)の、共役ジエン化合物由来の繰返し単位中の、1,2-および3,4-付加重合由来の繰返し単位の割合は、共役ジエン化合物の重合の際に、ルイス塩基を共触媒として用いることにより調整することができる。

ルイス塩基としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のグリコールエーテル類；トリエチルアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)、ピリジン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン等のアミン系化合物；などが挙げられる。

これらのルイス塩基の使用量は重合開始剤のリチウム1モルに対して通常0.1～1

000モルの範囲で用いられる。

- [0043] この様にして得られた重合体(b)を水素化して本発明に用いる重合体(B)を得ることができる。

重合体(b)を水素化する方法は、特に制限されず、例えば、不活性有機溶媒中で、水素化触媒の存在下に、重合体(b)と水素とを接触させる方法がある。

不活性有機溶媒としてはn-ヘキサン、シクロヘキサンなどが好ましく用いられる。

- [0044] 水素化触媒としては、ラネーニッケル、あるいはPt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させたもの等の不均一触媒、または遷移金属とアルキルアルミニウム化合物やアルキルリチウム等との組み合わせからなるチーグラ系触媒などが挙げられる。これらのうち、アルキルアルミニウム化合物とコバルト、ニッケル等の遷移金属とからなるチーグラ触媒が好ましい。

水素化反応時の水素圧は好ましくは大気圧～20MPa、より好ましくは0.1～15MPaである。反応温度は好ましくは常温～250℃、より好ましくは20～150℃である。反応時間は好ましくは0.1～100時間である。

- [0045] 重合体ブロック(ii)中の炭素-炭素二重結合の水素化率は、通常60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上である。

また、重合体ブロック(i)中の芳香族環の水素化率は、通常40%未満、好ましくは30%未満、より好ましくは10%未満、最も好ましくは5%未満である。

重合体ブロック(ii)中の炭素-炭素二重結合の水素化率及び重合体ブロック(i)中の芳香族環の水素化率がこの範囲にあると、得られる成形体の透明性、機械的強度、耐熱性、耐候性に優れる。

- [0046] 以上のようにして、芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B)が得られる。この水素化物(B)は、芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位を有する重合体ブロック(I)と、共役ジエン化合物由来の水素化された繰返し単位を有する重合体ブロック(II)とからなり、重合体ブロック(II)は、該ブロック(II)を構成する共役ジエン化合物由来の水素化された繰返し単位の中に1,2-付加重合及び3,4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有し、且つ主鎖の末端に水酸基を有する重合体(B)である。

[0047] 本発明に用いられる好適な重合体(B)は、主鎖の末端に、好ましくは30%以上、好ましくは50%以上、特に好ましくは70%以上の水酸基を有する。

また、本発明に用いられる好適な重合体(B)は、重合体(B)中の重合体ブロック(I)の割合が好ましくは15~55重量%、より好ましくは20~50重量%、特に好ましくは25~45重量%の範囲である。

[0048] 重合体ブロック(II)中の共役ジエン化合物由来の水素化された繰返し単位の割合は、共役ジエン化合物由来の水素化されていない繰返し単位と共役ジエン化合物由来の水素化された繰返し単位との合計量に対して通常60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上である。

重合体ブロック(I)中の芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位は、通常40%未満、好ましくは30%未満、より好ましくは10%未満、最も好ましくは5%未満で芳香環が水素化された繰返し単位を含んでいてもよい。

[0049] 本発明に用いられる重合体(B)のガラス転移温度は、通常30℃以下である。T_gが複数存在する場合には最も低いT_gが30℃以下である重合体である。

[0050] (樹脂組成物)

本発明の樹脂組成物は、前述の重合体(A)と水素化物(B)又は重合体(B)を含有してなるものである。

[0051] 本発明の樹脂組成物中の重合体(A)と水素化物(B)又は重合体(B)の割合は特に限定されないが、重合体(A)100重量部に対して、水素化物(B)又は重合体(B)が0.001~50重量部であると好ましく、0.01~10重量部であるとより好ましく、0.05~5重量部であると特に好ましく、0.2~0.8重量部であると最も好ましい。

