

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-2296

(P2020-2296A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.
C08F 297/04 (2006.01)F I
C08F 297/04テーマコード (参考)
4 J O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2018-124585 (P2018-124585)	(71) 出願人	000229117
(22) 出願日	平成30年6月29日 (2018. 6. 29)		日本ゼオン株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
		(74) 代理人	100147485
			弁理士 杉村 憲司
		(74) 代理人	230118913
			弁護士 杉村 光嗣
		(74) 代理人	100150360
			弁理士 寺嶋 勇太
		(74) 代理人	100136858
			弁理士 池田 浩
		(72) 発明者	熊澤 一輝
			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

最終頁に続く

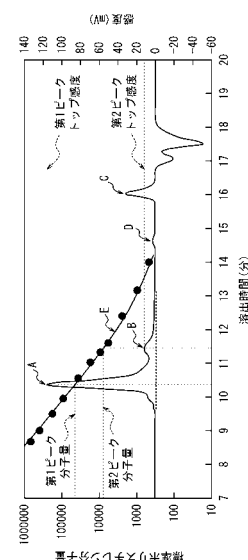
(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体水素化物およびブロック共重合体水素化物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物 (COP) からなる成形体に対する密着性が高い成形体を成形可能であるブロック共重合体水素化物を提供する。

【解決手段】芳香族ビニル化合物に由来する芳香族ビニル単量体単位を主成分とする少なくとも2つの重合体ブロック [A] と、鎖状共役ジエン化合物に由来する鎖状共役ジエン単量体単位を主成分とする少なくとも1つの重合体ブロック [B] とからなるブロック共重合体 [C] を水素化したブロック共重合体水素化物 [D] であって、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した溶出曲線が、少なくとも2つのブロック共重合体水素化物由来ピーク (溶出順にA, B) を有し、ピークBの検出感度 (mV) に対するピークAの検出感度の比が、1.5以上9.0以下であり、ピークBの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量が5000以上である、ブロック共重合体水素化物。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族ビニル化合物に由来する芳香族ビニル単量体単位を主成分とする少なくとも 2 つの重合体ブロック [A] と、鎖状共役ジエン化合物に由来する鎖状共役ジエン単量体単位を主成分とする少なくとも 1 つの重合体ブロック [B] とからなるブロック共重合体 [C] を水素化したブロック共重合体水素化物 [D] であって、

前記ブロック共重合体水素化物 [D] を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した溶出曲線が、少なくとも 2 つのブロック共重合体水素化物由来ピークを有し、

前記少なくとも 2 つのブロック共重合体水素化物由来ピークのうち、最も溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第 1 ピークとし、2 番目に溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第 2 ピークとしたときに、前記第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 2 ピークトップ感度) (mV) に対する前記第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 1 ピークトップ感度) (mV) の比 (前記第 1 ピークトップ感度 (mV) / 前記第 2 ピークトップ感度 (mV)) が、1.5 以上 9.0 以下であり、

前記第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 2 ピーク分子量) が 5000 以上である、ブロック共重合体水素化物。

【請求項 2】

前記第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 2 ピーク分子量) に対する前記第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 1 ピーク分子量) の比 (前記第 1 ピーク分子量 / 前記第 2 ピーク分子量) が 1.5 以上 30.0 以下である、請求項 1 に記載のブロック共重合体水素化物。

【請求項 3】

前記ブロック共重合体 [C] 中の全芳香族ビニル単量体単位が前記ブロック共重合体 [C] 全体に占める質量分率を w_A とし、前記ブロック共重合体 [C] 中の全鎖状共役ジエン単量体単位が前記ブロック共重合体 [C] 全体に占める質量分率を w_B としたときの、 w_A と w_B との比 ($w_A : w_B$) が 70 : 30 ~ 90 : 10 であるブロック共重合体 [C] の、主鎖および側鎖の炭素-炭素不飽和結合を水素化してなる、請求項 1 または 2 に記載のブロック共重合体水素化物。

【請求項 4】

前記ブロック共重合体 [C] の炭素-炭素不飽和結合を水素化率 95% 以上で水素化してなる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のブロック共重合体水素化物。

【請求項 5】

前記ブロック共重合体 [C] がトリブロック共重合体またはペンタブロック共重合体である、請求項 3 または 4 に記載のブロック共重合体水素化物。

【請求項 6】

ピークトップ分子量 (M_p) が異なる少なくとも 2 種類のブロック共重合体水素化物を製造するブロック共重合体水素化物の製造方法であって、

有機リチウム化合物を含む開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体と鎖状共役ジエン単量体とを共重合させる共重合工程と、

前記共重合工程により得られたブロック共重合体を水素化する水素化工程と、を含み、前記共重合工程において、前記開始剤または停止剤を複数回に分けて添加する、ブロック共重合体水素化物の製造方法。

【請求項 7】

ピークトップ分子量 (M_p) が異なる少なくとも 2 種類のブロック共重合体水素化物を製造するブロック共重合体水素化物の製造方法であって、

有機リチウム化合物を含む開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体と鎖状共役ジエン単量体とを共重合させる共重合工程と、

前記共重合工程により得られたブロック共重合体を水素化する水素化工程と、を含み、

10

20

30

40

50

前記共重合工程において、前記共重合の際に停止剤を添加することを含む、ブロック共重合体水素化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブロック共重合体水素化物およびブロック共重合体水素化物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来より、芳香族ビニル単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなる共重合体の水素化物は、例えば、(i)保持力、タック、粘着力の性能のバランスに優れ、かつ低熔融粘度の粘接着剤用組成物のベースポリマー（例えば、特許文献1）や、(ii)流動性、圧縮永久ひずみ性、柔軟性に優れる熱可塑性エラストマー組成物（例えば、特許文献2）、など、様々な目的乃至用途に用いられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-126822号公報

【特許文献2】特開2016-20508号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記従来の共重合体の水素化物は、成形体の耐熱性を向上させるという点において改善の余地があった。さらに、上記従来の共重合体の水素化物を用いた成形体は、環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性を向上させるという点においても改善の余地があった。

【0005】

そこで、本発明は、上述した改善点を有利に解決する手段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】

【0006】

本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、芳香族ビニル化合物に由来する芳香族ビニル単量体単位を主成分とする少なくとも2つの重合体ブロック[A]と、鎖状共役ジエン化合物に由来する鎖状共役ジエン（直鎖状共役ジエン、分岐鎖状共役ジエン）単量体単位を主成分とする少なくとも1つの重合体ブロック[B]とからなるブロック共重合体[C]を水素化したブロック共重合体水素化物[D]であって、前記ブロック共重合体水素化物[D]を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線が、最も溶出時間の早いピークトップを示す所定のブロック共重合体水素化物由来ピーク（第1ピーク）と、2番目に溶出時間の早いピークトップを示す所定のブロック共重合体水素化物由来ピーク（第2ピーク）とを有するブロック共重合体水素化物を用いることで、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性が高い成形体を成形可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のブロック共重合体水素化物は、芳香族ビニル化合物に由来する芳香族ビニル単量体単位を主成分とする少なくとも2つの重合体ブロック[A]と、鎖状共役ジエン化合物に由来する鎖状共役ジエン単量体単位を主成分とする少なくとも1つの重合体ブロック[B]とからなるブロック共重合体[C]を水素化したブロック共重合体水素化物[D]であって、

前記ブロック共重合体水素化物〔D〕を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線が、少なくとも2つのブロック共重合体水素化物由来ピークを有し、前記少なくとも2つのブロック共重合体水素化物由来ピークのうち、最も溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第1ピークとし、2番目に溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第2ピークとしたときに、前記第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）に対する前記第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）の比（前記第1ピークトップ感度（mV）／前記第2ピークトップ感度（mV））が、1.5以上9.0以下であり、前記第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が5000以上である、ことを特徴とする。このように、ブロック共重合体水素化物〔D〕を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線が、第1ピークと第2ピークとを有し、第1ピークトップ感度（mV）／第2ピークトップ感度（mV）が所定範囲内であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量が所定値以上であるブロック共重合体水素化物を用いることで、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性が高い成形体を成形可能である。

