

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257818 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 293/00 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021419

(22) 国際出願日: 2024年6月12日(12.06.2024)

(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 2023-097251 2023年6月13日(13.06.2023) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 加藤 大祐 (KATO, Daisuke); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人とこしえ特許事務所 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: SILANE-MODIFIED HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER, POLYMER COMPOSITION, AND CROSSLINKED PRODUCT

(54) 発明の名称: シラン変性水添ブロック共重合体、重合体組成物および架橋物

(57) Abstract: The present invention provides a silane-modified hydrogenated block copolymer which has a silane-containing functional group, and which is obtained by modifying a hydrogenated block copolymer (A) represented by general formula (A) with an unsaturated silane modifier. (A): Ar1^a-HD^a-Ar2^a (In general formula (A), the ratio (Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)) of the weight average molecular weight (Mw(Ar2^a)) of Ar2^a to the weight average molecular weight (Mw(Ar1^a)) of Ar1^a is 3.0 to 20.)

(57) 要約: 下記一般式 (A) で表される水添ブロック共重合体 (A) を不飽和シラン変性剤で変性してなる、シラン含有官能基を有するシラン変性水添ブロック共重合体を提供する。Ar1^a-HD^a-Ar2^a (A) (上記一般式 (A) において、Ar1^aの重量平均分子量 (Mw (Ar1^a)) に対する、Ar2^aの重量平均分子量 (Mw (Ar2^a)) の比 (Mw (Ar2^a)/Mw (Ar1^a)) は3.0~20である。)



WO 2024/257818 A1

明 細 書

発明の名称：

シラン変性水添ブロック共重合体、重合体組成物および架橋物

技術分野

[0001] 本発明は、シラン変性水添ブロック共重合体、重合体組成物および架橋物に関する。

背景技術

[0002] スチレンーイソプレネースチレンブロック共重合体（S I S）やスチレンーブタジエネースチレンブロック共重合体（S B S）などの芳香族ビニルー共役ジエネー芳香族ビニルブロック共重合体は、種々の面において特徴的な性質を有する熱可塑性エラストマーであることから、様々な用途に用いられている。

[0003] たとえば、特許文献1には、分子中に、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック（C）と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック（B）と、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（S）とを有する水素化ブロック共重合体であって、前記重合体ブロック（B）は、重合体ブロック（B1）及び（B2）を含み、前記水素化ブロック共重合体中、前記重合体ブロック（C）の含有量が1～20質量%であり、前記重合体ブロック（B）の含有量が73～97質量%であり、前記重合体ブロック（S）の含有量が1～15質量%であり、前記重合体ブロック（C）の水素化前のビニル結合量が1～25mol%であり、前記重合体ブロック（B1）のビニル結合量が40～60mol%であり、前記重合体ブロック（B2）のビニル結合量が60～100mol%であり、水素化率が80mol%以上である、水素化ブロック共重合体が開示されている。しかしながら、特許文献1の技術で得られる水添ブロック共重合体は、圧縮復元性の向上が求められるものであった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017/188190号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、圧縮復元性に優れるブロック共重合体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、上記目的を達成すべく検討を行ったところ、特定の一般式（A）で表される水添ブロック共重合体（A）由来の骨格を有し、かつ、シラン含有官能基を有するブロック共重合体により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、以下のシラン変性水添ブロック共重合体が提供される。

[0008] [1] 下記一般式（A）で表される水添ブロック共重合体（A）を不飽和シラン変性剤で変性してなる、シラン含有官能基を有するシラン変性水添ブロック共重合体。



（上記一般式（A）において、 Ar1^a および Ar2^a は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 HD^a は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 Ar1^a の重量平均分子量（ $\text{Mw}(\text{Ar1}^a)$ ）に対する、 Ar2^a の重量平均分子量（ $\text{Mw}(\text{Ar2}^a)$ ）の比（ $\text{Mw}(\text{Ar2}^a) / \text{Mw}(\text{Ar1}^a)$ ）は3.0～20である。）

[2] 前記水添ブロック共重合体（A）のオレフィンの水添率が10～100％である[1]に記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

[3] 前記シラン含有官能基を、前記共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a 中に側鎖として有する[1]または[2]に記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

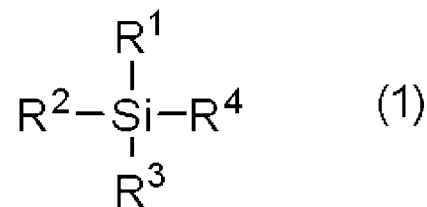
〔４〕 前記水添ブロック共重合体（Ａ）の全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量が２０～９０重量％である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