[0052] 本発明の樹脂組成物は、用いる重合体(A)の屈折率($n_D(A)$)と、用いる水素化物(B)又は重合体(B)の屈折率($n_D(B)$)との差($|n_D(A) - n_D(B)|$)が0.01以下であることが好ましく、($|n_D(A) - n_D(B)|$)が0.007以下であるとより好ましく、0.004以下であるとさらに好ましい。($|n_D(A) - n_D(B)|$)が小さいことは、用いる重合体(A)の屈折率と、用いる重合体の水素化物(B)の屈折率との差が小さいことを意味する。($|n_D(A) - n_D(B)|$)がこの範囲にあると、樹脂組成物の透明性がより優れる。

[0053] 本発明において屈折率とは、JIS K 0062の5. 個体試料の測定方法に従って、25℃において測定した値である。

[0054] 本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、更に他の添加剤を添加することができる。

他の添加剤としては、例えば、酸化防止剤、耐光安定剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤などの安定剤；離型剤、可塑剤などの樹脂改質剤；染料、顔料などの着色剤；帯電防止剤、光拡散剤などを挙げることができる。

[0055] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、フェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換酸化防止剤を好適に用いることができる。酸化防止剤の添加量は、重合体(A)100重量部に対して、0.01～2重量部であることが好ましく、0.02～1重量部であることがより好ましい。

[0056] 耐光安定剤としては、ヒンダードアミン系耐光安定剤(HALS)、ベンゾエート系耐光安定剤などが挙げられる。これらの耐光安定剤は、単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、ヒンダードアミン系耐光安定剤を特に好適に用いることができる。耐光安定剤の添加量は、重合体(A)100重量部に対して、0.01～2重量部であることが好ましく、0.02～1重量部であることがより好ましく、0.05～0.5重量部であることが更に好ましい。

[0057] 離型剤としては、パラフィン類、ナフテン類、芳香族類、低分子ポリエチレンワックス、低分子ポリプロピレンワックス、低分子ポリスチレンワックスまたはそれらの酸化物や、カルボン酸、水酸基、エステル基などの変性物等、炭化水素系離型剤；ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、ヒドロキシステアリン酸、エルカ酸、オレイン酸、ヤシ脂肪酸、フタル酸、アジピン酸、トリメリット酸、ヒドロキシヘプタデカン酸、ヒドロキシオクタデカン酸、ヒドロキシエイコサン酸、ヒドロキシドコサン酸、ヒドロキシヘキサコサン酸、ヒドロキシトリアコンタン酸などの脂肪酸系離型剤；グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリトール、エチレングリコール、ステアリルアルコール、1, 6, 7-トリヒ

ドロキシ-2, 2-ジ(ヒドロキシメチル)-4-オキソヘプタン、ソルビタン、ソルビトール、ポリオキシエチレンソルビタン、ポリオキシエチレンソルビトール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、2-メチル-1, 6, 7-トリヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-4-オキソヘプタン、1, 5, 6-トリヒドロキシ-3-オキソヘキサン、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール、デシルテトラデカノール、ヘキサコサノール、トリアコンタノール、1, 2-ヘキサデカンジオール、2, 3-ヘプタデカンジオール、1, 3-オクタデカンジオール、1, 2-デシルテトラデカンジオールなどのアルコール系離型剤;

[0058] グリセリンステアレート、ブチルステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド、12-ヒドロキシステアリン酸ステアリルアルコール、ペンタエリスリトール-テトラ-12-ヒドロキシステアレート、エチレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレート、プロピレングリコール-ジ-12-ヒドロキシステアレート等、前記脂肪酸とアルコール系化合物の縮合体である脂肪族エステル系離型剤;ステアリン酸アמיד、n-オレイルステアリン酸アמיד、n-ステアリルステアリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスオレイン酸アמיד、ヘキサメチレンビスベヘン酸アמיד、N-ステアリルステアリン酸アמיד、N-オレイルステアリン酸アמידなど、前記脂肪酸とアンモニアやエチレンジアミンなどとの縮合体である脂肪酸アמיד系離型剤;ステアリン酸カルシウムなど金属と前記脂肪酸との金属塩である脂肪酸金属石鹸系離型剤;シリコン系離型剤等が挙げられる。