10

なお、本発明において、「芳香族ビニル単量体単位」は、「芳香族ビニル単量体（芳香族ビニル化合物）に由来する構造単位」を意味し、「鎖状共役ジエン単量体単位」は、「鎖状共役ジエン単量体（鎖状共役ジエン化合物）に由来する構造単位」を意味し、「芳香族ビニル単量体単位を主成分とする」は、「芳香族ビニル単量体単位を50質量％超含有する」ことを意味し、「鎖状共役ジエン単量体単位を主成分とする」は、「鎖状共役ジエン単量体単位を50質量％超含有する」ことを意味する。

20

また、本発明において、「示差屈折計（RI）の検出感度（mV）」は、GPC溶出曲線の各ピークにおけるピークトップ感度を意味し、例えば、後述する図1では、「ピークトップ感度（mV）」に相当する。

【0008】

ここで、本発明のブロック共重合体水素化物において、前記第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）に対する前記第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）の比（前記第1ピーク分子量／前記第2ピーク分子量）が1.5以上30.0以下である、ことが好ましい。

30

第1ピーク分子量／第2ピーク分子量が所定範囲内であるブロック共重合体水素化物を用いれば、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性がより高い成形体を成形可能である。

【0009】

そして、本発明のブロック共重合体水素化物において、前記ブロック共重合体〔C〕中の全芳香族ビニル単量体単位が前記ブロック共重合体〔C〕全体に占める質量分率をwAとし、前記ブロック共重合体〔C〕中の全鎖状共役ジエン単量体単位が前記ブロック共重合体〔C〕全体に占める質量分率をwBとしたときの、wAとwBとの比（wA：wB）が70：30～90：10であるブロック共重合体〔C〕の、主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合を水素化してなる、ことが好ましい。

40

wA：wBが70：30～90：10であるブロック共重合体の、主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合を水素化してなれば、ブロック共重合体水素化物の低温下での耐衝撃性および剛性が低下するのを抑制することができるからである。

【0010】

そして、本発明のブロック共重合体水素化物において、ブロック共重合体〔C〕の炭素－炭素不飽和結合を水素化率95％以上で水素化してなる、ことが好ましい。

ブロック共重合体〔C〕の炭素－炭素不飽和結合を水素化率95％以上で水素化してなれば、ブロック共重合体水素化物の低温下での耐衝撃性および剛性が低下するのをより抑制することができるからである。

50

また、本発明において、「水素化率」とは、各ブロック共重合体に含まれる不飽和結合のうち水素化された不飽和結合の割合を示し、本明細書の実施例に記載の¹H-NMRを用いた手法で求めることができる。

【0011】

そして、本発明のブロック共重合体水素化物において、前記ブロック共重合体〔C〕がトリブロック共重合体またはペンタブロック共重合体である、ことが好ましい。

トリブロック共重合体またはペンタブロック共重合体の水素化物であるブロック共重合体水素化物を用いれば、得られる成形体の耐熱性、および、得られる成形体のCOP成形体に対する密着性を維持したまま、低温化での耐衝撃性、剛性を低下させることない樹脂を得ることができるからである。

10

【0012】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のブロック共重合体水素化物の製造方法は、ピークトップ分子量(M_p)が異なる少なくとも2種類のブロック共重合体水素化物を製造するブロック共重合体水素化物の製造方法であって、有機リチウム化合物を含む開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体と鎖状共役ジエン単量体とを共重合させる共重合工程と、前記共重合工程により得られたブロック共重合体を水素化する水素化工程と、を含み、前記共重合工程において、前記開始剤または停止剤を複数回に分けて添加する、ことを特徴とする。

このように、共重合工程において、開始剤または停止剤を複数回に分けて添加することで、ピークトップ分子量(M_p)が異なる少なくとも2種類のブロック共重合体水素化物を効率的に製造することができる。

20

【0013】

また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明のブロック共重合体水素化物の製造方法は、ピークトップ分子量(M_p)が異なる少なくとも2種類のブロック共重合体水素化物を製造するブロック共重合体水素化物の製造方法であって、有機リチウム化合物を含む開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体と鎖状共役ジエン単量体とを共重合させる共重合工程と、前記共重合工程により得られたブロック共重合体を水素化する水素化工程と、を含み、前記共重合工程において、前記共重合の際に停止剤を添加することを含むことを特徴とする。

このように、共重合工程において、共重合の際に停止剤を添加することで、ピークトップ分子量(M_p)が異なる少なくとも2種類のブロック共重合体水素化物を効率的に製造することができる。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物(COP)からなる成形体に対する密着性が高い成形体を成形可能であるブロック共重合体水素化物および該ブロック共重合体水素化物を製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】ブロック共重合体水素化物を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した溶出曲線の一例を説明するための図である。なお、図1の縦軸は、ポリスチレン換算分子量(左縦軸)または感度(mV)(右縦軸)を示し、図1の横軸は、溶出時間(分)を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明のブロック共重合体水素化物は、ブロック共重合体水素化物含有組成物の調製に用いられる。また、本発明のブロック共重合体水素化物は、例えば、本発明のブロック共重合体水素化物の製造方法により得られる。

【0017】

50

(ブロック共重合体水素化物)

本発明のブロック共重合体水素化物は、芳香族ビニル化合物に由来する芳香族ビニル単量体単位を主成分とする少なくとも2つの重合体ブロック〔A〕と、鎖状共役ジエン化合物に由来する鎖状共役ジエン単量体単位を主成分とする少なくとも1つの重合体ブロック〔B〕とからなるブロック共重合体〔C〕を水素化したブロック共重合体水素化物〔D〕であって、前記ブロック共重合体水素化物〔D〕を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線が、少なくとも2つのブロック共重合体水素化物由来ピークを有し、前記少なくとも2つのブロック共重合体水素化物由来ピークのうち、最も溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第1ピークとし、2番目に溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第2ピークとしたときに、前記第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）に対する前記第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）の比（前記第1ピークトップ感度（mV）／前記第2ピークトップ感度（mV））が所定範囲内であり、前記第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が所定値以上である、ことを特徴とする。

そして、本発明のブロック共重合体水素化物は、ブロック共重合体水素化物を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線が、最も溶出時間の早いピークトップを示す所定のブロック共重合体水素化物由来ピーク（第1ピーク）と、2番目に溶出時間の早いピークトップを示す所定のブロック共重合体水素化物由来ピーク（第2ピーク）とを有するため、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性が高い成形体を成形可能である。

【0018】

<ブロック共重合体>

ブロック共重合体は、本発明のブロック共重合体水素化物の前駆体である。

ブロック共重合体は、芳香族ビニル単量体単位を主成分とする重合体ブロック〔A〕と、鎖状共役ジエン単量体単位を主成分とする重合体ブロック〔B〕とを含有するブロック共重合体であり、テーパーブロック共重合体をも含む概念である。

なお、テーパーブロック共重合体は、ブロック共重合体部分のみならずランダム共重合部分を含むブロック共重合体、または、ブロック共重合体部分の組成比が連続的に変化するブロック共重合体を意味する。なお、テーパーブロック共重合体は、ブロック共重合体Aとブロック共重合体Bとの結合部分にA、B組成のランダム共重合部分を含むブロック共重合体であってもよく、ブロック共重合体Aとブロック共重合体Bとの結合部分にA、B組成が連続的に組成変化するブロック共重合体であってもよい。

以下、ブロック共重合体の組成および構造について詳述するが、この記載に限定されるものではない。

【0019】

ここで、ブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）は、15000以上であることが好ましく、20000以上であることがより好ましく、25000以上であることが更に好ましく、150000以下であることが好ましく、120000以下であることがより好ましく、100000以下であることが更に好ましい。ブロック共重合体の重合平均分子量が15000以上で、150000以下であれば、押出成形にてフィルム成形をすることができる。

また、ブロック共重合体の分子量分布（Mw／Mn）は、30以下であることが好ましく、15以下であることが好ましく、10以下であることが更に好ましい。分子量分布が30以下であれば、樹脂強度を改善することができる。

なお、本発明において、重合体の「重量平均分子量」および「分子量分布」は、本明細書の実施例に記載の方法を用いて測定することができる。

【0020】

<<芳香族ビニル単量体単位>>

芳香族ビニル単量体単位を形成しうる芳香族ビニル単量体としては、スチレンおよびその誘導体が挙げられ、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-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、および4-フェニルスチレンなどが挙げられる。これらの中でも、吸湿性を低減すべく、極性基を含有しないもの、具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレン、および4-フェニルスチレンが好ましく、工業的な入手の容易さからスチレンが特に好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

