

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189559 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 297/04 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/011123
- (22) 国際出願日: 2020年3月13日(13.03.2020)
- (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 2019-053676 2019年3月20日(20.03.2019) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 其田 侑也 (SONODA, Yuya); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 辻 崇裕 (TSUJI, Takahiro); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 仁田 克徳 (NITTA, Katsunori); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 久富 達也 (HISATOMI, Tatsuya); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1
- 1 六本木ヒルズ森タワー23階 T M I 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 水添ブロック共重合体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a hydrogenated block copolymer capable of giving compositions having an improved balance among wear resistance, low-temperature elongation, and extrusion moldability; and molded objects (e.g., interior automotive materials) of the compositions of the hydrogenated block copolymer. The hydrogenated block copolymer is a product of hydrogenation of a copolymer comprising vinylaromatic-compound monomer units and conjugated-diene monomer units and satisfies the following (1) to (3): (1) to have at least one block of a polymer of specific (b) and (c); (2) to have an elongation at break, as measured in accordance with JIS K 6251, of 1,000% or higher; and (3) to give a viscoelasticity chart which has at least one $\tan\delta$ peak in the range of -25°C to 80°C .

(57) 要約: 本発明は、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性のバランスを改善した組成物を提供し得る水添ブロック共重合体、並びに該水添ブロック共重合体組成物の成形体 (例えば、自動車内装材) を提供することを目的とする。ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記(1)~(3)を満たす水添ブロック共重合体; (1) 特定の(b)及び(c)の重合体ブロックを少なくとも1個含有すること、(2) JIS K 6251に準拠して測定した破断伸びが1000%以上であること、(3) 粘弾性測定チャートにおける $\tan\delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも1つ存在すること。

WO 2020/189559 A1

明 細 書

発明の名称：水添ブロック共重合体

技術分野

- [0001] 本発明は、水添ブロック共重合体に関する。
- [0002] さらに詳しくは、本発明は、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とを含む共重合体の水添物である水添ブロック共重合体に関する。

背景技術

- [0003] 従来から、自動車の内装材には、耐摩耗性、低温特性及び機械的強度のバランスが要求されている。このような材料としては主にオレフィン系樹脂が使用されている。

しかしながら、自動車部品の軽量化、リサイクル性及び易焼却性等の環境問題のニーズ、並びに、耐熱性、耐寒性、耐熱老化性、耐光性、臭気及び見た目の安物感等を解消するため、近年、スチレン系熱可塑性エラストマー材料（以下、単に「TPS」と略記する場合がある。）が実用に供されている。

- [0004] さらに、近年、カーシェアリングや自動運転車の需要の高まりに伴い、自動車の内装材にはより高い水準の耐摩耗性や、寒冷地でも柔軟性（例えば低温伸び）を維持できるようなTPS材料が求められている。このような要求に対して、例えば、特許文献1には、ビニル芳香族炭化水素含有量が40質量%以上95質量%未満のランダム共重合体スチレン系エラストマーが、ポリプロピレン樹脂との組成物成形体とした際の、耐摩耗性向上に有効であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第03／035705号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のランダム共重合体スチレン系エラストマーでも、近年の耐摩耗性の水準としては不十分であり、ポリプロピレン樹脂とのとの分散性が低いことから、ポリプロピレン樹脂との組成物とした場合、低温伸びにおいて改善すべき課題を有する。また、押し出し時にストランドがすぐ切れてしまうため、押し出し成型性において、改善すべき課題を有している。

[0007] そこで、本発明においては、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性のバランスを改善した組成物を提供し得る水添ブロック共重合体、並びに該水添ブロック共重合体組成物の成形体（例えば、自動車内装材）を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記従来技術の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する水添ブロック共重合体であって、破断伸びが特定値以上であり、粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ （損失正接）のピークを特定の温度領域に有する水添ブロック共重合体を用いると、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性が改善した組成物を提供し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

[0009] [1]

ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記(1)～(3)を満たす水添ブロック共重合体；

(1) 下記(b)及び(c)の重合体ブロックを少なくとも1個含有すること、

(b) ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロック、

(c) 共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック、

(2) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した破断伸びが1000%以上であること、

(3) 粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C

以下に少なくとも1つ存在すること。

[2]

共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の合計が、1～13質量%である、[1]に記載の水添ブロック共重合体。

[3]

前記(c)水添重合体ブロック中のビニル結合量が、50質量%以上である、[1]又は[2]に記載の水添ブロック共重合体。

[4]

共役ジエン単量体単位中のビニル結合量が、50質量%以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[5]

粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが、 -25°C 未満に少なくとも1つ存在する、[1]～[4]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[6]

少なくとも片末端に、下記式(i)～(iii)のいずれかの構造を含む水添共重合体ブロックを含有し、該片末端において(c)水添重合体ブロックの含有量が0～10質量%であり、(a)重合体ブロックの含有量が0～2質量%である、[1]～[5]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[片末端の構造]

(b) — (i)

(c-b) — (ii)

(a-b) — (iii)

(上記式(i)～(iii)において、aはビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック(a)、bはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック(b)、cは共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック(c)を示す。)

[7]

少なくとも片末端に、前記（b）水添共重合体ブロックを含有する、[1]～[6]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[8]

前記（b）水添共重合体ブロックの含有量が、0.5～35質量%である、[1]～[7]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[9]

全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が、10～80質量%である、[1]～[8]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[10]

さらに、（a）ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロックを、少なくとも1個含有する、[1]～[9]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[11]

前記（a）重合体ブロックの含有量が3～30質量%である、[10]に記載の水添ブロック共重合体。

[12]

重量平均分子量が5万～60万である、[1]～[11]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[13]

（イ）[1]～[12]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体と、
（ロ）少なくとも1種類のオレフィン系樹脂と、
を、含有する水添ブロック共重合体組成物。

[14]

（イ）[1]～[12]のいずれかに記載の水添ブロック共重合体：0.1～95質量%と、

（ロ）少なくとも1種類のオレフィン系樹脂：0.1～95質量%と、

（ハ）ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記（4）～（10）を満たす水添ブロック共重合体

: 0.1 ~ 99.8 質量%と、を、含有する水添ブロック共重合体組成物；

(4) ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック (A) 及び/又は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック (C) を含有すること、

(5) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位とからなるランダム共重合体ブロック (B) を含有すること、

(6) 全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が5質量%以上95質量%以下であること、

(7) 重量平均分子量が3万~100万であること、

(8) 共役ジエン単量体単位の二重結合の75%以上が水添されていること、

(9) 粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも1つ存在すること。

(10) 前記 (B) ランダム共重合体ブロックの含有量が、35質量%を超えること。

[15]

前記 (ロ) のオレフィン系樹脂が、少なくとも1種類のポリプロピレン系樹脂を含む、[13] 又は [14] に記載の水添ブロック共重合体組成物。

[16]

[13] ~ [15] のいずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物の成形体。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性に優れた水添ブロック共重合体組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0012] [水添ブロック共重合体 (イ)]

本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) は、ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記 (1) ~ (3) を満たす。

(1) 下記 (b) 及び (c) の重合体ブロックを少なくとも 1 個含有すること。

(b) ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロック (以下、単に「水添共重合体ブロック (b)」又は「重合体ブロック (b)」とも記す。) 。

(c) 共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック (以下、単に「水添重合体ブロック (c)」又は「重合体ブロック (c)」とも記す。) 。

(2) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した破断伸びが 1 0 0 0 % 以上であること。

(3) 粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも 1 つ存在すること。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) は、下記 (4) を満たすことが好ましい。

(4) 共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の合計が、 1 ~ 1 3 質量% であること。

[0013] (粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピーク)

本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) は、粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも 1 つ存在することにより、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において耐摩耗性及び低温伸びの良好なバランスを得ることができる。本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) は、粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークは -10°C 以上 30°C 以下に少なくとも 1 つ存在することにより、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において耐摩耗性及び低温伸びのより

良好なバランスを得ることができる。

[0014] (ビニル芳香族化合物単量体単位)

水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、*N,N*-ジメチルー*p*-アミノエチルスチレン、*N,N*-ジエチルー*p*-アミノエチルスチレン等に由来する単量体単位が挙げられる。特に、価格と機械強度とのバランスの観点から、スチレンが好ましい。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。

[0015] (共役ジエン単量体単位)

水添ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体単位とは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンに由来する単量体単位である。このようなジオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン(イソプレン)、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチルー1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。特に、良好な成形加工性と機械的強度とのバランスの観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

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。

[0016] 本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量が、50質量%以上であることが好ましい。共役ジエン単量体単位中のビニル結合量が、50質量%以上であると、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性が向上する傾向にある。同様の観点から、本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)において、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量は、55質量%であることがより好ましく、60質量%であることがさらに好ましい。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性を維持するために、(c)共役ジエン単量体単位を主体

とする水添重合体ブロック中のビニル結合量が、50質量%以上であることが好ましい。

[0017] 本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、少なくとも片末端に、前記（b）水添共重合体ブロックを含有することが好ましい。本実施形態の水添ブロック共重合体は、両末端に前記（b）水添共重合体ブロックを有していてもよい。片末端における前記（b）水添共重合体ブロックの含有量は、0.5質量%～35質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、1.5質量%～25質量%であることがさらに好ましい。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、少なくとも片末端に、下記式（i）～（iii）のいずれかの構造を含む水添共重合体ブロックを含有し、該片末端において（c）水添重合体ブロックの含有量が0～10質量%であり、（a）重合体ブロックの含有量が0～2質量%であることが好ましい。

[片末端の構造]

（b）—（i）

（c-b）—（ii）

（a-b）—（iii）

（上記式（i）～（iii）において、aはビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック（a）、bはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック（b）、cは共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック（c）を示す。）

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、少なくとも片末端に、上記式（i）～（iii）のいずれかの構造を含む水添共重合体ブロックを含有し、該片末端において（c）水添重合体ブロックの含有量が0～10質量%であり、（a）重合体ブロックの含有量が0～2質量%であると、低温伸び、耐摩耗性及び押し出し成型性のバランスが良好となり、好ましい。また、同様の観点から、前記片末端における前記（c）水添重合体ブロックの含有量は、0～9質量%であることがより好ましく、0～5質量%であることがさら

に好ましく、また、前記片末端における前記（a）重合体ブロックの含有量は、0～1.5質量%であることがより好ましく、0～1質量%であることがさらに好ましい。

なお、本実施形態において、片末端における構造及び各重合体ブロックの含有量は、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0018] <J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した破断伸び>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した破断伸びが、1000%以上であり、好ましくは1200%であり、より好ましくは1400%以上である。当該破断伸びの上限は、特に限定されないが、例えば、5000%である。当該破断伸びが1000%以上の水添ブロック共重合体（イ）を得る方法としては、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体単位中のビニル結合量、重量平均分子量、（a）重合体ブロックの含有量、（b）水添共重合体ブロックの含有量、及び共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率を適宜調整する方法が挙げられる。

例えば、水添ブロック共重合体（イ）を構成する共役ジエン単量体単位中のビニル結合量を高くすることにより、破断伸びを1000%以上に維持することができるが、具体的には、当該ビニル結合量は50質量%以上が好ましく、55質量%以上がより好ましい。

また、破断伸び1000%以上を維持するために、重量平均分子量は好ましくは5万～60万、より好ましくは7万～40万、さらに好ましくは10万～30万である。

また、後述する（a）ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック（以下、単に「重合体ブロック（a）」とも記す。）の含有量を低くすると、破断伸びを1000%以上に維持することができ、具体的には、（a）重合体ブロックの含有量は好ましくは30質量%以下であり、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下である。

また、水添ブロック共重合体（イ）中の共役ジエン単量体単位の二重結合

の水添率を高くすると、破断伸びを1000%以上に維持することができ、具体的には、水添ブロック共重合体中の共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率は好ましくは0%以上、より好ましくは50%以上、さらに好ましくは60%以上である。

また、(b)水添共重合体ブロックの含有量を少なくすると、(c)水添重合体ブロックの含有量が多くなるため、破断伸びを1000%以上に維持することができ、具体的には、(b)水添共重合体ブロックの含有量は35質量%以下が好ましい。

[0019] 本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が、10~80質量%であることが好ましく、10~60質量%であることがより好ましく、10~40質量%であることがさらに好ましい。全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が前記範囲であると耐摩耗性、押し出し成型性が向上する傾向にある。

なお、本実施形態において、水添ブロック共重合体中における全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、水素添加前の共重合体や水素添加後の共重合体を検体として、紫外線分光光度計を用いて測定できる。

[0020] なお、本実施形態において、水添ブロック共重合体の構成中、「主体とする」とは、所定の共重合体中、又は共重合体ブロック中の割合が90質量%以上であることを意味する。

[0021] (ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック(a))