[0059] 中でも、配合量が少なくてもよく、ブリードアウトによる金型汚れが抑制され、成形体の白濁が抑制される点で、脂肪酸アמיד系離型剤が好ましく、エチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスベヘン酸アמידが特に好ましい。

[0060] 離型剤の量は、発明の効果を損なわない範囲であれば格別な制限はないが、重合体(A) 100重量部に対し、0.01~5重量部の範囲にあると好ましく、0.03~3重量部の範囲にあるとより好ましく、0.05~2重量部の範囲にあると特に好ましい。離型剤の割合がこの範囲にあると、離型性が改善され、ブリードアウトによる金型汚れが抑

制され、更に成形体の白濁が抑制されるので好ましい。

[0061] 本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、重合体(A)、水素化物(B)又は重合体(B)、及び必要に応じて添加する添加剤等とを混練りすることによりペレット状の重合体組成物を得る方法;適当な溶媒中で重合体(A)、水素化物(B)又は重合体(B)、及び必要に応じて添加する添加剤等を混合し、溶媒を除去することにより重合体組成物を得る方法;などが挙げられる。

[0062] 混練は、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、フィーダーローダーなどの熔融混練機等を用いることができる。混練り温度は、200～350℃の範囲であると好ましく、240～300℃の範囲であるとより好ましい。混練り温度がこの範囲にあると、重合体組成物の熱分解物の発生が防げるので好ましい。また、混練りするに際しては、各成分を一括添加して混練りしても、数回に分けて添加しながら混練りしてもよい。

[0063] 本発明の樹脂組成物は、透明性及び耐高温高湿性が著しく優れているので、各種成形体にすることができる。

[0064] (成形体)

本発明の成形体は、前記の樹脂組成物を周知の熱可塑性樹脂の成形法、例えば、射出成形法、押し出し成形法、キャスト成形法、インフレーション成形法、ブロー成形法、真空成形法、プレス成形法、圧縮成形法、回転成形法、カレンダー成形法、圧延成形法、切削成形法等によって成形加工することによって得ることができる。中でも、寸法精度に優れ、非球面形状などが成形可能な射出成形法又はプレス成形法が好ましく、特に射出成形法が好適である。

[0065] (用途)

本発明の樹脂組成物は、従来の樹脂組成物が有する低吸湿性、耐薬品性、耐熱性、低複屈折性を有している。従って本発明の樹脂組成物は各種成形体の成形材料として広範な分野において有用である。例えば、光ディスク、光学レンズ、プリズム、光拡散板、光カード、光ファイバー、光学ミラー、液晶表示素子基板、導光板、偏光フィルム、位相差フィルム等の光学材料;液体、粉体、または固体薬品の容器(注射用の液体薬品容器、アンプル、バイアル、プレフィルドシリンジ、輸液用バッグ、密封

薬袋、プレス・スルー・パッケージ、固体薬品容器、点眼薬容器等)、サンプリング容器(血液検査用サンプリング試験管、薬品容器用キャップ、採血管、検体容器等)、医療器具(注射器等)、医療器具等の滅菌容器(メス用、鉗子用、ガーゼ用、コンタクトレンズ用等)、実験・分析器具(ビーカー、シャーレ、フラスコ、試験管、遠心管等)、医療用光学部品(医療検査用プラスチックレンズ等)、配管材料(医療用輸液チューブ、配管、継ぎ手、バルブ等)、人工臓器やその部品義(歯床、人工心臓、人造歯根等)等の医療用器材;処理用または移送用容器(タンク、トレイ、キャリア、ケース等)、保護材(キャリアテープ、セパレーション・フィルム等)、配管類(パイプ、チューブ、バルブ、流量計、フィルター、ポンプ等)、