〔５〕 前記水添ブロック共重合体（Ａ）の重量平均分子量が２０，０００～５００，０００である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

〔６〕 上記一般式（Ａ）において、 $A r 1^a$ の重量平均分子量が１，０００～４０，０００であり、 $A r 2^a$ の重量平均分子量が５，０００～２５０，０００であり、 $H D^a$ の重量平均分子量が１０，０００～３００，０００である〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

〔７〕 前記不飽和シラン変性剤が、下記一般式（１）で表される化合物（１）である〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

〔化１〕



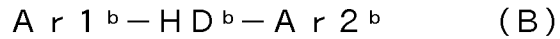
（上記一般式（１）において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数１～６のアルコキシ基であり、 R^4 は、炭素－炭素間不飽和結合を有する炭化水素基である。）

〔８〕 上記一般式（１）において、 $R^1 \sim R^3$ のうち少なくとも１つが、炭素数１～６のアルコキシ基である〔７〕に記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

〔０００９〕 また、本発明によれば、本発明によれば、以下の重合体組成物および架橋物が提供される。

〔９〕 〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体（ $A-Si$ ）と、

下記一般式（B）で表される水添ブロック共重合体（B）を不飽和シラン変性剤で変性してなる、シラン含有官能基を有するシラン変性水添ブロック共重合体（B-Si）と、
を含有する重合体組成物。



（上記一般式（B）において、 $A r 1^b$ および $A r 2^b$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 $H D^b$ は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $A r 1^b$ の重量平均分子量（ $M_w(A r 1^b)$ ）に対する、 $A r 2^b$ の重量平均分子量（ $M_w(A r 2^b)$ ）の比（ $M_w(A r 2^b) / M_w(A r 1^b)$ ）は0.95～1.05である。）

[10] 前記水添ブロック共重合体（A）および前記水添ブロック共重合体（B）を含有する水添ブロック共重合体組成物を、前記不飽和シラン変性剤で変性してなる[9]に記載の重合体組成物。

[11] [1]～[8]のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体または[9]～[10]のいずれかに記載の重合体組成物を架橋させてなる架橋物。

[12] 前記シラン含有官能基に由来の架橋構造を有する[11]に記載の架橋物。

[13] 前記架橋構造が-Si-O-Si-結合を含む[11]または[12]に記載の架橋物。

[14] ISO 1133（G条件、200℃、5kg）に準拠して測定されるメルトフローレートが0.05～100g/10分である[11]～[13]のいずれかに記載の架橋物。

[15] 緩衝材、ウェザーストリップ、衝撃吸収材、ガラス中間膜、シューズソール、または封止材である[11]～[14]のいずれかに記載の架橋物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、圧縮復元性に優れるブロック共重合体を提供することが

できる。

発明を実施するための形態

[0011] <シラン変性水添ブロック共重合体 (A-S i) >

本発明のシラン変性水添ブロック共重合体 (A-S i) は、後述する水添ブロック共重合体 (A) を不飽和シラン変性剤で変性してなるブロック共重合体であって、シラン含有官能基を有するブロック共重合体である。本発明のシラン変性水添ブロック共重合体 (A-S i) は、特定の一般式 (A) で表される水添ブロック共重合体 (A) 由来の骨格を有し、かつ、シラン含有官能基を有することにより、優れた圧縮復元性を発現することができるものである。さらに、本発明のシラン変性水添ブロック共重合体 (A-S i) は、成形性および透明性にも優れるものである。

[0012] (水添ブロック共重合体 (A))

水添ブロック共重合体 (A) は、下記一般式 (A) で表されるブロック共重合体である。



(上記一般式 (A) において、 $A r 1^a$ および $A r 2^a$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 $H D^a$ は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $A r 1^a$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 1^a)$) に対する、 $A r 2^a$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 2^a)$) の比 ($M_w (A r 2^a) / M_w (A r 1^a)$) は 3.0 ~ 20 である。)

[0013] 水添ブロック共重合体 (A) の芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^a$ および $A r 2^a$ は、芳香族ビニル単量体単位により構成される重合体ブロックである。

[0014] 芳香族ビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族ビニル単量体としては、芳香族ビニル化合物であれば、特に限定されない。芳香族ビニル化合物としては、たとえば、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-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、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-メチルスチレン等のアルキル基で置換されたスチレン類；2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン、2-メチル-4,6-ジクロロスチレン、2,4-ジブロモスチレン等のハロゲン原子で置換されたスチレン類；ビニルナフタレン；などが挙げられる。これらのなかでも、スチレンを用いることが好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は、各芳香族ビニル重合体ブロックにおいて、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、各芳香族ビニル重合体ブロックにおいて、同じ芳香族ビニル単量体を用いてもよいし、相異なる芳香族ビニル単量体を用いてもよい。