本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、ビニル芳香族化合物単量体単体を主体とする重合体ブロック(a)の有無について特に制限はないが、ペレットブロッキングを防止する観点で、少なくとも1個の(a)重合体ブロックを含有することが好ましい。また、本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、(a)重合体ブロックの含有量が30質量%以下であると、低温伸び、耐摩耗性及び押し出し成型性が向上する傾向にある。

本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、同様の観点から、(a)重合体ブロックの含有量が、3~30質量%がより好ましく、5~28質量%

がさらに好ましく、7～25質量%が特に好ましい。

[0022] ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック (a) の含有量は、四酸化オスミウムを触媒として水素添加前の共重合体をターシャリーブチルヒドロパーオキサイドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法: 以後「四酸化オスミウム法」と呼ぶ。) により測定できる。

また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック (a) の含有量は、水素添加前の共重合体や水素添加後の共重合体を検体として、核磁気共鳴装置 (NMR) を用いて (Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法。以後「NMR法」と呼ぶ。) 測定してもよい。

なお、この場合、四酸化オスミウム酸法により水素添加前の共重合体を用いて測定したビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック (a) の含有量 (Osとする) と、NMR法により水添後の共重合体を用いて測定したビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック (a) の含有量 (Nsとする) との間には、下記式に示す相関関係がある。

$$(O_s) = -0.012 (N_s)^2 + 1.8 (N_s) - 13.0 \dots (F)$$

従って、本実施形態において、NMR法で水添後の共重合体のビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック (a) の含有量を求める場合、上記式 (F) で求められた (Os) の値を、本実施形態で規定するビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック (a) の含有量とする。

[0023] (水添共重合体ブロック (b))

水添共重合体ブロック (b) は、ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる。

水添共重合体ブロック (b) 中におけるビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は5質量%～80質量%が好ましく、45質量%～75質量%がより好ましく、50質量%～70質量%がさらに好ましい。

水添共重合体ブロック（b）中におけるビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が80質量%以下であると、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物の破断伸びが向上する傾向にある。一方において水添共重合体ブロック（b）中におけるビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が5質量%以上であると、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物の耐摩耗性が向上する傾向にある。

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）において、水添共重合体ブロック（b）の含有量は、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物の破断伸び、耐摩耗性において良好なバランスを得る観点から、0.5質量%～35質量%が好ましく、1質量%～30質量%がより好ましく、1.5質量%～25質量%がさらに好ましい。水添共重合体ブロック（b）の含有量が35質量%以下であると、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物において、後述するオレフィン系樹脂（ロ）の分散性が向上し、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性が向上する。

なお、本実施形態において、水添ブロック共重合体（イ）中の水添共重合体ブロック（b）の含有量は、核磁気共鳴装置（NMR）等により測定できる。

[0024] 水添共重合体ブロック（b）の水素添加前の共重合体ブロックにおける共役ジエン部分のビニル結合量は、例えば、後述する第3級アミン化合物又はエーテル化合物等の、調整剤の使用により制御できる。

共役ジエンとして1,3-ブタジエンを使用した場合には、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において耐摩耗性、低温伸びの良好なバランスを得る観点から、水添共重合体ブロック（b）の水素添加前の共重合体ブロックにおける共役ジエン部分の1,2-ビニル結合量は、5～70質量%であることが好ましく、10～60質量%がより好ましい。

共役ジエンとしてイソプレンを使用した場合、又は1,3-ブタジエンとイソプレンとを併用した場合には、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合との合計量は、3～75質量%が好ましく、5～60質量%がより好まし

い。

なお、本実施形態においては、1, 2-ビニル結合と3, 4-ビニル結合との合計量（但し、共役ジエンとして1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量）を、ビニル結合量と呼ぶものとする。

ビニル結合量は、水素添加前の共重合体を検体とした赤外分光光度計による測定（例えば、ハンプトン法）により測定できる。

[0025] 本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、後述する水添ブロック共重合体（ハ）との相溶性を維持することで、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物の低温伸びが向上する傾向にある。すなわち、水添共重合体ブロック（b）は水添共重合体ブロックの少なくとも片末端に有することが好ましい。

[0026] 本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）において、共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位は、主として水添共重合体ブロック（b）に存在することが好ましい。水添共重合体ブロック（b）に含まれるビニル芳香族化合物単量体単位のうち、共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の量を制御する方法については、後述する。

[0027] （共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック（c））

水添重合体ブロック（c）は、共役ジエン単量体単位を主体とする。

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）において、水添重合体ブロック（c）の含有量は、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物の低温伸び、押し出し成型性の観点から、10質量%～85質量%が好ましく、15質量%～80質量%がより好ましく、30質量%～80質量%がさらに好ましい。

[0028] 水添重合体ブロック（c）中の水添後の共役ジエン単量体単位のビニル結合は、後述するオレフィン系樹脂（ロ）と類似の化学構造をもつ。そのため、水添重合体ブロック（c）中の水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量は、オレフィン系樹脂（ロ）の相溶性に影響するものであり、かかる相

溶性を向上させ、最終的に得られる水添ブロック共重合体組成物の低温伸び、押し出し成型性、耐摩耗性を良好なものとするために、50質量%以上とすることが好ましく、55質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましい。

[0029] <水添ブロック共重合体（イ）の粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ （損失正接）>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが、 -25°C 以上 80°C 以下、好ましくは -15°C 以上 60°C 以下、より好ましくは -10°C 以上 40°C 以下に少なくとも1つ存在する。

この $\tan \delta$ のピークは、水添ブロック共重合体（イ）における水添共重合体ブロック（b）に起因するピークである。このピークの存在が、 -25°C 以上 80°C 以下の範囲に少なくとも1つ存在することが、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において、耐摩耗性を良好に保つために重要である。

上記のように、水添共重合体ブロック（b）は、共役ジエン単量体単位と、ビニル芳香族単量体単位とからなる非水添ランダム共重合体ブロックを水添して得られる。 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが -25°C 以上 80°C 以下の範囲に少なくとも1つ存在するためには、共役ジエン単量体単位／ビニル芳香族単量体単位（質量比）を制御するのが有効であり、共役ジエン単量体単位／ビニル芳香族単量体単位（質量比）は、好ましくは75／25～10／90、さらに好ましくは70／30～13／87、特に好ましくは60／40～16／84である。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、粘弾性測定チャートにおいて、 $\tan \delta$ （損失正接）のピークが、 -25°C 以上 80°C 以下の範囲に加えて、好ましくは -25°C 未満、より好ましくは -60 以上 -25°C 未満、さらに好ましくは -50 以上 -25°C 未満に少なくとも1つ存在する。この $\tan \delta$ のピークは、水添ブロック共重合体（イ）における水添重合

体ブロック (c) に起因するピークである。この $\tan \delta$ のピークが、 -25°C 未満の範囲に少なくとも1つ存在することは、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において、実用上十分な低温伸びを得るために好ましい。すなわち、本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) 中に水添重合体ブロック (c) を少なくとも1つ有することが好ましい。

なお、 $\tan \delta$ は、粘弾性測定装置 (ティーエイインストゥルメント株式会社製、ARES) を用いて、ひずみ0.5%、周波数1Hz、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件下で測定できる。具体的には、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0030] <共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量>

本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) は、共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の合計は、1~13質量%であることが好ましく、2~12質量%であることがより好ましく、3~11質量%であることがさらに好ましい。本実施形態の水添ブロック共重合体 (イ) は、共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の合計が前記範囲内であると、耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性のバランスを一層改善した組成物を提供することができる。

また、例えば、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位とを含む水添共重合体ブロック (b) においては、共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位が存在することが好ましいが、含有量や製造条件によってはビニル芳香族化合物単量体単位の一部はビニル芳香族化合物単量体単位のみと隣接することになる場合がある。従って、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位との比率のみでなく、種々の条件を調整して共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量を制御することが好ましい。

基本的には、ランダムブロックにおいて、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (質量比) が79質量%以下ならビニル芳香族化合物単量体単位が

ランダム（均一）に入っていると推定される。ただし、ランダム性を維持するため、水添共重合体ブロック（b）、水添重合体ブロック（c）の重合温度を50℃以上とすることが好ましい。当該重合温度を高く設定するほど得られる水添共重合体ブロックのランダム性が高くなるので、ビニル芳香族化合物単量体単位が共役ジエン単量体単位と隣接する比率が高くなる傾向がある。また、共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の比率を高めるためには、所定の調整剤を用いることが好ましい。このような調整剤としては、以下に限定されないが、例えば、第3級アミン化合物、エーテル化合物、金属アルコラート化合物等が挙げられる。調整剤は、1種のみを単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明者らは、ポリプロピレン（PP）等のオレフィン系樹脂と水添ブロック共重合体との相溶性を検討する中で、ランダムブロックにおけるビニル芳香族化合物単量体単位の含有量だけでなく、その均一性（ランダム性）が重要であることを見出した。水添ブロック共重合体（イ）において、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量を調整するだけでなく、ランダム性を高くすると、PP等のオレフィン系樹脂及び後述の水添ブロック共重合体（ハ）との相溶性が向上し、水添ブロック共重合体組成物の耐摩耗性、低温伸び、押出性成型性が向上する傾向がある。そして、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量ばかりでなく、例えば、NMRで共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位と判断される量を上記範囲に制御した場合、オレフィン系樹脂との相溶性が一層向上し、水添ブロック共重合体組成物の低温伸びなどが一層向上する傾向にある。

また、例えば、重合温度を増加、適切かつ適量の調整剤を添加する場合、ビニル芳香族化合物の反応速度が共役ジエン化合物の反応速度と同等になるため、ランダム部のビニル芳香族化合物単量体単位がテーパ状に分布することを抑制でき、水添重合体ブロック（b）、又は水添共重合体ブロック（b）及び水添重合体ブロック（c）におけるビニル芳香族化合物単量体単位の含有量として通常的设计した量に対し、共役ジエン単量体単位に隣接する

ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の合計量（A）が少なくなる傾向がある。このように、調整剤の種類や量の調整、重合温度の増加等によってランダム共重合性を維持することによって前記合計量（A）を上記範囲に制御することができる。

なお、本実施形態において、共役ジエン単量体単体に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、水素添加前のブロック共重合体を用い、核磁気共鳴装置（NMR）を用いて（Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685（1981）に記載の方法。以後「NMR法」と呼ぶ。）測定することができる。

[0031] <水添ブロック共重合体（イ）の重量平均分子量>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の重量平均分子量は、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において、良好な耐熱性、機械的強度、流動性（成形加工性）のバランスを得る観点から5万～60万が好ましく、7万～50万がより好ましく、10万～40万がさらに好ましい。

[0032] なお、本実施形態において、水添ブロック共重合体（イ）の重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求められる。

[0033] <水添ブロック共重合体（イ）の分子量分布>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の分子量分布は、GPCによる測定により求められ、重量平均分子量と数平均分子量との比率により算出できる。

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の分子量分布は、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、5以下がさらに好ましい。

[0034] <水添ブロック共重合体（イ）中の共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）中の共役ジエン単量体単位の二

重結合の水素添加率は、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において良好な耐熱性、耐候性を得る観点から、75%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましい。

[0035] <水添ブロック共重合体（イ）中のビニル芳香族化合物単位の芳香族二重結合の水素添加率>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）中のビニル芳香族化合物単位の芳香族二重結合の水素添加率については、特に制限されるものではないが、50%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

[0036] ここで、水添ブロック共重合体（イ）の水素添加率は、核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて測定できる。

[0037] <水添ブロック共重合体（イ）の結晶化ピーク>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、示差走査熱量測定（DSC）チャートにおいて、 $-20\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲に、上述した水添共重合体ブロック（b）に起因する結晶化ピークが実質的に存在しない水素添加物であることが好ましい。

ここで、「 $-25\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲に水添共重合体ブロック（b）に起因する結晶化ピークが実質的に存在しない」とは、この温度範囲において、水添共重合体ブロック（b）部分の結晶化に起因するピークが現れないか、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においても、その結晶化による結晶化ピーク熱量が 3 J/g 未満、好ましくは 2 J/g 未満、より好ましくは 1 J/g 未満であり、さらに好ましくは結晶化ピーク熱量が無いことを意味する。

[0038] 上述したように、 $-25\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲に水添共重合体ブロック（b）に起因する結晶化ピークが実質的に存在しないと、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）において、良好な柔軟性が得られ、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物の軟質化が図られ好適である。

−25〜80℃の範囲に水添共重合体ブロック（b）に起因する結晶化ピークが実質的に存在しない水添ブロック共重合体（イ）を得るためには、ビニル結合量の調整やビニル芳香族化合物と共役ジエンとの共重合性の調整を行う所定の調整剤を用いて後述する条件下で重合反応を行うことによって得られる共重合体を水素添加反応すればよい。