10

【0021】

<<鎖状共役ジエン単量体単位>>

鎖状共役ジエン単量体単位を形成しうる鎖状共役ジエン単量体としては、特に限定されないが、吸湿性を低減すべく、極性基を含有しないものが好ましく、具体的には、1,3-ブタジエン、イソプレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが好ましく挙げられる。これらの中でも、工業的な入手の容易さから1,3-ブタジエン、イソプレンが特に好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

20

【0022】

<<重合体ブロック[A]>>

重合体ブロック[A]中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合は、重合体ブロック[A]中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは100質量%である。重合体ブロック[A]中の芳香族ビニル単量体単位の含有割合が80質量%以上であれば、ブロック共重合体水素化物中の重合体ブロック[A]由来のマイクロ相分離ドメインを維持することができ、引張強度および芳香族単量体ブロックの耐熱性を維持することができる。

【0023】

なお、重合体ブロック[A]は、芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を含んでもよく、そのようなその他の単量体単位は、鎖状共役ジエン単量体単位であってもよい。また、その他の単量体単位を形成しうる単量体としては、吸湿性を低減すべく、極性基を含有しないものが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテンなどの鎖状オレフィン；ビニルシクロヘキサンなどの環状オレフィンが挙げられる。

30

なお、ブロック共重合体が重合体ブロック[A]を複数有する場合は、複数の重合体ブロック[A]の単量体組成は同一であってもよく、異なってもよい。

【0024】

<<重合体ブロック[B]>>

重合体ブロック[B]中の鎖状共役ジエン単量体単位の含有割合は、重合体ブロック[B]中の全繰返し単位を100質量%とした場合に、好ましくは60質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、特に好ましくは100質量%である。重合体ブロック[B]中の鎖状共役ジエン単量体単位の含有割合が60質量%以上であれば、ブロック共重合体中の重合体ブロック[B]由来のガラス転移温度(T_g)を得ることができ、低温衝撃強度を維持することができる。

40

【0025】

なお、重合体ブロック[B]は、鎖状共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を含んでもよく、そのようなその他の単量体単位は、芳香族ビニル単量体単位であってもよい

50

し、その他の単量体単位は「重合体ブロック [A]」の項で上述した鎖状オレフィン、環状オレフィンから形成されてもよい。

なお、ブロック共重合体が重合体ブロック [B] を複数有する場合は、複数の重合体ブロック [B] の単量体組成は同一であってもよく、異なってもよい。

【0026】

ブロック共重合体は、少なくとも2つの重合体ブロック [A] と、少なくとも1つの重合体ブロック [B] とを含有する高分子である。

ここで、ブロック共重合体中の重合体ブロック [A] の数は、物性制御の観点から、通常5つ以下、好ましくは4つ以下、より好ましくは3つ以下であり、更に好ましくは2つである。

また、ブロック共重合体中の重合体ブロック [B] の数は、物性制御の観点から、通常4つ以下、好ましくは3つ以下、より好ましくは2つ以下、また、更に好ましくは1つである。

【0027】

—wA : wB—

ブロック共重合体 [C] 中の全芳香族ビニル単量体単位がブロック共重合体全体に占める質量分率をwAとし、ブロック共重合体中の全鎖状共役ジエン単量体単位がブロック共重合体全体に占める質量分率をwBとしたときに、wAとwBとの比 (wA : wB) は、好ましくは70 : 30 ~ 90 : 10、より好ましくは、72 : 28 ~ 88 : 12、更に好ましくは、80 : 20 ~ 85 : 15である。

wAが多過ぎる場合は、得られる成形体の環状オレフィン開環重合体水素化物 (COP) からなる成形体に対する密着性が低下するおそれがある。一方、wAが少な過ぎる場合は、得られる成形体の耐熱性が低下するおそれがある。

なお、「wAとwBとの比 (wA : wB)」については、ブロック共重合体を製造する過程において、ブロック共重合体の重合に用いた芳香族ビニル単量体、鎖状共役ジエン単量体およびその他のビニル系化合物の部数と、ガスクロマトグラフィー (GC) を使用して測定されたブロック共重合体の各ブロックの重合終了段階での用いたモノマーの重合体への重合転化率により、各単量体単位の質量分率を算出することができる。

【0028】

—ブロック構造—

ブロック共重合体のブロックの形態は、鎖状型ブロックでもラジアル型ブロックでもよいが、鎖状型ブロックであるものが、機械的強度に優れ好ましい。また、ブロック共重合体は、機械強度向上の観点から、重合体ブロック [B] の両端に重合体ブロック [A] が結合した構造 (すなわち、A-B-Aの順に並んだ構造) を少なくとも1箇所有することが好ましい。

そしてブロック共重合体の特に好ましい形態としては、物性制御および機械強度向上の観点から、重合体ブロック [B] の両端に重合体ブロック [A] が結合してなるトリブロック共重合体 (A-B-A)、および、重合体ブロック [A] の両端に重合体ブロック [B] が結合し、更に、該2つの重合体ブロック [B] の他端にそれぞれ重合体ブロック [A] が結合してなるペンタブロック共重合体 (A-B-A-B-A) が挙げられ、トリブロック共重合体 (A-B-A) が最も好ましい。

【0029】

ブロック共重合体 [C] は、対称性の異なる複数のトリブロック共重合体を含むことが好ましい。

本願において、トリブロック共重合体 [Aa] - [B] - [Ab] の対称性とは、ブロック [Aa] の質量Aaとブロック [Ab] の質量Ab (但し $Aa \geq Ab$) の比 Aa/Ab に関する特性であり、 Aa/Ab が小さく1に近いトリブロック共重合体を、対称性が高いトリブロック共重合体といい、 Aa/Ab が大きいトリブロック共重合体を、対称性が低いトリブロック共重合体という。

【0030】

好ましい例として、ブロック共重合体〔C〕が、対称性が低いトリブロック共重合体〔CX〕及び対称性が高いトリブロック共重合体〔CY〕を含む例を、以下に説明する。

この例において、トリブロック共重合体〔CX〕は、重合体ブロック〔A〕としてのブロック〔AaX〕及び〔AbX〕、並びに重合体ブロック〔B〕としてのブロック〔BX〕を含むトリブロック共重合体〔AaX〕－〔BX〕－〔AbX〕である。トリブロック共重合体〔CY〕は、重合体ブロック〔A〕としてのブロック〔AaY〕及び〔AbY〕、並びに重合体ブロック〔B〕としてのブロック〔BY〕を含むトリブロック共重合体〔AaY〕－〔BY〕－〔AbY〕である。

【0031】

トリブロック共重合体〔CX〕におけるブロック〔AaX〕及び〔AbX〕の質量比 AaX/AbX は、好ましくは3以上、より好ましくは4以上、特に好ましくは5以上であり、好ましくは11以下、より好ましくは10以下、特に好ましくは9以下である。トリブロック共重合体〔CY〕におけるブロック〔AaY〕及び〔AbY〕の質量比 AaY/AbY は、1以上であり、好ましくは3未満、より好ましくは2以下であり、特に好ましくは1.5以下である。このような、異なる対称性を有するトリブロック共重合体〔CX〕及び〔CY〕を含むことにより、耐熱性及び強靱性を兼ね備える等の非対称トリブロック共重合体の利点を享受しながら、環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性が高い成形体とすることができる。

10

【0032】

さらに物性向上の観点から、ブロック共重合体〔C〕の第1ピークが示す重合体の主成分は対称性が高いトリブロック共重合体であり、第2ピークが示す重合体の主成分は対称性が低いトリブロック共重合体であることが好ましい。

20

【0033】

＜ブロック共重合体の水素化＞

上述したブロック共重合体中の不飽和結合（例えば、主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素－炭素不飽和結合などを含む）を水素化することで、ブロック共重合体水素化物を得ることができる。

【0034】

－分子量－

ここで、ブロック共重合体水素化物の重量平均分子量（ M_w ）は、10000以上であることが好ましく、15000以上であることがより好ましく、20000以上であることが更に好ましく、150000以下であることが好ましく、120000以下であることがより好ましく、100000以下であることが更に好ましい。ブロック共重合体水素化物の重合平均分子量が10000以上で150000以下であれば、押出成形にてフィルム成形をすることができる。

30

また、ブロック共重合体水素化物の分子量分布（ M_w/M_n ）は、30以下であることが好ましく、15以下であることが好ましく、10以下であることが更に好ましい。分子量分布が30以下であれば、樹脂強度を改善することができる。