- [0066] 液体用容器類(サンプリング容器、ボトル、アンプルバッグ等)の電子部品処理用器材;被覆材(電線用、ケーブル用等)、民生用・産業用電子機器筐体(複写機、コンピューター、プリンター、テレビ、ビデオデッキ、ビデオカメラ等)、構造部材(パラボラアンテナ構造部材、フラットアンテナ構造部材、レーダードーム構造部材等)等の電気絶縁材料;一般回路基板(硬質プリント基板、フレキシブルプリント基板、多層プリント配線板等)、高周波回路基板(衛星通信機器用回路基板等)等の回路基板;透明導電性フィルム(液晶基板、光メモリー、面発熱体等)の基材;半導体封止材(トランジスタ封止材、IC封止材、LSI封止材、LED封止材等)、電気・電子部品の封止材(モーター封止材、コンデンサー封止材、スイッチ封止材、センサー封止材等)の封止材;ルームミラーやメーター類のカバーなど自動車用内装材料;ドアミラー、フェンダーミラー、ビーム用レンズ、ライト・カバーなど自動車用外装材料;等が挙げられる。中でも、本発明の樹脂組成物を成形した成形体は、透明性及び耐高温高湿性が著しく優れているので、レンズに好適である。

実施例

- [0067] 本発明を、参考例、実施例及び比較例を示しながら、更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお部及び%は特に断りのない限り重量基準である。各種の物性の測定は、下記の方法に従って行った。

[屈折率]

JIS K 0062の5. 個体試料の測定方法に従い、25℃において測定した。

〔重合転化率〕

反応液をガスクロマトグラフィーで測定し、未反応単量体を定量することにより算出した。

〔水素化率〕

$^1\text{H-NMR}$ により算出した。

〔1, 2-および3, 4-付加重合由来の繰返し単位の割合〕

赤外分析法を用い、モレロ法により算出した。

〔透明性試験〕

成形体を用いて、光路長65mmの700nmにおける光線透過率を日本電色工業株式会社製ASA-300Aにて測定し、比較例1で得られた試験片との光線透過率の差を求めた。値が小さい程、透明性が高いことを示す。

[0068] 〔耐高温高湿性試験〕

成形体を用いて、光路長65mmの700nmにおける光線透過率を日本電色工業株式会社製ASA-300Aにて測定し、次いで、成形体を高温高湿試験器内60℃、95%相対湿度の環境下に120時間保持し、急激に室温環境（試験器外）に取り出して、24時間室温内に置いた後、光線透過率を測定し、高温高湿試験後の光線透過率から高温高湿試験前の光線透過率を引いた値を、高温高湿試験前後の光線透過率の低下量とした。高温高湿試験前後の光線透過率の低下量が小さいほど耐高温高湿性が優れていることを示す。また、光学顕微鏡で高温高湿試験後の成形体を観察し、マイクロクレーズが発生しているかを確認した。

[0069] 〔重合体製造例〕

窒素置換したステンレス製耐圧容器に、スチレン76.8部とイソプレン3.2部を添加して混合攪拌し混合モノマーを調製した。次いで、窒素置換した電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、脱水シクロヘキサン320部、混合モノマー4部及びジブチルエーテル0.1部を仕込み、50℃で攪拌しながらn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（濃度15%）0.454部を添加して重合を開始し、重合させた。重合開始から0.5時間経過（この時点での重合転化率は約96%であった）後、混合モノマー76部を1時間かけて連続的に添加した。混合モノマーの添加終了（この時点での

重合転化率は約95%であった)から0.5時間経過後、イソプロピルアルコール0.1部を添加して反応を停止させ、スチレン-イソプレンランダム共重合体が溶解した重合反応溶液を得た。