[0039] <水添ブロック共重合体（イ）の構造>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の構造については、特に制限されるものではなく、例えば、下記の一般式で表される構造を有するものが挙げられる。

$$(b-c)_n, c-(b-c)_n, b-(c-b)_n, (b-c)_m-X, (c-b)_m-X, c-(b-a)_n, c-(a-b)_n, c-(a-b-a)_n, c-(b-a-b)_n, c-(b-c-a)_n, a-(c-b-c-a)_n, a-c-(b-a)_n, a-c-(a-b)_n, a-c-(b-a)_n-b, [(a-b-c)_n]_m-X, [a-(b-c)_n]_m-X, [(a-b)_n-c]_m-X, [(a-b-a)_n-c]_m-X, [(b-a-b)_n-c]_m-X, [(c-b-a)_n]_m-X, [c-(b-a)_n]_m-X, [c-(a-b-a)_n]_m-X, [c-(b-a-b)_n]_m-X$$

なお、上記各一般式において、aはビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック（a）、bはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック（b）、cは共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック（c）を示す。

nは1以上の整数であり、好ましくは1〜5の整数である。

mは2以上の整数であり、好ましくは2〜11の整数である。

Xはカップリング剤の残基又は多官能開始剤の残基を示す。

[0040] 本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）中に、ブロック（a）、ブロック（b）、ブロック（c）が、それぞれ複数存在している場合、それらの分子量や組成等の構造は、同一であってもよく、異なってもよい。また、

各ブロックの境界は、必ずしも明瞭に区別される必要はない。

[0041] 本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）中のビニル芳香族化合物単量体単位の分布は、特に限定されるものではなく、均一に分布していても、テーパー状、階段状、凸状、凹状に分布していてもよい。また、ビニル芳香族化合物の分布形式は、それぞれ複数個共存していてもよい。さらに、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）中には、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）において、各ブロック（a）～（c）中のビニル結合単位の分布については特に限定されないが、分布があってもよい。ビニル結合の分布は、重合中に後述する調整剤を添加したり、重合中の温度を変化させたりすることにより制御できる。

[0042] また、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）における共役ジエン単量体単位の水素添加率には分布があってもよい。水素添加率の分布は、ビニル結合単位の分布を変更する、あるいは、例えば、イソプレンとブタジエンとを共重合した後に、後述する水添触媒を用いて水素添加し、イソプレン単位とブタジエン単位との水素添加速度の差を利用する方法等により制御できる。

[0043] 本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）が、少なくとも片末端に水添共重合体ブロック（b）を有する構造であると、後述する水添ブロック共重合体（ハ）中のランダム共重合体ブロック（B）との相溶性が向上し、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において良好な耐摩耗性、低温伸び、押し出し成型性を得る観点から好ましい。本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の内部に水添共重合体ブロック（b）を有する場合よりも末端に水添共重合体ブロック（b）を有する方が後述する水添ブロック共重合体（ハ）中のランダム共重合体ブロック（B）への接近が容易であるため、末端に水添共重合体ブロック（b）を有する方が（ハ）中のランダム共重合体ブロック（B）と容易に相溶化する。

また、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）が、（c）水添重合体ブ

ロックを有する構造であると、後述するオレフィン系樹脂（ロ）との相溶性の向上を図り、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において良好な耐摩耗性、低温伸びを得る観点から好ましい。

具体的には、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の構造を表す一般式中、 $(b-c)_n$ 、 $b-(c-b)_n$ 、 $(b-c)_m-X$ 、 $c-(a-b)_n$ 、 $c-(b-a-b)_n$ 、 $a-c-(a-b)_n$ 、 $a-c-(b-a)_n-b$ 、 $[(b-a-b)_n-c]_m-X$ 、が好ましく、 $(b-c)_n$ 、 $b-(c-b)_n$ 、 $(b-c)_m-X$ 、 $c-(a-b)_n$ 、 $c-(b-a-b)_n$ 、 $a-c-(a-b)_n$ 、 $a-c-(b-a)_n-b$ 、 $[(b-a-b)_n-c]_m-X$ が好ましい。

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、上記一般式で表す構造を有する共重合体の任意の混合物でもよい。

[0044] <水添ブロック共重合体（イ）の構造の他の例>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、所定の官能基を有する原子団が結合した変性ブロック共重合体であってもよい。

また、変性ブロック共重合体は、二次変性ブロック共重合体であってもよい。

[0045] <水添ブロック共重合体（イ）の製造方法>

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）の、水素添加前の状態であるブロック共重合体は、例えば、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とを、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の重合開始剤を用いてリビングアニオン重合を行うことにより得られる。

[0046] （溶媒）

炭化水素溶媒としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタン等の脂環式炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0047] (重合開始剤)

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、一般的に、ビニル芳香族化合物及び共役ジエンに対し、アニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等の有機アルカリ金属化合物を適用できる。

有機アルカリ金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、炭素数1～20の脂肪族及び芳香族炭化水素リチウム化合物が好ましく、1分子中に1個のリチウムを含む化合物、1分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が適用できる。具体的には、*n*-プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、*n*-ペンチルリチウム、*n*-ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロピルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムとの反応生成物、ジビニルベンゼンと*sec*-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンとの反応生成物等が挙げられる。

さらに、例えば、米国特許第5,708,092号明細書、英国特許第2,241,239号明細書、米国特許第5,527,753号明細書に開示されている有機アルカリ金属化合物も適用できる。

[0048] (調整剤)

例えば、重合開始剤として有機アルカリ金属化合物を用いて、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとを共重合する際に、所定の調整剤を用いることにより、重合体に組み込まれる共役ジエンに起因するビニル結合(1,2結合又は3,4結合)の含有量や、ビニル芳香族化合物と共役ジエンとのランダム共重合性を調整できる。

このような調整剤としては、特に限定されないが、例えば、第3級アミン化合物、エーテル化合物、金属アルコラート化合物を添加すればよい。

調整剤は単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0049] 第3級アミン化合物としては、特に限定されないが、例えば、一般式 $R^1 R^2 R^3 N$ （ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 は炭素数1～20の炭化水素基又は第3級アミノ基を有する炭化水素基を示す）で表される化合物が適用できる。

具体的には、特に限定されないが、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、 N 、 N -ジメチルアニリン、 N -エチルピペリジン、 N -メチルピロリジン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、 N 、 N 、 N' 、 N'' 、 N'' -ペンタメチルエチレントリアミン、 N 、 N' -ジオクチル- p -フェニレンジアミン等が挙げられる。

[0050] エーテル化合物としては、特に限定されないが、例えば、直鎖状エーテル化合物及び環状エーテル化合物等が適用できる。

直鎖状エーテル化合物としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、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エチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。

環状エーテル化合物としては、特に限定されないが、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキサラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキサラン、2, 2-ビス(2-オキサニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

[0051] 金属アルコラート化合物としては、特に限定されないが、例えば、ナトリウム- t -ペントキシド、ナトリウム- t -ブトキシド、カリウム- t -ペントキシド、カリウム- t -ブトキシド等が挙げられる。

[0052] (重合方法)

また、例えば、重合開始剤として有機アルカリ金属化合物を用いて、ビニル芳香族化合物及び共役ジエン重合体を重合する方法としては、従来公知の方法を適用できる。

特に限定されないが、例えば、バッチ重合、連続重合、あるいはこれらの組み合わせのいずれであってもよい。特に、耐熱性に優れた共重合体を得るためにはバッチ重合が好適である。

重合温度は、0℃～180℃が好ましく、30℃～150℃がより好ましい。重合時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、好ましくは0.1～10時間である。

また、重合系の雰囲気としては、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気が好ましい。

重合圧力は、上記温度範囲においてモノマー及び溶媒を液相に維持することができる圧力範囲に設定すればよく、特に限定されるものではない。

さらに、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば、水、酸素、炭酸ガス等が混入しないように留意することが望ましい。

[0053] また、上記重合工程の終了時に、2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行ってもよい。

2官能カップリング剤としては、従来公知のものを適用でき、特に限定されるものではない。例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジクロロジメトキシシラン、ジクロロジエトキシシラン、トリクロロメトキシシラン、トリクロロエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。

また、3官能以上の多官能カップリング剤としては、従来公知のものを適

用でき、特に限定されるものではない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA、1,3-ビス(N-N'-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン等の多価エポキシ化合物、一般式 R_4-nSiX_n （ここで、Rは炭素数1~20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3~4の整数を示す）で表されるハロゲン化珪素化合物、例えば、メチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素及びこれらの臭素化物等、一般式 R_4-nSnX_n （ここで、Rは炭素数1~20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3~4の整数を示す）で表されるハロゲン化錫化合物、例えば、メチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。また、炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等を使用してもよい。

[0054] (変性工程)

上述したように、本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、官能基を有する原子団が結合した変性ブロック共重合体であってもよい。官能基を有する原子団は、後述する水添工程の前工程として結合させるのが好ましい。

前記「官能基を有する原子団」としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、ボロン酸基、ホウ素含有基、ボロン酸塩基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる官能基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。特に、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が好ましい。

前記「官能基を有する原子団」は変性剤により結合させる。

変性剤としては、特に限定されないが、例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、4-メトキシベンゾフェノン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、ビス(γ -グリシドキシプロピル)メチルプロポキシシラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0055] 変性ブロック共重合体は、特に限定されないが、例えば、アニオンリビング重合により、官能基を有する重合開始剤や官能基を有する不飽和単量体を用いて重合したり、リビング末端に官能基を形成もしくは含有する変性剤を付加反応させたりすることにより得られる。

その他の方法としては、ブロック共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加したブロック重合体に官能基を有する変性剤を付加反応させることにより得られる。

但し、後者の方法の場合には、水添ブロック共重合体（イ）を得た後にメタレーション反応させてから、変性剤を反応させることにより、変性水添ブロック共重合体を作製することもできる。

変性反応を行う温度は、0~150℃が好ましく、20~120℃がより好ましい。変性反応に要する時間は他の条件によって異なるが、24時間以内であることが好ましく、0.1~10時間がより好ましい。

用いた変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般にアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、アミノ基等に変換できる。なお、このような変性共重合体においては、変性共重合体に、一部変性されていない共重合体が混在してもよい。

[0056] また、上述した変性ブロック共重合体は、二次変性ブロック共重合体であってもよい。二次変性ブロック共重合体は、変性ブロック共重合体に、当該変性ブロック共重合体の官能基と反応性を有する二次変性剤を反応させることにより得られる。

二次変性剤としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、イソシアネート基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する変性剤が挙げられ、これらの官能基から選ばれる官能基を少なくとも2個有するものとする。

但し、官能基が酸無水物基である場合には、酸無水物基を1個具備するものであってもよい。

[0057] 上記のように、変性ブロック共重合体に二次変性剤を反応させる場合、変性ブロック共重合体に結合されている官能基1当量あたり、二次変性剤の使用量は0.3~10モルが好ましく、0.4~5モルがより好ましく、0.5~4モルがさらに好ましい。

変性ブロック共重合体と二次変性剤とを反応させる方法については、公知の方法が適用でき、特に限定されるものではない。例えば、後述する溶融混練方法や、各成分を溶媒等に溶解又は分散混合して反応させる方法等が挙げられる。なお、これら二次変性は、水添工程後に行うことが好ましい。

[0058] 二次変性剤としては、具体的には、無水マレイン酸、無水ピロメリット酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、トルイレンジイソシアナート、テトラグリジジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)-テトラスルファン等が好適である。

[0059] また、本実施形態の水添ブロック共重合体(イ)は、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、例えば、その無水物、エステル化物、アミド化物、イミド化物でグラフト変性した変性ブロック共重合体とすることができる。

α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、特に限定されないが、例えば、無水マレイン酸、無水マレイン酸イミド、アクリル酸又

はそのエステル、メタアクリル酸又はそのエステル、エンドーシスービスシクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の付加量は、水添ブロック共重合体（イ）100質量部当たり、好ましくは0.01~20質量部であるものとし、より好ましくは0.1~10質量部である。

グラフト変性する場合の反応温度は100~300℃が好ましく、120~280℃がより好ましい。

グラフト変性する具体的な方法としては、特に限定されないが、例えば、特開昭62-79211号公報に記載の方法が適用できる。

[0060] （水添反応工程）

本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）は、上述したような非水添の非変性又は変性ブロック共重合体を、所定の水添触媒を用いて水素添加反応に供することにより得られる。

水添触媒としては、特に限定されるものではなく、例えば、公知の触媒である（1）Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、（2）Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩等の遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、（3）Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。

具体的には、特に限定されないが、例えば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒が使用できる。

好適な水添触媒としては、チタノセン化合物、還元性有機金属化合物、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