【0035】

－水素化率－

そして、水素化による得られるブロック共重合体水素化物の水素化率は、95モル%以上であることが好ましく、97モル%以上であることが好ましく、99モル%以上であることがより好ましい。水素化率が95モル%以上であれば、耐候性を改良することができる。

40

【0036】

ブロック共重合体水素化物の、鎖状共役ジエン化合物に由来する炭素－炭素不飽和結合の水素化率、並びに、芳香族ビニル化合物に由来する炭素－炭素不飽和結合の水素化率は、例えば、ブロック共重合体およびブロック共重合体水素化物の ^1H-NMR を測定することにより、求めることができる。

【0037】

50

ブロック共重合体中の不飽和結合の水素化方法や反応形態等は特に限定されず、公知の方法に従って行えばよい。

ブロック共重合体の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合を選択的に水素化する方法としては、例えば、特開 2 0 1 5－7 8 0 9 0 号公報等に記載された公知の水素化方法が挙げられる。

また、ブロック共重合体の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合、並びに、芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素－炭素不飽和結合を水素化する方法としては、例えば、国際公開第 2 0 1 1／0 9 6 3 8 9 号、国際公開第 2 0 1 2／0 4 3 7 0 8 号等に記載された方法が挙げられる。

【0038】

水素化反応終了後においては、水素化触媒、或いは、水素化触媒および重合触媒を反応溶液から除去した後、得られた溶液から溶剤を除去してブロック共重合体水素化物を回収することができる。

【0039】

－ブロック共重合体水素化物－

ブロック共重合体水素化物は、ブロック共重合体の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合のみを選択的に水素化した高分子であってもよいし、ブロック共重合体の芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素－炭素不飽和結合のみを選択的に水素化した高分子であってもよいし、ブロック共重合体の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合並びに芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素－炭素不飽和結合を水素化した高分子であってもよいし、これらの混合物であってもよい。

【0040】

ブロック共重合体の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合のみを選択的に水素化する場合、主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合の水素化率は、通常 9 5 % 以上、好ましくは 9 7 % 以上、より好ましくは 9 9 % 以上であり、芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素－炭素不飽和結合の水素化率は、通常 1 0 % 以下、好ましくは 5 % 以下、より好ましくは 3 % 以下である。

なおここで、「主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合を水素化すること」は、「ブロック共重合体における鎖状共役ジエン化合物に由来の二重結合を水素化すること」を意味し、「芳香環の炭素－炭素不飽和結合を水素化すること」は、「ブロック共重合体における芳香環に由来の二重結合を水素化すること」を意味する。

【0041】

ブロック共重合体の鎖状共役ジエン化合物に由来する主鎖および側鎖の炭素－炭素不飽和結合、並びに、芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素－炭素不飽和結合を水素化する場合、水素化率は、全炭素－炭素不飽和結合の 9 5 % 以上、好ましくは 9 7 % 以上、より好ましくは 9 9 % 以上である。

【0042】

＜ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線＞

ブロック共重合体水素化物を含有する試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した溶出曲線におけるブロック共重合体水素化物由来ピークの数、少なくとも 2 つである限り、特に制限はないが、4 つ以下であることが好ましく、3 つ以下であることがより好ましく、2 つであることが特に好ましい。

ここで、溶出曲線は、ブロック共重合体水素化物由来ピークを検出可能なものであればよく、ブロック共重合体水素化物のみを GPC 測定することにより得られた溶出曲線だけでなく、ブロック共重合体水素化物を含む組成物より得られた溶出曲線（例えば、老化防止剤とブロック共重合体水素化物とを含む組成物）であってもよい。

なお、本明細書において、「ピーク」とは「ベースラインに対して突出した部分」を意味し、「ピークトップ」とは「示差屈折計（RI）の検出感度（mV）が一番高い頂点」を意味する。

10

20

30

40

50

ここで、少なくとも2つのブロック共重合体水素化物由来ピークのうち、最も溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第1ピークとし、2番目に溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピークを第2ピークとする。例えば、図1では、Aが第1ピークであり、Bが第2ピークであり、溶出時間約16分で検出されるCがブロック共重合体水素化物を製造するときに使われた溶媒（例えば、シクロヘキサン）に由来するピークであり、16.5分以降のマイナス側に検出される2つのピークはGPC測定で用いた溶媒としてのテトラヒドロフラン（THF）に由来するピークである。Dは老化防止剤に由来するピークである。

また、図1において、EはGPCで測定された標準ポリスチレンの分子量のプロット（キャリブレーションカーブ）であり、図1に示すように、このキャリブレーションカーブとGPCで測定されたブロック共重合体水素化物の溶出時間から、「第1ピークの感度が最も高い溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）」および「第2ピークの感度が最も高い溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）」を算出する。

なお、図1の溶出曲線では、Dの老化防止剤由来のピークは、本発明のブロック共重合体水素化物によるものではない。

【0043】

<<第1ピーク>>

第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）は、特に制限はないが、15000以上であることが好ましく、20000以上であることがより好ましく、25000以上であることが更に好ましく、150000以下であることが好ましく、120000以下であることがより好ましく、100000以下であることが更に好ましい。第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が、15000以上であれば、樹脂の衝撃強度を確保することができ、150000以下であれば、フィルムを押し出し成型することができる。

【0044】

<<第2ピーク>>

第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）は、5000以上である限り、特に制限はないが、10000以上であることが好ましく、15000以上であることがより好ましく、20000以上であることが更に好ましく、80000以下であることが好ましく、70000以下であることがより好ましく、60000以下であることが更に好ましい。第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が、5000以上であると樹脂強度を改良することができ、80000以下であれば、耐熱性を改良することができる。

【0045】

第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）に対する第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）の比（第1ピークトップ感度（mV）／第2ピークトップ感度（mV））は、1.5以上9.0以下である限り、特に制限はないが、2.0以上であることが好ましく、2.5以上であることがより好ましく、3.0以上であることが更に好ましく、8.0以下であることが好ましく、6.0以下であることがより好ましい。第2ピークトップ感度（mV）に対する第1ピークトップ感度（mV）の比が、1.5以上であれば、得られる成形体の耐熱性をより改良することができ、9.0以下であれば、得られる成形体の環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性をより改良することができる。

【0046】

第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）に対する第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）の比（第1ピーク分子量／第2ピーク分子量）は、特に制限はないが、1.5以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、4.0以上であることが更に好ま

10

20

30

40

50

しく、30.0以下であることが好ましく、20.0以下であることがより好ましく、10.0以下であることが更に好ましい。第2ピーク分子量に対する第1ピーク分子量の比が、1.5以上であり、かつ、30.0以下であれば、フィルム成膜強度および環状オレフィン開環重合体水素化物(COP)からなる成形体に対する接着性向上を両立することができる。

【0047】

なお、水素化反応(水添反応)に供するブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)と、水素化温度(水添温度)と、水素化反応時間(水添反応時間)と、水素化反応(水添反応)における水素供給停止時間とを適宜調整することにより、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した溶出曲線において所定の第1ピークと所定の第2ピークとを有するブロック共重合体水素化物が得られる。

10

【0048】

以下、「水素化反応(水添反応)に供するブロック共重合体を含む試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した溶出曲線における第1ピークおよび第2ピーク」について説明するが、上述の図1を用いて説明した「ブロック共重合体水素化物を含む試料のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した溶出曲線における第1ピークおよび第2ピーク」と同様である。

【0049】

第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)は、特に制限はないが、10000以上であることが好ましく、15000以上であることがより好ましく、20000以上であることが更に好ましく、150000以下であることが好ましく、120000以下であることがより好ましく、100000以下であることが更に好ましい。第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が、10000以上であれば、樹脂の衝撃強度を確保することができ、150000以下であれば、フィルムを押し出し成型することができる。

20

【0050】

第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)は、特に制限はないが、5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、15000以上であることが更に好ましく、80000以下であることが好ましく、70000以下であることがより好ましく、60000以下であることが更に好ましい。第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が、5000以上であり、かつ、80000以下であれば、耐熱性を改良することができる。

30

【0051】

(ブロック共重合体水素化物の製造方法)

本発明のブロック共重合体水素化物の製造方法は、ブロック共重合体水素化物を製造する製造方法であり、共重合工程と、水素化工程とを含み、必要に応じて、シラン変性工程等のその他の工程を含む。