[0070] 次いで、上記重合反応溶液400部に、安定化ニッケル水素化触媒E22U(日揮化学工業社製;60%ニッケル担持シリカ-アルミナ担体)3部を添加混合し混合液を得、それを電熱加熱装置と電磁攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに仕込んだ。

該オートクレーブに水素ガスを供給し、攪拌しながら、オートクレーブ内を160℃、4.5MPaを保つようにして6時間水素化反応を行った。水素化反応終了後、ラジオライト#800を濾過床として備える加圧濾過器(石川島播磨重工社製、フンダフィルター)を使用して、圧力0.25MPaで加圧濾過して、ビニル脂環式炭化水素重合体を含む無色透明な溶液を得た。水素化前の共重合体中の全炭素-炭素結合(芳香環を含む)数に対する水素化後の炭素-炭素二重結合数の割合は0.02%以下であった。T_gは126.5℃、屈折率は1.5070であった。

[0071] [実施例1]

重合体製造例で得られたビニル脂環式炭化水素重合体100部に対し、表1に示される主鎖の末端が水酸基に変性された芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E1)0.3部、および酸化防止剤としてテトラキス-[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(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 イルガノックス1010)0.1部、離型剤として12-ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド1.0部をそれぞれ添加し、2軸混練機(東芝機械社製、TEM-35B、スクリー径37mm、L/D=32、スクリー回転数150rpm、樹脂温度240℃、フィードレート10kg/時間)で混練し、ストランド状に押し出した。これを水冷してペレタイザーで切断し、ペレット化した。

[0072] 得られたペレットを、窒素を流通させた熱風乾燥器を用いて100℃で4時間乾燥した後、射出成形機(ファナック社製、AUTOSHOT MODEL 30A)により、シリンダー温度240℃、金型温度115℃、一次射出圧力98.1MPa、二次射出圧力78.4MPaにて、長さ65mm、幅65mm、厚さ3mmの成形体1を得た。得られた成形体1

を用いて、透明性試験及び耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0073] [実施例2]

表1に示される芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E2)を用いた以外は、実施例1と同様にして、成形体2を得、透明性試験及び耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0074] [実施例3]

表1に示される芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E3)を用いた以外は、実施例1と同様にして、成形体3を得、透明性試験及び耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0075] [実施例4]

表1に示される芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E4)を用いた以外は、実施例1と同様にして、成形体4を得、透明性試験及び耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0076] [比較例1]

主鎖の末端が水酸基に変性された芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物を用いない以外は、実施例1と同様にして、成形体5を得、透明性について評価を行った。得られた成形体5を用いて、光路長65mmの700nmにおける光線透過率を日本電色工業株式会社製ASA-300Aにて測定したところ、光線透過率は、88.8%であった。又、得られた成形体5を用いて、耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0077] [比較例2]

表1に示される芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E5)を用いた以外は、実施例1と同様にして、成形体6を得、透明性試験及び耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0078] [比較例3]

表1に示される芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E6)を用いた以外は、実施例1と同様にして、成形体7を得、透明性試験及び耐高温高湿性試験を行った。結果を表2に示した。

[0079] [表1]

表1				E1	E2	E3	E4	E5	E6
芳香族ビニル 共役ジエン ブロック共重 合体の水素化物	芳香族ビニル ブロック(I)	芳香族ビニル化合物	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン	スチレン
		共役ジエン ブロック(II)	イソプレン	イソプレン	イソプレン	イソプレン	イソプレン	イソプレン	イソプレン
	芳香族ビニル 共役ジエン ブロック 共重合体	1,2-及び3,4-付加重合由来 の単量体単位の割合(重量%)	75	50	90	75	75	8	
		(I)の含有量(重量%)	30	30	30	30	20	30	
		ブロックの態様	(I)-(II)-(I)	(I)-(II)-(I)	(I)-(II)-(I)	(I)-(II)-(I)	(I)-(II)-(I)	(I)-(II)-(I)	
		(II)中の炭素-炭素二重結合 の水素化率(%)	83	84	82	83	82	81	
		(I)中の芳香環の水素化率(%)	3	3	3	3	3	2	
		水酸基変性率(%)	80	80	80	60	0	0	
		屈折率 n_d	1.5101	1.5077	1.5109	1.5099	1.5010	1.5035	