チタノセン化合物としては、特に限定されないが、例えば、特開平8-1

09219号公報に記載されている化合物が使用できる。具体的には、特に限定されないが、例えば、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の（置換）シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格、あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上有する化合物が挙げられる。

還元性有機金属化合物としては、特に限定されないが、例えば、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、あるいは有機亜鉛化合物等が挙げられる。

[0061] 水添反応について説明する。

反応温度は、一般的に0～200℃の温度範囲が好ましく、30～150℃の温度範囲がより好ましい。

水添反応に使用される水素の圧力は0.1～15MPaが好ましく、0.2～10MPaがより好ましく、0.3～5MPaがさらに好ましい。

水添反応時間は、通常3分～10時間が好ましく、10分～5時間がより好ましい。

水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、あるいはこれらの組み合わせのいずれであってもよい。

水添反応を経て得られた水添ブロック共重合体の溶液から必要に応じて触媒残査を除去し、水添ブロック共重合体を溶液から分離することが好ましい。

分離方法としては、特に限定されないが、例えば、水添後の反応液にアセトン又はアルコール等の水添変性共重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、反応液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等が挙げられる。

なお、本実施形態の水添ブロック共重合体（イ）には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加してもよい。

[0062] [水添ブロック共重合体組成物]

本実施形態の水添ブロック共重合体組成物は、上述した（イ）水添ブロック共重合体：0.1～95質量%と、

（ロ）少なくとも1種類のオレフィン系樹脂：0.1～95質量%と、

（ハ）ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記（4）～（10）を満たす水添ブロック共重合体：0.1～99.8質量%と、を、含有する。

（4）ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック（A）（以下、単に「重合体ブロック（A）」とも記す。）及び／又は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック（C）（以下、単に「重合体ブロック（C）」とも記す。）を含有すること。

（5）共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなるランダム共重合体ブロック（B）（以下、単に「ランダム共重合体ブロック（B）」又は「重合体ブロック（B）」とも記す。）を含有すること。

（6）全ビニル芳香族単量体単位の含有量が5質量%を超え95質量%未満であること。

（7）重量平均分子量が3万～100万であること。

（8）共役ジエン単量体単位の二重結合の75%以上が水添されていること。

（9）粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも1つ存在すること。

（10）前記（B）ランダム共重合体ブロックの含有量が、35質量%を超えること。

[0063] [水添ブロック共重合体（ハ）]

本実施形態に用いる水添ブロック共重合体（ハ）は、上記（4）～（10）を満たし、水添ブロック共重合体（イ）とは異なる水添ブロック共重合体である。

[0064] （ビニル芳香族化合物単量体単位）

水添ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物単量体単位としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、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等に由来する単量体単位が挙げられる。特に、価格と機械強度とのバランスの観点から、スチレンが好ましい。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。

[0065] (共役ジエン単量体単位)

水添ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体単位とは、1対の共役二重結合を有するジオレフィンに由来する単量体単位である。このようなジオレフィンとしては、特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-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-ヘキサジエン等が挙げられる。特に、良好な成形加工性と機械的強度とのバランスの観点から、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

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。

[0066] 水添ブロック共重合体(ハ)において、ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック(A)の含有量は、水添ブロック共重合体組成物の低温伸び、耐摩耗性及び押し出し成型性の観点から、5質量%以上95質量%以下が好ましく、5質量%以上50質量%以下がより好ましく、5質量%以上30質量%以下がさらに好ましい。

[0067] 水添ブロック共重合体(ハ)において、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位とからなるランダム共重合体ブロック(B)の含有量は、水添ブロック共重合体組成物の低温伸び、耐摩耗性及び押し出し成型性の観点から、35質量%を超え95質量%以下が好ましく、35質量%を超え90質量%以下がより好ましく、35質量%を超え85質量%以下がさらに好ましい。

[0068] 水添ブロック共重合体（ハ）において、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック（C）の含有量は、水添ブロック共重合体組成物の低温伸び、耐摩耗性及び押し出し成型性の観点から、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%がさらに好ましい。

[0069] 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位とからなるランダム共重合体ブロック（B）において、共役ジエン単量体単位／ビニル芳香族単量体単位（質量比）は、好ましくは75／25～10／90、より好ましくは70／30～13／87、さらに好ましくは60／40～16／84である。

[0070] 水添ブロック共重合体（ハ）において、全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は5質量%を超え95質量%未満である。全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は5質量%を超え95質量%未満であると、耐摩耗性が向上する傾向にある。同様の観点から、水添ブロック共重合体（ハ）において、全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、5質量%以上95質量%以下が好ましく、10質量%以上90質量%以下がより好ましく、15質量%以上85質量%以下がより好ましい。

[0071] <水添ブロック共重合体（ハ）の重量平均分子量>

本実施形態に用いる水添ブロック共重合体（ハ）の重量平均分子量は、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において、良好な耐熱性、機械的強度、流動性（成形加工性）のバランスを得る観点から3万～100万であり、5万～80万が好ましく、8万～60万がより好ましい。

[0072] なお、本実施形態において、水添ブロック共重合体（ハ）の重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）による測定を行い、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線（標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成）を使用して求められる。

[0073] <水添ブロック共重合体（ハ）の分子量分布>

水添ブロック共重合体（ハ）の分子量分布は、GPCによる測定により求められ、重量平均分子量と数平均分子量との比率により算出できる。

水添ブロック共重合体（ハ）の分子量分布は、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、5以下がさらに好ましい。

[0074] <水添ブロック共重合体（ハ）中の共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率>

水添ブロック共重合体（ハ）中の共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率は、最終的に目的とする水添ブロック共重合体組成物において良好な耐熱性、耐候性を得る観点から75%以上であるものとし、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。

[0075] <水添ブロック共重合体（ハ）中のビニル芳香族化合物単位の芳香族二重結合の水素添加率>

水添ブロック共重合体（ハ）のビニル芳香族化合物単位の芳香族二重結合の水素添加率については、特に制限されるものではないが、50%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

[0076] ここで、水添ブロック共重合体（ハ）の水素添加率は、核磁気共鳴装置（NMR）等を用いて測定できる。

[0077] <水添ブロック共重合体（ハ）の結晶化ピーク>

上記のように、水添ブロック共重合体（ハ）は、粘弾性測定チャートにおいて、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークが -25°C 以上 80°C 以下の範囲に少なくとも1つ存在する。上記範囲に存在する損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークは、ランダム共重合体ブロック（B）（共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位とからなる非水添ランダム共重合体ブロックを水添して得られる水添共重合体ブロック）に起因するピークである。上記範囲以外においては、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークが存在しても存在しなくてもよい。例えば、水添ブロック共重合体（ハ）は、上記範囲以外に損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークを有する重合体ブロックを含んでいてもよい。そのような重合体ブロックとして、特に限定されないが、例えば、共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなる非水添共重合体ブロック（ただし、共役ジエン単量体単位を45質量%以上含有する）を水添して得られる水添共

重合体ブロック、及び、ビニル結合量が30%以上である共役ジエン単量体単位からなる非水添重合体ブロックを水添して得られる水添重合体ブロックが挙げられる。但し、水添ブロック共重合体（ハ）がこれらの重合体ブロックを含有するとき、該水添ブロック共重合体（ハ）に関して得られた示差走査熱量測定（DSC）チャートにおいて、 $-25\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲に結晶化ピークが実質的に存在しないことが推奨される。

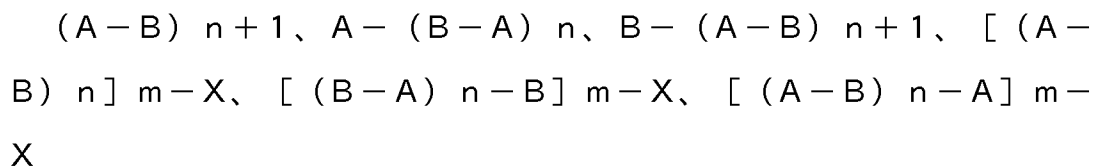
[0078] <水添ブロック共重合体（ハ）の構造>

水添ブロック共重合体（ハ）の構造については、特に限定はなく、いかなる構造のものでも使用できる。水添ブロック共重合体（ハ）の一態様として、少なくとも1個の重合体ブロック（C）、少なくとも1個のランダム共重合体ブロック（B）、及び場合によっては少なくとも1個の重合体ブロック（A）を包含する水添ブロック共重合体が挙げられるが、このような水添ブロック共重合体（ハ）として、特に限定されないが、例えば、下記式で表されるような構造を有するものが挙げられる。

$$\begin{aligned} & (C-B)_n, C-(B-C)_n, B-(C-B)_n, [(C-B)_n] \\ & m-X, [(B-C)_n-B]_m-X, [(C-B)_n-C]_m-X, C- \\ & (B-A)_n, C-(A-B)_n, C-(A-B-A)_n, C-(B-A- \\ & B)_n, A-C-(B-A)_n, A-C-(A-B)_n, A-C-(B-A) \\ &)_n-B, [(A-B-C)_n]_m-X, [A-(B-C)_n]_m-X, [\\ & (A-B)_n-C]_m-X, [(A-B-A)_n-C]_m-X, [(B-A- \\ & -B)_n-C]_m-X, [(C-B-A)_n]_m-X, [C-(B-A)_n] \\ &]_m-X, [C-(A-B-A)_n]_m-X, [C-(B-A-B)_n]_m \\ & -X \end{aligned}$$

[0079] また、水添ブロック共重合体（ハ）の別の態様として、特に限定されないが、例えば、少なくとも2個の重合体ブロック（A）と、少なくとも1個のランダム共重合体ブロック（B）とを包含する水添共重合体が挙げられるが、このような水添ブロック共重合体（ハ）として、特に限定されないが、

例えば、下記式で表されるような構造を有するものが挙げられる。



上記式において、各Aはそれぞれ独立してビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体ブロック(A)を表す。各Bはそれぞれ独立して共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなるランダム共重合体ブロック(B)(共役ジエン単量体単位とビニル芳香族単量体単位とからなる非水添ランダム共重合体を水添して得られる水添共重合体ブロック)を表す。各Cはそれぞれ独立して、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(C)(例えば、共役ジエン単量体単位からなるビニル結合量が30%未満である非水添重合体ブロックを水添して得られる水添重合体ブロック)を表す。各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別されていなくてもよい。ランダム共重合体ブロック(B)中のビニル芳香族単量体単位は、均一に分布していてもよいし、テーパー状に分布していてもよい。

[0080] またランダム共重合体ブロック(B)には、ビニル芳香族単量体単位が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個存在していてもよい。またランダム共重合体ブロック(B)には、ビニル芳香族単量体単位の含有量が異なるセグメントが複数個存在していてもよい。各nはそれぞれ独立して1以上の整数、好ましくは1~5の整数である。各mはそれぞれ独立して2以上の整数、好ましくは2~11の整数である。各Xはそれぞれ独立してカップリング剤の残基又は多官能開始剤の残基を表す。カップリング剤としては、後述の2官能以上のカップリング剤を用いることができる。多官能開始剤としては、ジイソプロペニルベンゼンとsec-ブチルリチウムとの反応生成物、ジビニルベンゼンとsec-ブチルリチウムと少量の1,3-ブタジエンとの反応生成物などを用いることができる。

水添ブロック共重合体(H)は、上記式で表される構造を有するものの任

意の混合物であってもよい。また、水添共重合体は、上記式で表される構造を有する水添ブロック共重合体と、ビニル芳香族単量体単位を主体とする重合体、A-B構造を有する共重合体、及びB-A-B構造を有する共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合体と、の混合物であってもよい。

[0081] 水添ブロック共重合体（ハ）中のビニル芳香族化合物単量体単位の分布は、上記（6）の全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の範囲を満たしていれば、特に限定されるものではなく、均一に分布していても、テーパー状、階段状、凸状、凹状に分布していてもよい。また、ビニル芳香族化合物単量体単位の分布形式は、それぞれ複数個共存していてもよい。さらに、水添ブロック共重合体（ハ）中には、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。

また、水添ブロック共重合体（ハ）中の各ブロック（A）、（B）中のビニル結合単位の分布については特に限定されないが、分布があってもよい。ビニル結合の分布は、重合中に後述する調整剤を添加したり、重合中の温度を変化させたりすることにより制御できる。

[0082] また、水添ブロック共重合体（ハ）における共役ジエン単量体単位の水素添加率には分布があってもよい。水素添加率の分布は、ビニル結合単位の分布を変更する、あるいは、例えば、イソプレンとブタジエンとを共重合した後に、後述する水添触媒を用いて水素添加し、イソプレン単位とブタジエン単位との水素添加速度の差を利用する方法等により制御できる。