【0052】

<共重合工程>

40

共重合工程は、有機リチウム化合物を含む開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体と鎖状共役ジエン単量体とを共重合させる工程である。

共重合の方法は、有機リチウム化合物を含む開始剤を用いた共重合であり、且つ、開始剤を複数回に分けて添加する、または、共重合の際に停止剤を添加する限り、特に限定されず、芳香族ビニル単量体と鎖状共役ジエン単量体を含む単量体組成物を、既知の方法で重合することにより、ブロック共重合体[C]を調製することができる。

【0053】

ー有機リチウム化合物ー

有機リチウム化合物は、通常、アニオン重合に用いられるものであり、特に制限はなく、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、

50

n-プロピルリチウム、i s o-プロピルリチウム、ベンジルリチウム等のモノ有機リチウム化合物；1，4-ジリチオブタン、1，5-ジリチオペンタン、1，6-ジリチオヘキサン、1，10-ジリチオデカン、1，1-ジリチオジフェニレン、ジリチオポリブタジエン、ジリチオポリイソブレン、1，4-ジリチオベンゼン、1，2-ジリチオ-1，2-ジフェニルエタン、1，4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1，3，5-トリリチオベンゼン、1，3，5-トリリチオ-2，4，6-トリエチルベンゼン等の多官能性有機リチウム化合物；などが挙げられる。これらの中でも、n-ブチルリチウム、s e c-ブチルリチウム等のモノ有機リチウム化合物が好ましい。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

【0054】

ー開始剤または停止剤を複数回に分けて添加ー

「開始剤または停止剤を複数回に分けて添加」とは、2回以上に分けて開始剤または停止剤を添加することを意味する。反応制御性の観点から、開始剤または停止剤は2回以上に分けて添加することが好ましく、物性向上の観点から、分子鎖の短い左右対称なブロック共重合体と、分子鎖の長い非対称なブロック共重合体とが生成するように、芳香族ビニル単量体単位を主成分とする重合体ブロック[A]の重合途中で開始剤または停止剤を添加することが好ましい。例えば、トリブロック共重合体[A a]ー[B]ー[A b]の場合、[A a]の重合途中で開始剤を添加し、対称性が低いブロック共重合体[A a X]ー[B X]ー[A b X]および対称性が高いブロック共重合体[A a Y]ー[B Y]ー[A b Y]が生成するようなタイミングで、開始剤を添加することが好ましい。さらに、反応制御性の観点から、2回目の開始剤または停止剤の添加の前後で、芳香族ビニル単量体を分けて添加することが好ましく、開始剤の添加前の芳香族ビニル単量体の仕込み量と、開始剤の添加後の芳香族ビニル単量体の仕込み量とが同量になるように、開始剤の添加前後の芳香族ビニル単量体の仕込み量を調節することが好ましい。ペンタブロックの場合も同様に、分子鎖の短い左右対称なブロック共重合体と、分子鎖の長い非対称なブロック共重合体とが生成するように、開始剤を添加することが好ましい。

【0055】

ー共重合の際に停止剤を添加ー

「共重合の際に停止剤を添加」とは、共重合の途中で完全に反応が停止しない量の停止剤を添加することを意味する。物性向上の観点から、分子鎖の短い左右対称なブロック共重合体と、分子鎖の長い非対称なブロック共重合体とが生成するように、芳香族ビニル単量体単位を主成分とする重合体ブロック[A]の重合途中で停止剤を添加することが好ましい。例えば、トリブロック共重合体[A a]ー[B]ー[A b]の場合、[A b]の重合途中で停止剤を添加し、対称性が低いブロック共重合体[A a X]ー[B X]ー[A b X]および対称性が高いブロック共重合体[A a Y]ー[B Y]ー[A b Y]が生成するようなタイミングで、反応が完全に停止しない量の停止剤を添加することが好ましい。さらに、反応制御性の観点から、完全に反応が停止しない量の停止剤の添加の前後で、芳香族ビニル単量体を分けて添加することが好ましく、停止剤の添加前の芳香族ビニル単量体の仕込み量と、停止剤の添加後の芳香族ビニル単量体の仕込み量とが同量となるように、停止剤の添加前後の芳香族ビニル単量体の仕込み量を調節することが好ましい。ペンタブロックの場合も同様に、分子鎖の短い左右対称なブロック共重合体と、分子鎖の長い非対称なブロック共重合体とが生成するように、反応が完全に停止しない量の停止剤を添加することが好ましい。

【0056】

ーー停止剤ーー

停止剤としては、特に制限はなく、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、水、塩酸、クエン酸、などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、メタノールが好ましい。

【0057】

＜水素化工程＞

水素化工程は、共重合工程により得られたブロック共重合体を水素化する工程である。

ブロック共重合体中の不飽和結合を水素化する方法（水素化方法）としては、特に限定されず、既知の方法を採用することができるが、水素化率を高くしつつ、重合体鎖切断反応を抑制しうる水素化方法が好ましい。このような水素化方法としては、例えば、国際公開第2011/096389号、国際公開第2012/043708号などに記載された方法を挙げることができる。

【0058】

上述した本発明のブロック共重合体水素化物を少なくとも含み、必要に応じて、リン系酸化防止剤、フェノール系老化防止剤、その他の成分等の添加物をさらに含むブロック共重合体水素化物含有組成物を用いてフィルム等の成形体が形成される。

10

【0059】

ーリン系酸化防止剤ー

リン系酸化防止剤は、特に制限はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェノル）ホスファイト、トリス（2，4－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスファイト、10－（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）－9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10ホスファフェナントレン－10－オキサイド等のモノホスファイト系化合物、4，4’－ブチリデン－ビス（3－メチル－6－tert－ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイト）4，4’－イソプロピリデン－ビス（フェニル）ジアルキル（C12～C15）ホスファイト）等のジホスファイト系化合物；6－〔3－（3－tert－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロポキシ〕－2，4，8，10－テトラキス－tert－ブチルジベンゾ〔d，f〕〔1．3．2〕ジオキサフォスフェピン、6－〔3－（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロポキシ〕－2，4，8，10－テトラキス－tert－ブチルジベンゾ〔d，f〕〔1．3．2〕ジオキサフォスフェピン等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

20

【0060】

ーフェノール系老化防止剤ー

フェノール系老化防止剤は、特に制限はなく、例えば、ペンタエリスリチル－テトラキス〔3－（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2，2－チオジエチレンビス〔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〕、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、3，9－ビス〔2－〔3－（3－tert－ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕－1，1－ジメチルエチル〕－2，4，8，10－テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカン、1，3，5－トリメチル－2，4，6－トリス（3，5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジル）ベンゼン等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

30

【0061】

ーその他の成分ー

その他の成分は、特に制限はなく、用途により例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロック共重合体水素化物以外の重合体、ペレットのブロックキング防止剤、赤外線、遮蔽、吸収剤、金属石鹸、着色剤、酸無水物などが挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

40

【0062】

ブロック共重合体水素化物含有組成物における、ブロック共重合体水素化物100質量部に対するリン系酸化防止剤およびフェノール系老化防止剤の合計含有量は、特に制限はなく、0．001以上であることが好ましく、0．003質量部以上であることがより好ましく、0．005質量部以上であることが特に好ましく、1．0質量部以下であること

50

が好ましく、0.8質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以下であることが特に好ましい。ブロック共重合体水素化物100質量部に対するリン系酸化防止剤およびフェノール系老化防止剤の合計含有量が、0.001質量部以上であれば、酸化を防止することができ、1.0質量部以下であれば、樹脂表面へのブリードを抑制することができる。

【0063】

本願記載のブロック共重合体水素化物は、光学フィルムおよび合わせガラス、光学部品等に用いることが可能である。

【実施例】

【0064】

以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」および「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

また、複数種類の単量体を共重合して製造される重合体において、ある単量体を重合して形成される構造単位の前記重合体における割合（wA：wB）は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。

実施例および比較例において、ブロック共重合体の重量平均分子量および分子量分布並びにGPC溶出曲線分析、ブロック共重合体水素化物の水素化率、ブロック共重合体水素化物の重量平均分子量およびGPC溶出曲線分析（第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV））、得られたペレットを用いて作製したフィルムの密着性評価、得られたペレットを用いて作製したフィルムの耐熱性評価は、下記の方法で評価した。