[0080] [表2]

表2							
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
芳香族ビニル 共役ジエンブロック共重合体の 水素化物(B)	E1	E2	E3	E4	-	E5	E6
透明性試験 ^{*1} (%)	0.4	0.7	0.2	0.4	-	1.6	9.2
耐高温高湿試験	光線透過率低下量 (%)	0.0	0.0	0.1	0.5	57.4	46.0
	マイクロレース発生有無	無	無	無	有	有	無

* 1: 波長 700nm における比較例1の光線透過率との差

[0081] 表2から以下のことが分かる。

本発明の樹脂組成物、すなわち、ビニル脂環式炭化水素重合体(A)と、芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B)とを含有してなり、

水素化前の芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体(b)が、

1) 芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(i)と共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(ii)とからなり、

2) 重合体ブロック(ii)は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に、1, 2-付加重合及び3, 4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有し、且つ

3) 主鎖の末端に水酸基を有するものである、樹脂組成物を成形してなる成形体は

透明性及び耐高温高湿性に優れる(実施例1～4)。

- [0082] それに対して、ビニル脂環式炭化水素重合体(A)だけで成形してなる成形体は、透明性には優れるが、耐高温高湿性が著しく劣る(比較例1)。また、水酸基で変性されていない芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E5)を用いた樹脂組成物を成形してなる成形体は、透明性には優れるが、耐高温高湿性に劣る(比較例2)。更に、共役ジエンブロック(II)の、共役ジエン化合物由来の繰返し単位中の、1, 2-および3, 4-付加重合由来の繰返し単位の割合が40重量%以上のものではない芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体の水素化物(E6)を用いた樹脂組成物を成形してなる成形体は、耐高温高湿性には優れるが、透明性が劣る(比較例3)ことがわかる。

産業上の利用可能性

- [0083] 本発明の樹脂組成物は、透明性及び耐高温高湿性にすぐれるので、光学用成形材料として好適である。

請求の範囲

- [1] ビニル脂環式炭化水素重合体(A)と、芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)の水素化物(B)とを含有してなり、
水素化前の芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体(b)は、
1) 芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(i)と共役ジエン化合物由来の繰返し単位からなる重合体ブロック(ii)とからなり、
2) 重合体ブロック(ii)は、それを構成する共役ジエン化合物由来の繰返し単位の中に1, 2-付加重合及び3, 4-付加重合した繰返し単位を併せて40重量%以上有し、且つ
3) 主鎖の末端に水酸基を有するものである、
ことを特徴とする樹脂組成物。
- [2] 重合体(A)は50重量%以上のビニル脂環式炭化水素化合物由来の繰返し単位を有する請求項1に記載の樹脂組成物。
- [3] 重合体(A)は芳香族ビニル化合物由来の繰返し単位を有する重合体(a)中の芳香環を含む全ての炭素-炭素不飽和結合の80モル%以上が水素化されたものである請求項1に記載の樹脂組成物。
- [4] 重合体(A)はガラス転移温度が80~250℃である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [5] 重合体(A)は重量平均分子量が10,000~500,000、分子量分布(=重量平均分子量/数平均分子量)が5以下である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [6] ブロック共重合体(b)は主鎖の末端に50モル%以上の水酸基を有する請求項1に記載の樹脂組成物。
- [7] ブロック共重合体(b)が重合体ブロック(i)-重合体ブロック(ii)-重合体ブロック(i)の構成からなるものである請求項1に記載の樹脂組成物。
- [8] ブロック共重合体(b)中の重合体ブロック(i)の割合が15~55重量%である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [9] 水素化物(B)はブロック共重合体(b)の重合体ブロック(i)中の芳香環の40モル%未満が水素化され、且つ重合体ブロック(ii)中の炭素-炭素二重結合の60モル%以上が水素化されたものである請求項1に記載の樹脂組成物。