[0083] <水添ブロック共重合体（ハ）の構造の他の例>

上述した水添ブロック共重合体（ハ）は、所定の官能基を有する原子団が結合した変性ブロック共重合体であってもよい。

また、変性ブロック共重合体は、二次変性ブロック共重合体であってもよい。

[0084] <水添ブロック共重合体（ハ）の製造方法>

水添ブロック共重合体（ハ）の製造方法は、上述した水添ブロック共重合

体（イ）の製造方法が適用できる。特に、ランダム共重合体ブロックの含有量調整の操作を行うことにより、上記（４）～（９）の条件を満たす水添ブロック共重合体（ハ）が得られる。

[0085] <（ロ）オレフィン系樹脂>

本実施形態の水添ブロック共重合体組成物を構成するオレフィン系樹脂（ロ）について以下説明する。

オレフィン系樹脂（ロ）としては、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－オクテン等の、 α -オレフィン類のホモ重合体が挙げられる。また、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテン等から選ばれるオレフィンの組み合わせよりなるランダム共重合体、あるいはブロック共重合体が挙げられる。

具体的には、特に限定されないが、例えば、エチレン－プロピレン共重合体、エチレン－１－ブテン共重合体、エチレン－３－メチル－１－ブテン共重合体、エチレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－１－ヘキセン共重合体、エチレン－１－オクテン共重合体、エチレン－１－デセン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、プロピレン－１－ヘキセン共重合体、プロピレン－１－オクテン共重合体、プロピレン－４－メチル－１－ペンテン共重合体、エチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体、プロピレン－１－ヘキセン－エチレン共重合体、プロピレン－１－オクテン－エチレン共重合体等の、エチレン及び／又はプロピレン－ α -オレフィン共重合体が挙げられる。

また、エチレン及び／又はプロピレンとの共重合体としては、下記に示す他の不飽和単量体との共重合体も含まれる。

具体的には、特に限定されないが、例えば、エチレン及び／又はプロピレンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アリアルマレイン酸イミド、ア

ルキルマレイン酸イミド等の不飽和有機酸又はその誘導体との共重合体、エチレン及び／又はプロピレンと酢酸ビニル等のビニルエステル類との共重合体、さらにエチレン及び／又はプロピレンとジシクロペンタジエン、4-エチリデン-2-ノルボルネン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン等との共重合体が挙げられる。

(ロ) オレフィン系樹脂は、少なくとも1種類のポリプロピレン系樹脂を含むものであることが好ましい。

[0086] また、オレフィン系樹脂(ロ)は、所定の官能基によって変性されたものであってもよい。

官能基としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ基、カルボキシ基、酸無水物、水酸基等が挙げられる。

オレフィン系樹脂(ロ)を変性させるための官能基含有化合物又は変性剤としては、特に限定されないが、例えば、下記の化合物が挙げられる。

例えば、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エポキシドや、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水イタコン酸等の不飽和有機酸等が挙げられる。

その他、特に限定されないが、例えば、アイオノマー、塩素化ポリオレフィン等が挙げられる。

[0087] オレフィン系樹脂(ロ)としては、経済性や、本実施形態の水添ブロック共重合体組成物中の相容性を良好なものとして高い透明性を得る観点から、ポリプロピレン・ホモ重合体、エチレン-プロピレン・ランダムあるいはブロック共重合体等のポリプロピレン系樹脂が好ましい。

特に、透明性、柔軟性の観点で、エチレン-プロピレン・ランダム共重合体がより好ましい。

オレフィン系樹脂(ロ)は、単独の材料により構成されていてもよく、2

種以上を併用したものであってもよい。

[0088] 本実施形態における水添ブロック共重合体組成物は、第1の実施形態として、水添ブロック共重合体（イ）と、少なくとも1種類のオレフィン系樹脂（ロ）とを含有するもの、上述したように、第2の実施形態として、前記水添ブロック共重合体（イ）と少なくとも1種類のオレフィン系樹脂（ロ）と、水添ブロック共重合体（ハ）とを含有するものがある。

[0089] 前記第1の実施形態の水添ブロック共重合体組成物においては、水添ブロック共重合体（イ）の含有量が0.1質量%～95質量%が好ましく、0.5質量%～70質量%がより好ましく、1質量%～50質量%がさらに好ましい。

水添ブロック共重合体（イ）の含有量が1質量%以上であると、水添ブロック共重合体組成物の低温伸びや耐摩耗性が向上する傾向にある。一方において水添ブロック共重合体（イ）の含有量が95質量%以下であると、水添ブロック共重合体組成物の耐摩耗性が向上する傾向にある。

[0090] 前記第2の実施形態の水添ブロック共重合体組成物においては、水添ブロック共重合体（イ）の含有量が、0.1質量%～95質量%であり、1質量%～60質量%が好ましく、3質量%～40質量%がより好ましく、水添ブロック共重合体（ハ）の含有量が、0.1質量%～99.8質量%であり、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～80質量%がより好ましく、オレフィン系樹脂（ロ）の含有量が、0.1質量%～95質量%であり、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～80質量%がより好ましい。

水添ブロック共重合体（イ）及び（ハ）並びにオレフィン系樹脂（ロ）の含有量が前記前記範囲内であると、水添ブロック共重合体組成物の耐摩耗性、低温伸び及び押し出し成型性が向上する傾向にある。

[0091] 本実施形態の水添ブロック共重合体組成物は、上述した水添ブロック共重合体（イ）及び（ハ）、ポリオレフィン系樹脂（ロ）以外に、例えば、任意のゴム用軟化剤や、改質剤、添加剤等が配合されていてもよい。

ゴム用軟化剤は、目的とする水添ブロック共重合体組成物を柔軟化させ、かつ流動性（成形加工性）を付与する。ゴム用軟化剤としては、特に限定されないが、例えば、鉱物油や液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適用でき、特に、ナフテン系及び／又はパラフィン系のプロセスオイル又はエクステンダーオイルが好適である。

鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素の50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環の炭素数が30～45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。

合成軟化剤としては、例えば、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用できるが、上述した鉱物油系ゴム用軟化剤の方がより好ましい。

目的とする水添ブロック共重合体組成物に高い耐熱性、機械的物性が要求される場合には、適用する鉱物油系ゴム用軟化剤の40℃の動粘度が60 c s t 以上、好ましくは120 c s t 以上であることが好ましい。ゴム用軟化剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

改質剤は、目的とする水添ブロック共重合体組成物の表面の耐傷性を向上させたり、粘着性を改良したりする機能を有しているものとする。改質剤としては、特に限定されないが、例えば、有機ポリシロキサンが適用できる。これは水添ブロック共重合体組成物の表面改質効果を発揮し、かつ耐摩耗性改善助剤として機能する。

改質剤の形態としては、低粘度の液状～高粘度の液状物、固体状のいずれでもよいが、水添ブロック共重合体組成物への良好な分散性を確保する観点から、液状物、すなわちシリコンオイルが好適である。更に動粘度については、ポリシロキサン自体のブリード抑制の観点から、90 c s t 以上が好ましく、1000 c s t 以上が好ましい。ポリシロキサンの具体例としては、特に限定されないが、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の汎用シリコンオイルや、アルキル変性、ポリエーテル変性

、フッ素変性、アルコール変性、アミノ変性、エポキシ変性等、各種変性シリコンオイルが挙げられる。特に制限されないが、耐摩耗性改善助剤としての効果が高いことから、ジメチルポリシロキサンが好適である。これらの有機ポリシロキサンは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

添加剤としては、充填剤、滑剤、離型剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、帯電防止剤、補強剤、着色剤、熱可塑性樹脂やゴム状重合体の配合に一般的に用いられるものであれば特に制限はない。

充填剤としては、特に限定されないが、例えば、シリカ、タルク、マイカ、ケイ酸カルシウム、ハドロタルサイト、カオリン、珪藻土、グラファイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機充填剤、カーボンブラック等の有機充填剤が挙げられる。

滑剤としては、特に限定されないが、例えば、ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミド等が挙げられる。

可塑剤としては、特に限定されないが、例えば、有機ポリシロキサン、ミネラルオイル等が挙げられる。

酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が挙げられる。

熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、りん系、硫黄系及びアミン系熱安定剤等が挙げられる。

光安定剤としては、特に限定されないが、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が挙げられる。

補強剤としては、特に限定されないが、例えば、有機繊維、ガラス繊維、炭素繊維、金属ウイスカ等が挙げられる。

着色剤としては、特に限定されないが、例えば、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等が挙げられる。

その他、「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）等に記載されたものが挙げられる。

[0092] 本実施形態の水添ブロック共重合体組成物は、従来公知の方法により製造できる。

特に限定されないが、例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリーウ押出機、2軸スクリーウ押出機、コニーダ、多軸スクリーウ押出機等の混和機を用いて、各成分（上記水添ブロック共重合体（イ）及び（ハ）と、ポリオレフィン系樹脂（ロ）、その他添加剤）を、溶融混練する方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。特に、押出機による溶融混練法が生産性、良混練性の観点から好適である。

水添ブロック共重合体組成物の形状については、特に限定されるものではないが、例えば、ペレット状、シート状、ストランド状、チップ状等、任意の形状とすることができる。また、溶融混練後、直接成形品を作製してもよい。

[0093] [水添ブロック共重合体組成物を用いた成形体]

本実施形態の成形体は、上述した水添ブロック共重合体組成物の成形体である。

上述した水添ブロック共重合体組成物は、特に限定されないが、例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、発泡成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形等によって、実用上有用な成形体に加工できる。

本実施形態の成形体としては、特に限定されないが、例えば、シート、フィルム、各種形状の射出成形体、中空成形体、圧空成形体、真空成形体、押出成形体、発泡成形体、不織布や繊維状の成形体、合成皮革等多種多様の成形体とすることができる。

これらの成形体は、例えば、自動車用部品、食品包装材料、医療器具、家電製品部材、電子デバイス部材、建築材料、工業部品、家庭用品、玩具素材、履物用素材、繊維素材等に利用できる。

[0094] 自動車用部品の具体例としては、特に限定されないが、例えば、サイドモール、グロメット、シフトノブ、ウエザーストリップ、窓枠とそのシーリング材、アームレスト、アシストグリップ、ドアグリップ、ハンドルグリップ、コンソールボックス、ヘッドレスト、インストゥルメントパネル、バンパー、スポイラー、エアバッグカバー等が挙げられる。

医療器具としては、特に限定されないが、例えば、医療用チューブ、医療用ホース、カテーテル、血液バッグ、輸液バッグ、血小板保存バッグ、人工透析用バッグ等が挙げられる。

建築材料としては、特に限定されないが、例えば、壁材、床材等が挙げられる。

その他、特に限定されないが、例えば、工業用ホース、食品用ホース、掃除機ホース、電冷パッキン、電線その他の各種被覆材、グリップ用被覆材、軟質人形等が挙げられる。

本実施形態の成形体には、適宜発泡、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の加工を施してもよい。

本実施形態の水添ブロック共重合体組成物は、柔軟性、低反撥弾性、透明性、耐キック性に優れた効果を発現するため、ホース、チューブ等の中空状組成物として極めて有用である。

実施例

[0095] 以下、実施例及び比較例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0096] <重合体の構造の特定方法、物性の測定方法>

(1) 水添ブロック共重合体 (イ) 及び (ハ) における全ビニル芳香族化合物 (スチレン) 単量体単位の含有量

水添前のブロック共重合体を用い、紫外分光光度計 (島津製作所製、UV

−2450)により全ビニル芳香族化合物(スチレン)単量体単位の含有量を測定した。

- [0097] (2) 水添ブロック共重合体(イ)及び(ハ)におけるビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック(ポリスチレンブロック)の含有量

水添前のブロック共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の四酸化オスミウム酸法でビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック(ポリスチレンブロック)の含有量を測定した。

ブロック共重合体の分解にはオスミウム酸0.1g/125mL第三級ブタノール溶液を用いた。

- [0098] (3) 水添ブロック共重合体(イ)及び(ハ)におけるビニル結合量

水添前のブロック共重合体を用い、赤外分光光度計(日本分光社製、FT/IR-4100)を用いて測定した。共重合体におけるビニル結合量はハンプトン法により算出した。

- [0099] (4) 水添ブロック共重合体(イ)及び(ハ)の分子量及び分子量分布

GPC [装置: HLC-82209PC (東ソー社製)、カラム: TSK geguard colum SuperHZ-L (4.6mm×20cm)×3本]により測定した。

溶媒はテトラヒドロフランを用いた。測定は、温度35℃で行った。

分子量は、クロマトグラム中のピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して求めた重量平均分子量である。

なお、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比(クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める)から求めた平均分子量をいう。

また、分子量分布は、得られた重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)である。

[0100] (5) 水添ブロック共重合体 (イ) 及び (ハ) の水添率、並びに、水添ブロック共重合体 (イ) 及び (ハ) の共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率