【0065】

＜ブロック共重合体の重量平均分子量および分子量分布並びにGPC溶出曲線分析＞

テトラヒドロフランを溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による標準ポリスチレン換算値として、40℃において、0.6cc/分の速度で測定した。測定装置としては、東ソー社製HLC8320GPCを用い、カラムはTSKgel SuperH G5000HLLX、G4000HLLX、G2000HLLX3本を直列につなぎ、ポリマー量4mg/1ccの濃度に調整し測定した。

【0066】

＜ブロック共重合体水素化物の水素化率＞

ブロック共重合体水素化物の水素化率（モル%）は、¹H-NMR測定（測定溶媒：CDCl₃）を実施し、ブロック共重合体中に存在した全不飽和結合のうち消失した不飽和結合の割合を算出することで導出した。

【0067】

＜ブロック共重合体水素化物の重量平均分子量およびGPC溶出曲線分析＞

テトラヒドロフランを溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による標準ポリスチレン換算値として、40℃において、0.6cc/分の速度で測定した。測定装置としては、東ソー社製HLC8320GPCを用い、カラムはTSKgel SuperH G5000HLLX、G4000HLLX、G2000HLLX3本を直列につなぎ、ポリマー量4mg/1ccの濃度に調整し測定した。

【0068】

＜密着性評価＞

得られたペレットを20cm×20cmの形状のフィルムとし、環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）を含む樹脂からなる試験用フィルム（ガラス転移温度120℃、厚み100μm、日本ゼオン社製、延伸処理を施していないもの）との相関密着性を評価

10

20

30

40

50

した。これら2種のフィルムを重ねて、加圧せずに190℃ホットプレートで30秒加熱した後、手で2種のフィルムを剥離し、その強度を下記評価基準の4段階で官能評価した。なお、ペレットは下記の方法により得た。

<<評価基準>>

◎：剥がれない

○：剥がせるが強い抵抗がある

△：剥がせるが弱い抵抗がある

×：抵抗なく簡単に剥がれる

<<ペレットの作製（濾過、濃縮、ペレット化）>>

水素化反応終了後、珪藻土（「ラヂオライト（登録商標）#500」）を濾過床として、加圧濾過器（石川島播磨重工業社製；「フンダフィルター」）を使用し、圧力0.25 MPaで加圧濾過して、無色透明の水素化反応溶液を得た。

この水素化反応溶液に、重合体水素化物100部当たり、酸化防止剤として、ペンタエリスリトールテトラキス〔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〕（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、製品名「イルガノックス（登録商標）1010」）0.5部を加えた後、フィルター（キューノーフィルター社製；「ゼータプラス（登録商標）30H」、孔径0.5 μm～1 μm）、及び金属ファイバー製フィルター（ニチダイ社製、孔径0.4 μm）を用いて異物を濾別除去した。

次いで、上記で得られた濾液を、円筒型濃縮乾燥機（日立製作所製）に入れ、温度270℃、圧力1 kPa以下の条件で、溶媒であるシクロヘキサン及びその他の揮発成分を除去し、濃縮機に直結したダイから熔融状態でストランド状に押出し、水冷後、ペレタイザー（長田製作所製；「OSP-2」）でカッティングしてペレットを得た。

【0069】

<耐熱性評価>

得られたペレットを5 mm×20 mmの形状のフィルムとし、TMA（熱機械的分析）測定により各樹脂の耐熱性を評価した。TMA/SS7100（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用いて、試料の長手方向に50 mNの張力を加えた状態で、温度を変化させ、線膨張が3%変化した時の温度（℃）を、3%寸法変化温度として耐熱性の指標として、下記評価基準に基づいて耐熱性評価を行った。なお、ペレットは密着性評価と同様の方法により得た。

<<評価基準>>

◎：130℃以上

○：115℃以上130℃未満

△：100℃以上115℃未満

×：100℃未満

【0070】

（製造例1）

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン13.0部、n-ブチルエーテル0.58部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム（15% n-ヘキサン溶液）0.62部を加えて重合を開始し、60分間重合反応させた。次に、脱水イソブレン30.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン13.0部を10分間かけて一定速度で添加した。更に10分間反応させた後、メタノール0.015部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン93.1部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が81600であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が30450であり、分子量分布（Mw/Mn）が1.61であり、重量平均分子量（Mw）は65400であ

った。第1ピーク分子量/第2ピーク分子量が2.68であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が186mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が49mVであり、第1ピークトップ感度(mV)/第2ピークトップ感度(mV)が3.83であり、S-I-S(スチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、80:20であった。

【0071】

(製造例2)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン94.0部、n-ブチルエーテル0.47部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.45部を加えて重合を開始し、60分間重合反応させた。そこへ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.17部を添加した後、脱水スチレン13.0部を10分間かけて一定速度で添加し、更に10分間反応させた。次に、脱水イソプレン30.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン13.0部を加え、20分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が101200であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が37800であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.63であり、重量平均分子量(Mw)は85000であった。第1ピーク分子量/第2ピーク分子量が2.68であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が175mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が41mVであり、第1ピークトップ感度(mV)/第2ピークトップ感度(mV)が4.27であり、S-I-S(スチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、80:20であった。

【0072】

(製造例3)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン333部、脱水スチレン98.4部、n-ブチルエーテル0.40部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.54部を加えて重合を開始し、60分間重合反応させた。次に、脱水イソプレン15.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン12.6部を加え、30分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止し、別の容器に重合溶液を回収した。

同様にして、十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン60部、脱水スチレン6.0部、n-ブチルエーテル0.15部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.20部を加えて重合を開始し、60分間重合反応させた。次に、脱水イソプレン12.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン6.0部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。得られた重合溶液を、事前に回収した重合溶液と混合し、15分間振とう攪拌した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が102500であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が49000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.48であり、重量平均分子量(Mw)は88000で

あった。第1ピーク分子量／第2ピーク分子量が2.09であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が187mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が38mVであり、第1ピークトップ感度(mV)／第2ピークトップ感度(mV)が4.87であり、S-I-S(スチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、82:18であった。

【0073】

(製造例4)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン13.9部、n-ブチルエーテル0.58部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.77部を加えて重合を開始し、30分間重合反応させた。次に、脱水イソプレン30.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン13.9部を10分間かけて一定速度で添加した。更に10分間反応させた後、メタノール0.020部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン92.1部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が81000であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が31000であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.89であり、重量平均分子量(Mw)は62900であった。第1ピーク分子量／第2ピーク分子量が2.61であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が156mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が61mVであり、第1ピークトップ感度(mV)／第2ピークトップ感度(mV)が2.54であり、S-I-S(スチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、80:20であった。

【0074】

(製造例5)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン5.9部、n-ブチルエーテル0.39部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.78部を加えて重合を開始し、20分間重合反応させた。次に、脱水イソプレン45.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン5.9部を10分間かけて一定速度で添加した。更に10分間反応させた後、メタノール0.015部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン93.3部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が80500であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が30400であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.66であり、重量平均分子量(Mw)は66500であった。第1ピーク分子量／第2ピーク分子量が2.64であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が175mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が46mVであり、第1ピークトップ感度(mV)／第2ピークトップ感度(mV)が3.83であり、S-I-S(スチレンブロック-イソプレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体の

w A : w B は、70 : 30 であった。

【0075】

(製造例6)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン1.4部、n-ブチルエーテル0.83部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)1.09部を加えて重合を開始し、10分間重合反応させた。次に、脱水イソブレン30.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン1.4部を10分間かけて一定速度で添加した。更に10分間反応させた後、メタノール0.021部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン117.1部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が57500であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が12600であり、分子量分布(Mw/Mn)が2.09であり、重量平均分子量(Mw)は47800であった。第1ピーク分子量/第2ピーク分子量が4.56であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が170mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が46mVであり、第1ピークトップ感度(mV)/第2ピークトップ感度(mV)が3.73であり、S-I-S(スチレンブロック-イソブレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のw A : w B は、80 : 20 であった。