- [10] 水素化物(B)はガラス転移温度が30℃以下である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [11] 重合体(A) 100重量部に対して、水素化物(B)が、0.001～50重量部である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [12] 重合体(A)の屈折率 n_D (A)と、水素化物(B)の屈折率 n_D (B)との差の絶対値が0.01以下である請求項1に記載の樹脂組成物。
- [13] 請求項1記載の樹脂組成物を成形してなる成形体。
- [14] レンズである請求項13記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L23/00 (2006.01), C08L53/02 (2006.01), G02B1/04 (2006.01)		
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) C08L23/00-23/36, C08L53/00-53/02, G02B1/04		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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.
A	JP 10-139962 A (Kuraray Co., Ltd.), 26 May, 1998 (26.05.98), Full descriptions	1-14
A	JP 2000-265019 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 September, 2000 (26.09.00), Full descriptions (Family: none)	1-14
A	JP 2003-270401 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full descriptions (Family: none)	1-14
☒ 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 25 May, 2006 (25.05.06)		Date of mailing of the international search report 06 June, 2006 (06.06.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306851

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/05210 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 February, 1999 (04.02.99), Full descriptions	1-14
A	JP 2002-53631 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 September, 2002 (19.09.02), Full descriptions	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2006/306851

JP 10-139962 A	1998.05.26	JP 3676002 B2	2005.07.27
WO 99/05210 A1	1999.02.04	EP 1000974 A1	2000.05.17
		US 2002/032264 A1	2002.03.14
		US 2002/032265 A1	2002.03.14
		US 6365660 B1	2002.04.02
		US 6498215 B2	2002.12.24
		US 6500899 B2	2002.12.31
		EP 1413601 A2	2004.04.28
		EP 1000974 B1	2004.05.06
		EP 1413601 B1	2005.03.16
JP 2002-53631 A	2002.09.19	WO 2002/12362 A1	2002.02.14
		JP 2002-071964 A	2002.03.12
		JP 2002-105151 A	2002.04.10
		JP 2002-121244 A	2002.04.23
		JP 2002-148401 A	2002.05.22
		EP 1310513 A1	2003.05.14
		US 2003/207983 A1	2003.11.06
		US 6965003 B2	2005.11.15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L23/00(2006.01), C08L53/02(2006.01), G02B1/04(2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L23/00-23/36, C08L53/00-53/02, G02B1/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 10-139962 A(株式会社クラレ)1998.05.26, 全明細書	1-14	
A	JP 2000-265019 A(旭化成工業株式会社)2000.09.26, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14	
A	JP 2003-270401 A(日本ゼオン株式会社)2003.09.25, 全明細書 (ファミリーなし)	1-14	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 25.05.2006		国際調査報告の発送日 06.06.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9362

A	JP 2002-53631 A(日本ゼオン株式会社)2002.09.19, 全明細書	1-14
---	--	------

JP 10-139962 A	1998. 05. 26	JP 3676002 B2	2005. 07. 27

WO 99/05210 A1	1999. 02. 04	EP 1000974 A1	2000. 05. 17
		US 2002/032264 A1	2002. 03. 14
		US 2002/032265 A1	2002. 03. 14
		US 6365660 B1	2002. 04. 02
		US 6498215 B2	2002. 12. 24
		US 6500899 B2	2002. 12. 31
		EP 1413601 A2	2004. 04. 28
		EP 1000974 B1	2004. 05. 06
		EP 1413601 B1	2005. 03. 16

JP 2002-53631 A	2002. 09. 19	WO 2002/12362 A1	2002. 02. 14
		JP 2002-071964 A	2002. 03. 12
		JP 2002-105151 A	2002. 04. 10
		JP 2002-121244 A	2002. 04. 23
		JP 2002-148401 A	2002. 05. 22
		EP 1310513 A1	2003. 05. 14
		US 2003/207983 A1	2003. 11. 06
		US 6965003 B2	2005. 11. 15