水添後の変性共重合体を用い、核磁気共鳴装置 (JEOL RESONANCE社製、ECS400) を用いて水添ブロック共重合体 (イ) 及び (ハ) の水添率、並びに、共役ジエン単量体単位の二重結合の水添率を測定した。

[0101] (6) ブロック共重合体における共役ジエン単量体単体に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量

水素添加前のブロック共重合体を用い、核磁気共鳴装置 (JEOL RESONANCE社製、ECS400) を用いて、Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法により、ブロック共重合体における共役ジエン単量体単体に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量を測定した。

[0102] (7) 水添ブロック共重合体 (イ) の片末端における構造及び各重合体ブロックの含有量

水添ブロック共重合体 (イ) の片末端における各重合体ブロックの含有量は、水素添加前のブロック共重合体を用い、核磁気共鳴装置 (JEOL RESONANCE社製、ECS400) を用いて、Y. Tanaka, et al., RUBBER CHEMISTRY and TECHNOLOGY 54, 685 (1981) に記載の方法により測定した。

[0103] (8) $\tan \delta$ ピーク温度

まず、試料を、幅12.5mm、長さ40mmのサイズにカットして測定用サンプルとした。

次に、この測定用サンプルを、装置ARES (ティーエイインスツルメント株式会社製、商品名) の捻りタイプのジオメトリーにセットし、実効測定長さ25mm、ひずみ0.5%、周波数1Hz、昇温速度3℃/分の条件

下で求めた。

$\tan \delta$ ピーク温度は、RSI Orchestrator (ティーエイ
インスツルメント株式会社製、商品名)の自動測定より検出されるピーク
から求めた値とした。

[0104] (9) 硬度

JIS K6253に従い、デュロメータタイプAで10秒後の値を測定
した。

硬度の値は、96以下であることが好ましい。

[0105] (10) 引張強度 (Tb)、破断伸び (Eb)、低温伸び (-30℃破断
伸び、Tbc)

引張強度 (Tb)、破断伸び (Eb)、及び低温伸び (-30℃破断伸び
、Tbc)については、JIS K6251に従い、3号ダンベル、クロス
ヘッドスピード500mm/分で測定した。

[0106] (11) 耐磨耗性

学振型摩擦試験器 (テスター産業株式会社製、AB-301型)を用い、
成形シート表面 (皮シボ加工面)を、摩擦布カナキン3号綿、荷重500g
で摩擦し、摩擦後の体積減少量によって、以下の基準で判定した。

◎ : 摩擦回数10,000回後に、体積減少量が0.01ml以下

○ : 摩擦回数10,000回後に、体積減少量が0.01mlを超し0.
1ml以下

△ : 摩擦回数10,000回後に、体積減少量が0.1mlを超し0.2
ml以下

× : 摩擦回数10,000回後に、体積減少量が0.2mlを超したもの

[0107] (12) スtrandの引きやすさ (押し出し成型性)

社製単軸押出機TEX-30型ベントのダイノズルを介して押し出された
strandの引きやすさを目視にて3段階で評価した。

strandを高速で引っ張れるものを評価「3」とし、strandを高速
で引っ張ると容易に切れるが、低速で引っ張れば切れないものを評価「2」

とし、ストランドを低速で引いても容易に切れてしまうものを評価「1」とした。

3段階評価の数字が大きいものほど、押し出し成型性が優れる。

[0108] <水添触媒の調製>

後述する実施例及び比較例において、水添ブロック共重合体を作製する際に用いる水添触媒を、下記の方法により調製した。

攪拌装置を具備する反応容器を窒素置換しておき、これに、乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込んだ。

次に、ビス (η 5-シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド100ミリモルを添加した。

これを十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。これにより水添触媒が得られた。

[0109] <水添ブロック共重合体>

水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体 (イ) - 1 ~ (イ) - 22、(イ) - A ~ (イ) - J 及び (ハ) - 1 ~ (ハ) - 3 を、下記のようにして調製した。

[0110] [製造例1]

(水添ブロック共重合体 (イ) - 1)

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器 (内容積10L) を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度20質量%) を投入した。

次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (以下「TMEDA」とする。) をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-t-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-1を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-1の水素添加率は98%であった。その他の特性を表1に示す。

[0111] [製造例2]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.0モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量62質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量65質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-2を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-2の水素添加率は97%であった。その他の特性を表1に示す。

[0112] [製造例3]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.6モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量51質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量55質量%）、重量平均分子量20.4万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-3を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-3の水素添加率は96%であった。その他の特性を表1に示す。

[0113] [製造例4]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン 84.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を加えて 60℃で 2 時間重合した。次に、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入して、70℃で 20 分間重合した。次に、スチレン 1.5 質量部とブタジエン 1 質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入して、60℃で 1 時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量 14.5 質量%、ポリスチレンブロック含有量 13 質量%、ビニル結合量 74 質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量 75 質量%）、重量平均分子量 20.1 万、分子量分布 1.04 であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体 100 質量部当たり、Ti 基準で 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、水添ブロック共重合体 (I)-4 を得た。

得られた水添ブロック共重合体 (I)-4 の水素添加率は 96% であった。その他の特性を表 1 に示す。

[0114] [製造例 5]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積 10 L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー 100 質量部に対して 0.081 質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 1.8 モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.08 モルとを添加し、70℃で 20 分間重合した。

次に、ブタジエン74質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン8質量部とブタジエン5質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量21質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量70質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-5を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-5の水素添加率は96%であった。その他の特性を表1に示す。

[0115] [製造例6]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン63質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン15質量部とブタジエン9質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量28質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量62質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.3万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-6を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-6の水素添加率は96%であった。その他の特性を表1に示す。

[0116] [製造例7]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.040質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量40.1万、分子量分布1.05であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-7を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-7の水素添加率は95%であった。その他の特性を表1に示す。

[0117] [製造例8]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.16質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量10.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-8を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-8の水素添加率は96%であった。その他の特性を表1に示す。

[0118] [製造例9]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン10.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン71質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン10.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量26質量%、ポリスチレンブロック含有量21質量%、ビニル結合量70質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-9を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-9の水素添加率は97%であった。その他の特性を表1に示す。

[0119] [製造例10]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量21質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-10を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-10の水素添加率は80%であった。その他の特性を表1に示す。

[0120] [製造例11]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-11を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-11の水素添加率は60%であった。その他の特性を表2に示す。

[0121] [製造例12]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン7.9質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン2.5質量部とブタジエン5.5質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量15.5質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量74質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-12を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-12の水素添加率は95%であった。その他の特性を表2に示す。

[0122] [製造例13]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン6質量部とブタジエン2質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量19質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量70質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.4万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-13を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-13の水素添加率は94%であった。その他の特性を表2に示す。

[0123] [製造例14]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-tert-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン7.9質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン7質量部とブタジエン1質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量20質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量68質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-14を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-14の水素添加率は96%であった。その他の特性を表2に示す。

[0124] [製造例15]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン2.5質量部とブタジエン1.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-tert-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を加えて 70℃で 2 時間重合した。次に、ブタジエン 7.6 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を加えて 60℃で 2 時間重合した。次に、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入して、70℃で 20 分間重合した。次に、スチレン 2.5 質量部とブタジエン 1.5 質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入して、60℃で 1 時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量 28 質量%、ポリスチレンブロック含有量 13 質量%、ビニル結合量 73 質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量 75 質量%）、重量平均分子量 20.2 万、分子量分布 1.05 であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体 100 質量部当たり、Ti 基準で 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、水添ブロック共重合体 (I)-15 を得た。

得られた水添ブロック共重合体 (I)-15 の水素添加率は 94% であった。その他の特性を表 2 に示す。

[0125] [製造例 16]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積 10 L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン 5 質量部とブタジエン 3 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー 100 質量部に対して 0.16 質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TME DA」とする。）を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 1.8 モルと、更に

ナトリウム-*t*-ペントキシドを *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.08 モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、スチレン 13 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を加えて 70℃で2時間重合した。次に、ブタジエン 76 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を加えて 60℃で2時間重合した。次に、安息香酸エチルを *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.4 モル添加し、70℃で10分間反応させた。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量 28 質量%、ポリスチレンブロック含有量 13 質量%、ビニル結合量 73 質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量 75 質量%）、重量平均分子量 19.7 万、分子量分布 1.12 であった。また、GPC 曲線のピーク面積比より求めたカップリング率は 80% であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体 100 質量部当たり、Ti 基準で 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体 100 質量部に対して 0.3 質量部添加し、水添ブロック共重合体 (I)-16 を得た。

得られた水添ブロック共重合体 (I)-16 の水素添加率は 94% であった。その他の特性を表 2 に示す。

[0126] [製造例 17]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積 10 L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度 20 質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー 100 質量部に対して 0.081 質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TM

EDA」とする。)をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-tert-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン76質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン10.5質量部とブタジエン7質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量17質量%、ポリスチレンブロック含有量6.5質量%、ビニル結合量73質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.02であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-17を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-17の水素添加率は96%であった。その他の特性を表2に示す。

[0127] [製造例18]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン10.5質量部とブタジエン7質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更

にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、ブタジエン76質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量17質量%、ポリスチレンブロック含有量6.5質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)-18を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)-18の水素添加率は95%であった。その他の特性を表2に示す。

[0128] [製造例19]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン70質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。次に、ブタジエン9質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量74質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(i)-19を得た。

得られた水添ブロック共重合体(i)-19の水素添加率は95%であった。また、水添ブロック共重合体(i)-19の片末端は、下記式(ii)の構造を有していた。その他の特性を表2に示す。

(c-b) - . . . (ii)

(上記式(ii)において、bはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック(b)、cは共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック(c)を示す。)

[0129] [製造例20]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器（内容積10L）を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン5.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（以下「TMEDA」とする。）を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン5.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。次に、スチレン2質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(i)-20を得た。

得られた水添ブロック共重合体(i)-20の水素添加率は95%であった。また、水添ブロック共重合体(i)-20の片末端は、下記式(iii)の構造を有していた。その他の特性を表2に示す。

(a-b) - . . . (iii)

(上記式 (iii) において、a はビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック (a)、b はビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック (b) を示す。)

[0130] [製造例 2 1]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器 (内容積 10 L) を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 質量%) を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー 100 質量部に対して 0.030 質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (以下「TMEDA」とする。) を *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 1.8 モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを *n*-ブチルリチウム 1 モルに対して 0.08 モルとを添加し、70°C で 20 分間重合した。

次に、ブタジエン 7.9 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 質量%) を加えて 60°C で 2 時間重合した。次に、スチレン 6.5 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 質量%) を投入して、70°C で 20 分間重合した。次に、スチレン 5 質量部とブタジエン 3 質量部とを含むシクロヘキサン溶液 (濃度 20 質量%) を投入して、60°C で 1 時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量 18 質量%、ポリスチレンブロック含有量 13 質量%、ビニル結合量 73 質量% (共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量 75 質量%)、重量平均分子量 62.3 万、分子量分布 1.08 であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体 100 質量部当たり、Ti 基準で 100 ppm 添加し、水素圧 0.7 MPa、温度 65°C で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)−21を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)−21の水素添加率は94%であった。その他の特性を表2に示す。

[0131] [製造例22]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン16質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン28質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン16質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン21質量部とブタジエン14質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量53質量%、ポリスチレンブロック含有量32質量%、ビニル結合量70質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.3万、分子量分布1.05であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)−22を得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)−22の水素添加率は98%であった。その他の特性を表2に示す。

[0132] [製造例23]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.3モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.02モルとを添加し、70°Cで20分間重合した。

次に、ブタジエン74質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60°Cで2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70°Cで20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60°Cで1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量38質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量40質量%)、重量平均分子量20.3万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65°Cで水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)－Aを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)－Aの水素添加率は96%であった。その他の特性を表3に示す。

[0133] [製造例24]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン47質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン21質量部とブタジエン14質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量34質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量45質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.05であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)ーBを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)ーBの水素添加率は96%であった。その他の特性を表3に示す。

[0134] [製造例25]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン7.4質量部とブタジエン0.6質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量20.4質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量70質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.3万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)ーCを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)ーCの水素添加率は96%であった。その他の特性を表3に示す。

[0135] [製造例26]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)ーDを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)ーDの水素添加率は40%であった。その他の特性を表3に示す。

[0136] [製造例27]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン82質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、ブタジエン5質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量13質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.4万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)ーEを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)ーEの水素添加率は96%であった。その他の特性を表3に示す。

[0137] [製造例28]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン87質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン0.6質量部とブタジエン0.4質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量13.6質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量72質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)ーFを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)ーFの水素添加率は95%であった。その他の特性を表3に示す。