【0076】

(製造例7)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン13.2部、n-ブチルエーテル0.61部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.80部を加えて重合を開始し、30分間重合反応させた。次に、脱水イソブレン30.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン13.2部を10分間かけて一定速度で添加した。更に10分間反応させた後、メタノール0.010部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン93.6部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第1ピーク分子量)が78200であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量(第2ピーク分子量)が29400であり、分子量分布(Mw/Mn)が1.46であり、重量平均分子量(Mw)は69900であった。第1ピーク分子量/第2ピーク分子量が2.66であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第1ピークトップ感度)(mV)が203mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(第2ピークトップ感度)(mV)が31mVであり、第1ピークトップ感度(mV)/第2ピークトップ感度(mV)が6.48であり、S-I-S(スチレンブロック-イソブレンブロック-スチレンブロック)のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のw A : w B は、80 : 20 であった。

【0077】

(製造例8)

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン12.3部、n-ブチルエーテル1.09部を入れ、60℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(15% n-ヘキサン溶液)0.72部を加えて重合を開始し、60分間

重合反応させた。次に、脱水イソブレン 15.0 部を加え、そのまま 40 分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 12.3 部を 10 分間かけて一定速度で添加した。更に 10 分間反応させた後、メタノール 0.022 部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 110.4 部を加え、60 分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ 100%であった。ここでメタノール 0.2 部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 87400 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 23100 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 2.46 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 62100 であ
10
った。第 1 ピーク分子量／第 2 ピーク分子量が 3.78 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 148 mV であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 76 mV であり、第 1 ピークトップ感度（mV）／第 2 ピークトップ感度（mV）が 1.95 であり、S-I-S（スチレンブロック-イソブレンブロック-スチレンブロック）のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体の $w_A:w_B$ は、90:10 であった。

【0078】

（製造例 9）

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン 395 部、脱水スチレン 17.3 部、*n*-ブチルエーテル 0.73 部を入れ、60℃で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム（15% *n*-ヘキサン溶液）1.20 部を加えて重合を開始し、60 分間重合反応させた。次に、脱水イソブレン 37.5 部を加え、そのまま 40 分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 17.3 部を 10 分間かけて一定速度で添加した。更に 10 分間反応させた後、メタノール 0.009 部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 77.9 部を加え、60 分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ 100%であった。ここでメタノール 0.2 部を添加し反応を停止した。
20

得られたブロック共重合体の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 59800 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 26200 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.30 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 54700 であ
30
った。第 1 ピーク分子量／第 2 ピーク分子量が 2.28 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 168 mV であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 17 mV であり、第 1 ピークトップ感度（mV）／第 2 ピークトップ感度（mV）が 9.78 であり、S-I-S（スチレンブロック-イソブレンブロック-スチレンブロック）のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体の $w_A:w_B$ は、75:25 であった。

【0079】

（製造例 10）

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン 395 部、脱水スチレン 4.3 部、*n*-ブチルエーテル 0.43 部を入れ、60℃で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム（15% *n*-ヘキサン溶液）0.57 部を加えて重合を開始し、10 分間重合反応させた後、メタノール 0.014 部を添加した。次に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 55.7 部を 60 分間かけて一定速度で添加した。更に 10 分間反応させた後、脱水イソブレン 30.0 部を加え、そのまま 40 分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 60 部を加え、60 分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ 100%であった。ここでメタノール 0.2 部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく

10

20

30

40

50

標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が110400であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が3100であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が10.68であり、重量平均分子量（ M_w ）は78900であった。第1ピーク分子量／第2ピーク分子量が35.61であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）が170 mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）が60 mVであり、第1ピークトップ感度（mV）／第2ピークトップ感度（mV）が2.85であり、S-I-S（スチレンブロック-イソプレنبロック-スチレンブロック）のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、80:20であった。

10

【0080】

（製造例11）

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン37.5部、*n*-ブチルエーテル0.65部を入れ、60℃で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム（15%*n*-ヘキサン溶液）0.87部を加えて重合を開始し、60分間重合反応させた。次に、脱水イソプレン75部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン37.5部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第2ピークは存在しなかった。第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が72000であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.21であった。重量平均分子量（ M_w ）は69000であった。第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）が232 mVであり、S-I-S（スチレンブロック-イソプレنبロック-スチレンブロック）のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、50:50であった。

20

【0081】

（製造例12）

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン395部、脱水スチレン18.1部、*n*-ブチルエーテル0.54部を入れ、60℃で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム（15%*n*-ヘキサン溶液）0.72部を加えて重合を開始し、30分間重合反応させた。次に、脱水イソプレン15.0部を加え、そのまま40分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン18.1部を20分間かけて一定速度で添加した。更に10分間反応させた後、メタノール0.004部添加した。ここに更に、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン98.9部を加え、60分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ100%であった。ここでメタノール0.2部を添加し反応を停止した。

30

得られたブロック共重合体のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が86200であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が29400であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.30であり、重量平均分子量（ M_w ）は79400であった。第1ピーク分子量／第2ピーク分子量が2.93であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）が226 mVであり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）が15 mVであり、第1ピークトップ感度（mV）／第2ピークトップ感度（mV）が15.38であり、S-I-S（スチレンブロック-イソプレنبロック-スチレンブロック）のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体のwA:wBは、90:10であった。

40

【0082】

（製造例13）

50

十分に窒素置換された攪拌装置を備えた反応器に脱水シクロヘキサン 395 部、脱水スチレン 22.5 部、*n*-ブチルエーテル 0.57 部を入れ、60℃で攪拌しながら、*n*-ブチルリチウム（15% *n*-ヘキサン溶液）0.75 部を加えて重合を開始し、30 分間重合反応させた。次に、脱水イソブレン 30 部を加え、そのまま 40 分間攪拌を続けた。その後、60℃で攪拌しながら、脱水スチレン 97.5 部を加え、60 分間反応させた。この時点での重合添加率はほぼ 100%であった。ここでメタノール 0.2 部を添加し反応を停止した。

得られたブロック共重合体の GPC 溶出曲線において、第 2 ピークは存在しなかった。第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 82800 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.20 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 79000 であった。第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 244 mV であり、S-I-S（スチレンブロック-イソブレンブロック-スチレンブロック）のトリブロック共重合体であった。また、トリブロック共重合体の $w_A:w_B$ は、80:20 であった。

【0083】

（実施例 1）

上記製造例 1 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、水素化触媒としてのシリカアルミナ担持型ニッケル触媒（製品名：T-8400RL、クラリアント触媒（株）社製、ニッケル含有量 33%）1.5 部、および、脱水シクロヘキサン 100 部を添加して混合した。常温状態にて反応内部を水素ガスにて置換しゲージ圧力で 2 MPa 加圧した状態で 170℃まで昇温した。耐圧反応容器の内部温度が 170℃となったところで、水素圧を 4.5 MPa まで加圧し 12 時間水素化反応を行った（水素化率：99.9%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 71000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 29000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.99 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 53100 であった。第 1 ピーク分子量/第 2 ピーク分子量が 2.45 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 196 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 58 であり、第 1 ピークトップ感度（mV）/第 2 ピークトップ感度（mV）が 3.35 であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0084】

（実施例 2）

上記製造例 2 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして水素化反応を行った（水素化率：99.8%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 88000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 36000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 2.21 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 62200 であった。第 1 ピーク分子量/第 2 ピーク分子量が 2.44 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 183 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 49 であり、第 1 ピークトップ感度（mV）/第 2 ピークトップ感度（mV）が 3.76 であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0085】

（実施例 3）

上記製造例 3 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.8%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 88000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 47000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.79 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 68200 であった。第 1 ピーク分子量／第 2 ピーク分子量が 1.87 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 196 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 46 であり、第 1 ピークトップ感度（mV）／第 2 ピークトップ感度（mV）が 4.26 であった。

10

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0086】

（実施例 4）

上記製造例 4 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.9%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 71000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 30000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 2.26 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 50300 であった。第 1 ピーク分子量／第 2 ピーク分子量が 2.37 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 164 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 74 であり、第 1 ピークトップ感度（mV）／第 2 ピークトップ感度（mV）が 2.23 であった。

20

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0087】

（実施例 5）

上記製造例 5 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.9%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 70000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 29000 であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が 1.92 であり、重量平均分子量（ M_w ）は 52100 であった。第 1 ピーク分子量／第 2 ピーク分子量が 2.41 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 1 ピークトップ感度）（mV）が 183 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第 2 ピークトップ感度）（mV）が 55 であり、第 1 ピークトップ感度（mV）／第 2 ピークトップ感度（mV）が 3.35 であった。

30

40

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0088】

（実施例 6）

上記製造例 6 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.9%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 1 ピーク分子量）が 66000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第 2 ピーク分子量）が 12000 であり、分子量分布

50

(M_w/M_n) が 2.83 であり、重量平均分子量 (M_w) は 47100 であった。第 1 ピーク分子量/第 2 ピーク分子量が 5.50 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 1 ピークトップ感度) (mV) が 178 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 2 ピークトップ感度) (mV) が 55 であり、第 1 ピークトップ感度 (mV) / 第 2 ピークトップ感度 (mV) が 3.27 であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0089】

(実施例 7)

上記製造例 7 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った (水素化率: 99.9%)。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 1 ピーク分子量) が 68000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 2 ピーク分子量) が 28000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.73 であり、重量平均分子量 (M_w) は 53400 であった。第 1 ピーク分子量/第 2 ピーク分子量が 2.43 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 1 ピークトップ感度) (mV) が 213 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 2 ピークトップ感度) (mV) が 38 であり、第 1 ピークトップ感度 (mV) / 第 2 ピークトップ感度 (mV) が 5.67 であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0090】

(実施例 8)

上記製造例 8 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った (水素化率: 99.7%)。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 1 ピーク分子量) が 76000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 2 ピーク分子量) が 22000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) が 2.92 であり、重量平均分子量 (M_w) は 48600 であった。第 1 ピーク分子量/第 2 ピーク分子量が 3.45 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 1 ピークトップ感度) (mV) が 156 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 2 ピークトップ感度) (mV) が 91 であり、第 1 ピークトップ感度 (mV) / 第 2 ピークトップ感度 (mV) が 1.70 であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0091】

(実施例 9)

上記製造例 9 に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例 1 と同様にして、水素化反応を行った (水素化率: 99.7%)。水素化反応後のブロック共重合体水素化物の GPC 溶出曲線において、第 1 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 1 ピーク分子量) が 52000 であり、第 2 ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量 (第 2 ピーク分子量) が 25000 であり、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.57 であり、重量平均分子量 (M_w) は 43000 であった。第 1 ピーク分子量/第 2 ピーク分子量が 2.08 であり、第 1 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 1 ピークトップ感度) (mV) が 177 であり、第 2 ピークのピークトップが示す示差屈折計 (RI) の検出感度 (第 2 ピークトップ感度) (mV) が 21 であり、第 1 ピークトップ感度 (mV) / 第 2 ピークトップ感度 (mV) が 8

． 56であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表1に示す。

【0092】

(比較例1)

上記製造例10に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例1と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.9%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が96000であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が3000であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が13.33であり、重量平均分子量（ M_w ）は58500であった。第1ピーク分子量/第2ピーク分子量が32.00であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）が179であり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）が72であり、第1ピークトップ感度（mV）/第2ピークトップ感度（mV）が2.50であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表2に示す。

【0093】

(比較例2)

上記製造例11に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例1と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：100.0%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物のGPC溶出曲線において、ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（ピークトップ感度）（mV）が243であるピークが1つだけ見られた。ここで、ピーク溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量が68000であり、水素化反応後のブロック共重合体水素化物の分子量分布（ M_w/M_n ）が1.39であり、重量平均分子量（ M_w ）は61000であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表2に示す。

【0094】

(比較例3)

上記製造例12に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例1と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.9%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物のGPC溶出曲線において、第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第1ピーク分子量）が75000であり、第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量（第2ピーク分子量）が28000であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.55であり、重量平均分子量（ M_w ）は62200であった。第1ピーク分子量/第2ピーク分子量が2.68であり、第1ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第1ピークトップ感度）（mV）が237であり、第2ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（第2ピークトップ感度）（mV）が18であり、第1ピークトップ感度（mV）/第2ピークトップ感度（mV）が13.46であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表2に示す。

【0095】

(比較例4)

上記製造例13に記載の重合体溶液を攪拌装置を備えた耐圧反応容器に移送し、実施例1と同様にして、水素化反応を行った（水素化率：99.6%）。水素化反応後のブロック共重合体水素化物のGPC溶出曲線において、ピークのピークトップが示す示差屈折計（RI）の検出感度（ピークトップ感度）（mV）が256であるピークが1つだけ見ら

れた。ここで、ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量が72000であり、水素化反応後のブロック共重合体水素化物の分子量分布(Mw/Mn)が1.43であり、重量平均分子量(Mw)は64000であった。

さらに、得られたブロック共重合体水素化物について、耐熱性評価および密着性評価を行った。結果を表2に示す。

【0096】

なお、以下に示す表1中、

「第1ピーク分子量」は第1ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量を示し、

「第2ピーク分子量」は第2ピークの溶出時間に基づく標準ポリスチレン換算分子量を示し、

「第1ピークトップ感度(mV)」は第1ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(mV)を示し、

「第2ピークトップ感度(mV)」は第2ピークのピークトップが示す示差屈折計(RI)の検出感度(mV)を示す。

【0097】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
共重合体 水素化物	ポリマー製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	wA:wB	80:20	80:20	82:18	80:20	70:30	80:20	80:20	90:10	75:25
	第1ピーク分子量	71000	88000	88000	71000	70000	66000	68000	76000	52000
	第2ピーク分子量	29000	36000	47000	30000	29000	12000	28000	22000	25000
	第1ピーク分子量/ 第2ピーク分子量	2.45	2.44	1.87	2.37	2.41	5.50	2.43	3.45	2.08
	第1ピークトップ感度(mV)	196	183	196	164	183	178	213	156	177
	第2ピークトップ感度(mV)	58	49	46	74	55	55	38	91	21
	第1ピークトップ感度(mV)/ 第2ピークトップ感度(mV)	3.35	3.76	4.26	2.23	3.35	3.27	5.67	1.70	8.56
	水素化率(%)	99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9	99.7	99.7
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○
	耐熱性	◎	◎	◎	○	△	△	◎	◎	○

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
共重合体 水素化物	ポリマー製造例	10	11	12	13
	wA:wB	80:20	50:50	90:10	80:20
	第1ピーク分子量	96000	68000	75000	72000
	第2ピーク分子量	3000	—	28000	—
	第1ピーク分子量/第2ピーク分子量	32.00	—	2.68	—
	第1ピークトップ感度(mV)	179	243	237	256
	第2ピークトップ感度(mV)	72	—	18	—
	第1ピークトップ感度(mV)/ 第2ピークトップ感度(mV)	2.50	—	13.46	—
	水素化率(%)	99.9	100.0	99.9	99.6
	密着性	◎	◎	×	×
	耐熱性	×	×	◎	◎

【0098】

表1より、実施例1～9は、最も溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピーク(第1ピーク)と、2番目に溶出時間の早いピークトップを示すブロック共重合体水素化物由来ピーク(第2ピーク)とを有し、第1ピークトップ感度/第2ピークトップ感度が1.5以上9.0以下であり、第2ピーク分子量が5000以上であるブロック共重合体水素化物を用いているので、上記を満たさない比較例1～4と比較して、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物(COP)からなる成形体に

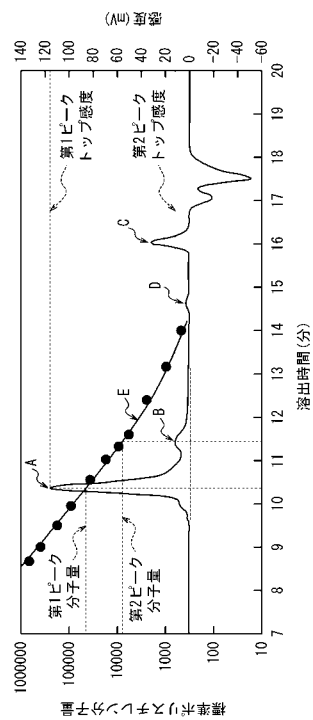
対する密着性が高い成形体を成形可能であることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明によれば、耐熱性が高いと共に環状オレフィン開環重合体水素化物（COP）からなる成形体に対する密着性が高い成形体を成形可能であるブロック共重合体水素化物および該ブロック共重合体水素化物を製造する方法を提供することができる。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 原内 洋輔

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

(72)発明者 辻野 斗馬

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

(72)発明者 摺出寺 浩成

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

Fターム(参考) 4J026 HA06 HA26 HA32 HA39 HB15 HB16 HB26 HB32 HB39 HB45
HB48 HC06 HC26 HC32 HC39 HC49 HE02