[0138] [製造例29]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン63質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン16質量部とブタジエン11質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量27質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量58質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.1万、分子量分布1.03であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4

ーヒドロキシフェニル) プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(イ)ーGを得た。

得られた水添ブロック共重合体(イ)ーGの水素添加率は95%であった。その他の特性を表3に示す。

[0139] [製造例30]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70°Cで20分間重合した。

次に、ブタジエン60質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60°Cで2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70°Cで20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60°Cで1時間重合した。次に、ブタジエン9質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60°Cで1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量29質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量55質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%)、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加

し、水素圧0.7 MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-Hを得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-Hの水素添加率は95%であった。その他の特性を表3に示す。

[0140] [製造例31]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン67質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン6.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。次に、ブタジエン12質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%(共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量74質量%)、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-1を得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-1の水素添加率は95%であった。また、水添ブロック共重合体(I)-1の片末端は、下記式(ii)の構造を有していた。その他の特性を表3に示す。

(c-b) - . . . (ii)

(上記式(ii)において、bはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック(b)、cは共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック(c)を示す。)

[0141] [製造例32]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン4.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。

次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-tert-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、ブタジエン79質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を加えて60℃で2時間重合した。次に、スチレン4.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で20分間重合した。次に、スチレン5質量部とブタジエン3質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。次に、スチ

レン2質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度20質量%）を投入して、60℃で1時間重合した。その後、メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量18質量%、ポリスチレンブロック含有量13質量%、ビニル結合量73質量%（共役ジエン重合体ブロックのビニル結合量75質量%）、重量平均分子量20.2万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(I)-Jを得た。

得られた水添ブロック共重合体(I)-Jの水素添加率は95%であった。また、水添ブロック共重合体(I)-Jの片末端は、下記式(iii)の構造を有していた。その他の特性を表3に示す。

(a-b) - . . . (iii)

(上記式(iii)において、aはビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック(a)、bはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック(b)を示す。)

[0142]

[表1]

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10
	(イ) - 1	(イ) - 2	(イ) - 3	(イ) - 4	(イ) - 5	(イ) - 6	(イ) - 7	(イ) - 8	(イ) - 9	(イ) - 10
水添ブロック共重合体										
全ビニル芳香族化合物含有量(質量%)	18	18	18	14.5	21	26	18	18	26	18
重合体ブロック(a)の含有量(質量%)	13	13	13	13	13	13	13	13	21	13
重合体ブロック(b)の含有量(質量%)	8	8	8	2.5	13	22	8	8	8	8
重合体ブロック(c)の含有量(質量%)	/9	/9	/9	84.5	/4	65	/9	/9	/1	/9
重量平均分子量(万)	20	20	20	20	20	20	40	10	20	20
共役ジエン単量体単位中のビニル結合量(質量%)	73	62	51	74	70	62	73	73	70	73
重合体ブロック(c)中のビニル結合量(質量%)	75	65	55	75	75	75	75	75	75	75
共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率(%)	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	80
重合体ブロック(b)中のビニル芳香族化合物含有量(質量%)	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
ポリマー全体に対する重合体ブロック(b)中のビニル芳香族化合物含有量(質量%)	5	5	5	1.5	8	13	5	5	5	5
ポリマー全体に対する重合体ブロック(b)中の共役ジエン含有量(質量%)	3	3	3	1	5	9	3	3	3	3
共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量(質量%)	5	5	5	1.5	8	13	5	5	5	5
片末端における(a)重合体ブロックの含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
片末端における(b)重合体ブロックの含有量(質量%)	8	8	8	2.5	13	22	8	8	8	8
片末端における(c)重合体ブロックの含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tan δピーク温度(°C):-25°C未満	-33	-35	-37	-33	-33	-35	-33	-33	-33	-45
tan δピーク温度(°C):-25~80°C	0	-2	-5	-4	3	6	0	0	0	-3
硬度(JIS-A,10s)	30	32	35	28	32	37	45	30	35	40
引張強度(MPa)	0.8	1.5	2.5	0.7	1.2	2.5	3.1	0.7	1.5	1.6
延伸伸び(%)	>2000	1700	1300	>2000	>2000	1600	1500	>2000	1800	1800

[0143] [表2]

	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例22
	(イ) - 11	(イ) - 12	(イ) - 13	(イ) - 14	(イ) - 15	(イ) - 16	(イ) - 17	(イ) - 18	(イ) - 19	(イ) - 20	(イ) - 21	(イ) - 22
水添ブロック共重合体												
全ビニル芳香族化合物含有量(質量%)	18	15.5	19	20	18	18	17	17	18	18	18	53
重合体ブロック(a)の含有量(質量%)	13	13	13	13	13	13	6.5	6.5	13	13	13	32
重合体ブロック(b)の含有量(質量%)	8	8	8	8	8	8	17.5	17.5	8	8	13	13
重合体ブロック(c)の含有量(質量%)	/9	/9	/9	/9	/9	/9	/6	/6	/9	/9	/4	36
重量平均分子量(万)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	62	20
共役ジエン単量体単位中のビニル結合量(質量%)	73	74	70	68	73	73	73	73	73	73	73	70
重合体ブロック(c)中のビニル結合量(質量%)	/5	/5	/5	/5	/5	/5	/5	/5	/4	/5	/5	/5
共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率(%)	60	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93	>93
重合体ブロック(b)中のビニル芳香族化合物含有量(質量%)	59	30	/5	88	68	68	59	69	68	59	59	39
ポリマー全体に対する重合体ブロック(b)中のビニル芳香族化合物含有量(質量%)	5	2.5	6	/	5	5	10.5	10.5	5	5	5	1.5
ポリマー全体に対する重合体ブロック(b)中の共役ジエン含有量(質量%)	3	5.5	2	1	3	3	7	7	3	3	3	5.5
共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量(質量%)	5	2.5	6	4	5	5	10.5	10.5	5	5	5	1.5
片末端における(a)重合体ブロックの含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
片末端における(b)重合体ブロックの含有量(質量%)	8	8	8	8	8	8	17.5	17.5	8	8	13	13
片末端における(c)重合体ブロックの含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0
tan δピーク温度(°C):-25°C未満	-61	-33	-33	-34	-33	-33	-33	-33	-33	-33	-33	-36
tan δピーク温度(°C):-25~80°C	-7	-20	30	70	0	0	0	0	-5	4	3	10
硬度(JIS-A,10s)	45	25	25	30	35	40	28	30	25	37	50	40
引張強度(MPa)	3.5	0.5	2	10	1.5	3.5	0.5	0.4	0.6	1.7	6	7.2
延伸伸び(%)	1500	>2000	1600	1200	>2000	1200	>2000	1300	>2000	1200	1100	1200

[0144]

[表3]

	製造例 2 3	製造例 2 4	製造例 2 5	製造例 2 6	製造例 2 7	製造例 2 8	製造例 2 9	製造例 3 0	製造例 3 1	製造例 3 2
	(イ) - A	(イ) - B	(イ) - C	(イ) - D	(イ) - E	(イ) - F	(イ) - G	(イ) - H	(イ) - I	(イ) - J
水添ブロック共重合体										
全ビニル芳香族化合物含有量(質量%)	18	34	20.4	18	13	13.6	27	29	18	18
重合体ブロック(a)の含有量(質量%)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
重合体ブロック(b)の含有量(質量%)	13	40	8	8	0	1	24	27	8	8
重合体ブロック(c)の含有量(質量%)	74	47	79	79	87	86	63	60	79	79
重量平均分子量(万)	20	20	20	20	12	20	20	20	20	20
共役ジエン単位単位中の ビニル結合量(質量%)	38	45	70	73	73	72	58	55	73	73
重合体ブロック(c)中の ビニル結合量(質量%)	40	75	75	75	75	75	75	75	74	75
共役ジエン単位単位中の 二重結合の水素添加率(%)	>93	>93	>93	40	>93	>93	>93	>93	>93	>93
重合体ブロック(b)中の ビニル芳香族化合物含有量(質量%)	59	59	92	59	59	59	59	59	59	59
ポリマー全体に対する重合体ブロック(b)中 のビニル芳香族化合物含有量(質量%)	5	24	7.4	5	0	0.6	14	16	5	5
ポリマー全体に対する重合体ブロック(b)中 の共役ジエン含有量(質量%)	3	16	0.6	3	0	0.4	10	11	3	3
共役ジエン単位単位に基座するビニル芳香族化合物単位単位含有量(質量%)	5	24	2	5	0	0.6	14	16	5	5
片末端における(a)重合体ブロック の含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4
片末端における(b)重合体ブロック の含有量(質量%)	13	40	8	8	0	1	24	27	8	8
片末端における(c)重合体ブロック の含有量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	12	0
tan δ ポイント温度(°C):-25°C未満	-37	-33	-33	-70	-30	-33	-33	-33	-33	-33
tan δ ポイント温度(°C):-25~80°C	3	10	85	-7	-	0	8	10	-7	7
硬度(HS-A,10s)	45	35	32	28	42	40	38	40	28	40
引張強度(MPa)	4.2	1.5	12	4	9.5	3.5	2.5	2.7	0.9	1.6
破断伸び(%)	900	1000	700	900	1000	1100	1500	1300	>2000	700

[0145] [製造例 3 3]

(水添ブロック共重合体 (ハ))

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

先ず、スチレン20質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.081質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-t-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70°Cで20分間重合した。

次に、スチレン47質量部とブタジエン33質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60°Cで1時間重合した。次に、安息香酸エチルをn-ブチルリチウム1モルに対して0.25モル添加し、70°Cで10分間反応させた。その後メタノールを添加し、重合反応を停止し

た。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量67質量%、ポリスチレンブロック含有量20質量%、ビニル結合量25質量%、重量平均分子量27万、分子量分布1.04であった。また、GPC曲線のピーク面積比より求めたカップリング率は50%であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65°Cで水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(ハ)-1を得た。

得られた水添ブロック共重合体(ハ)-1の水素添加率は98%であった。その他の特性を表4に示す。

[0146] [製造例34]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン7.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。次に、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.11質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)を*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-*t*-ペントキシドを*n*-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70°Cで20分間重合した。

次に、スチレン36質量部とブタジエン49質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60°Cで1時間重合した。スチレン7.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70°Cで1時間重合した。その後メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量51質量%、ポリスチレンブロック含有量15質量%、ビニル結合量21質量%、重

量平均分子量15万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(ハ)-2を得た。

得られた水添ブロック共重合体(ハ)-2の水素添加率は97%であった。その他の特性を表4に示す。

[0147] [製造例35]

攪拌装置及びジャケットを具備する槽型反応器(内容積10L)を使用してバッチ重合を行った。

まず、スチレン7.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入した。次に、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.10質量部と、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(以下「TMEDA」とする。)をn-ブチルリチウム1モルに対して1.8モルと、更にナトリウム-t-ペントキシドをn-ブチルリチウム1モルに対して0.08モルとを添加し、70℃で20分間重合した。

次に、スチレン17質量部とブタジエン67質量部とを含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、60℃で1時間重合した。スチレン7.5質量部を含むシクロヘキサン溶液(濃度20質量%)を投入して、70℃で1時間重合した。その後メタノールを添加し、重合反応を停止した。

上記のようにして得られたブロック共重合体は、スチレン含有量33質量%、ポリスチレンブロック含有量15質量%、ビニル結合量68質量%、重量平均分子量16万、分子量分布1.04であった。

さらに、得られたブロック共重合体に、上記のようにして調製した水添触媒を、ブロック共重合体100質量部当たり、Ti基準で100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度65℃で水素添加反応を行った。

次に、安定剤として、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを、共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、水添ブロック共重合体(ハ)-3を得た。

得られた水添ブロック共重合体(ハ)-3の水素添加率は97%であった。その他の特性を表4に示す。

[0148] [表4]

	製造例33	製造例34	製造例35
水添ブロック共重合体	(ハ)-1	(ハ)-2	(ハ)-3
全ビニル芳香族化合物含有量(質量%)	67	51	33
重合体ブロック(A)の含有量(質量%)	20	15	15
重合体ブロック(B)の含有量(質量%)	80	85	84
重量平均分子量(万)	27	15	16
共役ジエン単量体単位中の ビニル結合量(質量%)	25	21	68
共役ジエン単量体単位の 二重結合の水素添加率(%)	>93	>93	>93
重合体ブロック(B)中の ビニル芳香族化合物含有量(質量%)	59	42	20
ポリマー全体に対する重合体ブロック(B)中 のビニル芳香族化合物含有量(質量%)	47	36	17
ポリマー全体に対する重合体ブロック(B)中 の共役ジエン含有量(質量%)	33	49	67
tan δ ピーク温度(°C):-25°C未満	—	—	—
tan δ ピーク温度(°C):-25~80°C	18	-13	-16
硬度(JIS-A,10s)	25	67	41
引張強度(MPa)	32	20	21
破断伸び(%)	460	490	700

[0149] [応用製造例1~32]

上記のようにして作製した水添ブロック共重合体(イ)-1~(イ)-2、及び(イ)-A~(イ)-Jを、それぞれ単独で、4インチロールを用いて160°Cでロール出しを行い、その後油圧プレスにより、200°C、100kg/cm²でプレス成形を行い、2mm厚の成形シートを作製した。

[0150] 上述した〔製造例 1～3 2〕の水添ブロック共重合体 (イ) - 1～(イ) - 2 2、及び (イ) - A～(イ) - J の構造として、下記の項目の数値を測定した。

- ・全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (質量%)
- ・(a) ビニル芳香族化合物単量体単体を主体とする重合体ブロックの含有量 (質量%)
- ・(b) ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロックの含有量 (質量%)
- ・(c) 共役ジエン単量体単体を主体とする水添重合体ブロックの含有量 (質量%)
- ・前記 (b) の水添共重合体ブロック中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (質量%)
- ・共役ジエン単量体単位中のビニル結合量 (質量%)
- ・前記 (c) の水添重合体ブロック中のビニル結合量 (質量%)
- ・重量平均分子量 (万)
- ・共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率 (%)
- ・共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (質量%)
- ・末端における各重合体ブロックの含有量 (質量%)

また、水添ブロック共重合体 (イ) - 1～(イ) - 2 2、及び (イ) - A～(イ) - J の粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ (損失正接) の、 -25°C 未満と $-25\sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度領域におけるピーク温度を測定した。

なお、重合体ブロック (a)～(c) は、それぞれ以下の重合体ブロックを表す。

重合体ブロック (a) : ビニル芳香族化合物単量体単体を主体とする重合体ブロック

重合体ブロック (b) : ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロック

重合体ブロック (c) : 共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック

[0151] [製造例 33~35] の水添ブロック共重合体 (ハ) - 1 ~ (ハ) - 3 の構造である下記の項目の数値を測定した。

- ・全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (質量%)
- ・(A) ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロックの含有量 (質量%)
- ・(B) ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロックの含有量 (質量%)
- ・前記 (B) の水添共重合体ブロック中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (質量%)
- ・重量平均分子量 (万)
- ・共役ジエン単量体単位中のビニル結合量 (質量%)
- ・共役ジエン単量体単位の二重結合の水素添加率 (%)

また、水添ブロック共重合体 (ハ) - 1 ~ (ハ) - 3 の粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ (損失正接) の、 -25°C 未満と $-25 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度領域におけるピーク温度を測定した。

なお、重合体ブロック (A)、(B) は、それぞれ以下の重合体ブロックを表す。

重合体ブロック (A) : ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック

重合体ブロック (B) : ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロック

[0152] [水添ブロック共重合体組成物の製造]

上記製造例で得られた水添ブロック共重合体と、下記オレフィン系樹脂 (ロ) とを用いて水添ブロック共重合体組成物を製造した。

[0153] <オレフィン系樹脂 (ロ) >

オレフィン系樹脂 (ロ) として、PM801A (PP/サンアロマー製；

MFR = 15) を使用した。

[0154] [実施例 1]

ペレット状にした水添ブロック共重合体 (イ) - 1 と、オレフィン系樹脂 (ロ) とを、下記表 5 に示す割合で配合し、二軸押出機 (TEX-30) で混練し、ペレット化することで水添ブロック共重合体組成物を得た。押し出し条件は、シリンダー温度 230℃、スクリー回転数 300 rpm であった。得られた組成物を 200℃ で圧縮成形して 2 mm 厚のシートを作成し、物性測定片を得た。物性測定の結果を表 5 に示す。

[0155] [実施例 2 ~ 27 及び比較例 1 ~ 11]

各成分を表 5 ~ 8 のとおり変更した以外は実施例 1 と同様にして水添ブロック共重合体組成物を製造して、その物性を測定した。物性測定の結果を表 5 ~ 8 に示す。

[0156]

[表5]

[0157]

[表6]

[0158] [表7]

	実施例26	実施例27
水添ブロック重合体 (イ) - 1	5	5
水添ブロック重合体 (ハ) - 2	65	—
水添ブロック重合体 (ハ) - 3	—	65
オレフィン系樹脂 (ロ)	30	30
耐摩耗性	○	○
'-30°C破断伸び(%)	200	350
押し出し成型性	3	3

[0159]

[表8]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
水添ブロック重合体 (イ) - A	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - B	.	.	5
水添ブロック重合体 (イ) - C	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - D	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - E	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - F	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - G	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - H	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
水添ブロック重合体 (イ) - I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
水添ブロック重合体 (イ) - J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
水添ブロック重合体 (ハ) - 1	70	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
オレフィン系樹脂 (ロ)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
耐摩耗性	×	×	◎	◎	×	×	×	○	○	×	×
1-30°C破断伸び(%)	30	70	40	10	40	100	100	90	70	70	50
押し出し成型性	1	1	2	3	1	3	3	2	2	3	2

本出願は、2019年3月20日出願の日本特許出願（特願2019-053676号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明の水添ブロック共重合体及びその組成物は、耐摩耗性、低温伸びに優れ、且つ成形性が良好である。

[0161] 本発明の水添ブロック共重合体及びその組成物は、これらの特徴を生かして、射出成形、押出成形などによって各種形状の成形品に加工でき、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）、医療用具材料、食品包装容器などの各種容器、家電用品、工業部品、玩具等に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記(1)～(3)を満たす水添ブロック共重合体；
- (1) 下記(b)及び(c)の重合体ブロックを少なくとも1個含有すること、
- (b) ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる水添共重合体ブロック、
- (c) 共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック、
- (2) J I S K 6 2 5 1 に準拠して測定した破断伸びが1000%以上であること、
- (3) 粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも1つ存在すること。
- [請求項2] 共役ジエン単量体単位に隣接するビニル芳香族化合物単量体単位の含有量の合計が、1～13質量%である、請求項1に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項3] 前記(c)水添重合体ブロック中のビニル結合量が、50質量%以上である、請求項1又は2に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項4] 共役ジエン単量体単位中のビニル結合量が、50質量%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項5] 粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが、 -25°C 未満に少なくとも1つ存在する、請求項1～4のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項6] 少なくとも片末端に、下記式(i)～(iii)のいずれかの構造を含む水添共重合体ブロックを含有し、該片末端において(c)水添重合体ブロックの含有量が0～10質量%であり、(a)重合体ブロックの含有量が0～2質量%である、請求項1～5のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。

[片末端の構造]

(b) - . . . (i)

(c-b) - . . . (ii)

(a-b) - . . . (iii)

(上記式 (i) ~ (iii) において、a はビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック (a)、b はビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位からなる水添共重合体ブロック (b)、c は共役ジエン単量体単位を主体とする水添重合体ブロック (c) を示す。)

- [請求項7] 少なくとも片末端に、前記 (b) 水添共重合体ブロックを含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項8] 前記 (b) 水添共重合体ブロックの含有量が、0.5 ~ 35 質量%である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項9] 全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が、10 ~ 80 質量%である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項10] さらに、(a) ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロックを、少なくとも1個含有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項11] 前記 (a) 重合体ブロックの含有量が3 ~ 30 質量%である、請求項 10 に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項12] 重量平均分子量が5万 ~ 60万である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項13] (イ) 請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体と、
(ロ) 少なくとも1種類のオレフィン系樹脂と、
を、含有する水添ブロック共重合体組成物。
- [請求項14] (イ) 請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体 : 0.1 ~ 95 質量%と、

(ロ) 少なくとも1種類のオレフィン系樹脂：0.1～95質量%と

、

(ハ) ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とを含む共重合体の水添物であり、下記(4)～(10)を満たす水添ブロック共重合体：0.1～99.8質量%と、を、含有する水添ブロック共重合体組成物；

(4) ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック(A)及び／又は共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック(C)を含有すること、

(5) 共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位とからなるランダム共重合体ブロック(B)を含有すること、

(6) 全ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が5質量%以上95質量%以下であること、

(7) 重量平均分子量が3万～100万であること、

(8) 共役ジエン単量体単位の二重結合の75%以上が水添されていること、

(9) 粘弾性測定チャートにおける $\tan \delta$ のピークが -25°C 以上 80°C 以下に少なくとも1つ存在すること。

(10) 前記(B)ランダム共重合体ブロックの含有量が、35質量%を超えること。

[請求項15] 前記(ロ)のオレフィン系樹脂が、少なくとも1種類のポリプロピレン系樹脂を含む、請求項13又は14に記載の水添ブロック共重合体組成物。

[請求項16] 請求項13～15のいずれか一項に記載の水添ブロック共重合体組成物の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/011123

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08F297/04 (2006.01) i, C08L23/00 (2006.01) i, C08L53/02 (2006.01) i
 FI: C08F297/04, C08L53/02, C08L23/00

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)

Int. Cl. C08F297/04, C08L23/00, C08L53/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/18743 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 18 February 2010, claims, examples	1-16
A	JP 9-327893 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 22 December 1997, entire text	1-16
A	JP 2001-49052 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 20 February 2001, entire text	1-16
A	JP 2007-39662 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 15 February 2007, entire text	1-16
A	JP 2009-161774 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 23 July 2009, entire text	1-16

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
26.05.2020

Date of mailing of the international search report
02.06.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2020/011123

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-235771 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 21 October 2010, entire text	1-16
A	WO 2015/156289 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 15 October 2015, entire text	1-16
A	WO 2017/126469 A1 (ASAHI KASEI CORP.) 27 July 2017, entire text	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011123

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2010/18743 A1	18.02.2010	CN 102119190 A TW 201020289 A	
JP 9-327893 A	22.12.1997	(Family: none)	
JP 2001-49052 A	20.02.2001	US 2003/0176575 A1 entire text EP 1057865 A1 CN 1277223 A KR 10-2001-0007183 A	
JP 2007-39662 A	15.02.2007	(Family: none)	
JP 2009-161774 A	23.07.2009	US 2010/0087559 A1 entire text EP 2050773 A1 KR 10-2009-0031928 A CN 101495527 A TW 200833722 A	
JP 2010-235771 A	21.10.2010	(Family: none)	
WO 2015/156289 A1	15.10.2015	US 2017/0145206 A1 entire text EP 3130639 A1 KR 10-2016-0124837 A CN 10616416 A TW 201546220 A	
WO 2017/126469 A1	27.07.2017	US 2019/0016842 A1 entire text EP 3406643 A1 CN 108473638 A KR 10-2018-0095011 A TW 201726755 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 297/04(2006.01)i; C08L 23/00(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i FI: C08F297/04; C08L53/02; C08L23/00		
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）） C08F297/04; C08L23/00; C08L53/02 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2010/18743 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 18.02.2010 (2010-02-18) 特許請求の範囲, 実施例	1-16
A	JP 9-327893 A (日本合成ゴム株式会社) 22.12.1997 (1997-12-22) 全文	1-16
A	JP 2001-49052 A (住友化学工業株式会社) 20.02.2001 (2001-02-20) 全文	1-16
A	JP 2007-39662 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 15.02.2007 (2007-02-15) 全文	1-16
A	JP 2009-161774 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 23.07.2009 (2009-07-23) 全文	1-16
A	JP 2010-235771 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 21.10.2010 (2010-10-21) 全文	1-16
A	WO 2015/156289 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 15.10.2015 (2015-10-15) 全文	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 26.05.2020	国際調査報告の発送日 02.06.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤井 勲 4J 9121 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/011123

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2010/18743	A1	18.02.2010	CN	102119190	A	
				TW	201020289	A	
JP	9-327893	A	22.12.1997	(ファミリーなし)			
JP	2001-49052	A	20.02.2001	US	2003/0176575	A1	
				全文			
				EP	1057865	A1	
				CN	1277223	A	
				KR	10-2001-0007183	A	
JP	2007-39662	A	15.02.2007	(ファミリーなし)			
JP	2009-161774	A	23.07.2009	US	2010/0087559	A1	
				全文			
				EP	2050773	A1	
				KR	10-2009-0031928	A	
				CN	101495527	A	
				TW	200833722	A	
JP	2010-235771	A	21.10.2010	(ファミリーなし)			
WO	2015/156289	A1	15.10.2015	US	2017/0145206	A1	
				全文			
				EP	3130639	A1	
				KR	10-2016-0124837	A	
				CN	106164166	A	
				TW	201546220	A	
WO	2017/126469	A1	27.07.2017	US	2019/0016842	A1	
				全文			
				EP	3406643	A1	
				CN	108473638	A	
				KR	10-2018-0095011	A	
				TW	201726755	A	