[0015] 各芳香族ビニル重合体ブロックにおける芳香族ビニル単量体単位の含有量は、芳香族ビニル重合体ブロック全体に対して、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、実質的に100重量%であることが特に好ましい。

[0016] 芳香族ビニル重合体ブロックA_{r1}^aおよびA_{r2}^aは、それぞれ、芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を構成する単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）などの共役ジエン単量体； α , β -不飽和ニトリル単量体；不飽和カルボン酸または酸無水物単量体；不飽和カルボン酸エステル単量体；非共役ジエン単量体；などが挙げられる。各芳香族ビニル重合体ブロックにおける芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位の含有量は、芳香族ビニル重合体ブロック全体に対して、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、実質的に0重量%であることが特に好ましい。

[0017] 水添ブロック共重合体（A）の共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH_D^aは、共役ジエン単量体単位により構成される重合体ブロックであって、かつ、重合体ブロックを構成する共役ジエン単量体単位のうち、少なくとも一部が水素化されてなるものである。

- [0018] 共役ジエン単量体単位を構成するために用いられる共役ジエン単量体としては、共役ジエン化合物であれば特に限定されない。共役ジエン化合物としては、たとえば、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、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、重合反応性の観点から、1, 3-ブタジエンおよび／またはイソプレンを用いることが好ましく、イソプレンを用いることが特に好ましい。これらの共役ジエン単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0019] 共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^aにおける共役ジエン単量体単位（水素化された共役ジエン単量体単位も含む）の含有量は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^a全体に対し、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、実質的に100重量%であることが特に好ましい。
- [0020] 共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^aは、共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を構成する単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体； α , β -不飽和ニトリル単量体；不飽和カルボン酸または酸無水物単量体；不飽和カルボン酸エステル単量体；非共役ジエン単量体；などが挙げられる。共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^aにおける共役ジエン単量体単位（水素化された共役ジエン単量体単位も含む）以外の単量体単位の含有量は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^a全体に対し、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、実質的に0重量%であることが特に好ましい。
- [0021] 水添ブロック共重合体（A）は、A r 1^aの重量平均分子量（M_w（A r 1^a））に対する、A r 2^aの重量平均分子量（M_w（A r 2^a））の比（M_w（A r 2^a）／M_w（A r 1^a））が3.0～20の範囲にあるものである。そのため、水添ブロック共重合体（A）は、比較的小さい重量平均分子量を有

する芳香族ビニル重合体ブロックA r 1^a、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^a、および比較的大きい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックA r 2^aが、この順で連なって構成される非対称な芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の水素化物である。

[0022] 水添ブロック共重合体(A)において、 $M_w(A r 2^a) / M_w(A r 1^a)$ は、3.0~20の範囲である。 $M_w(A r 2^a) / M_w(A r 1^a)$ は、好ましくは4.0~16の範囲、より好ましくは5.0~13の範囲である。 $M_w(A r 2^a) / M_w(A r 1^a)$ を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。なお、本発明において、重合体や重合体ブロックの重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)は、高速液体クロマトグラフィーの測定による、ポリスチレン換算の値として求めるものとする。

[0023] 水添ブロック共重合体(A)のオレフィンの水添率は、好ましくは10~100%であり、より好ましくは50~100%、さらに好ましくは80~100%、特に好ましくは90~100%、最も好ましくは95~100%である。オレフィンの水添率を上記範囲とすることにより、シラン変性水添ブロック共重合体(A-Si)を、圧縮復元性に優れながら、耐圧縮永久ひずみ性にも優れるものとすることができる。ここで、オレフィンの水添率とは、具体的には、水添前の水添ブロック共重合体(A)中に含まれる全非芳香族性炭素-炭素二重結合のうち、水素化されたものの割合(モル%)である。オレフィンの水添率は、溶媒として重クロロホルムを用いる¹H-NMRスペクトル測定により求めることができる。

[0024] 水添ブロック共重合体(A)の全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは20~90重量%であり、より好ましくは30~90重量%であり、さらに好ましくは40~85重量%、特に好ましくは45~85重量%である。芳香族ビニル単量体単位の含有量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。芳香族ビ

ニル単量体単位の含有量は、高速液体クロマトグラフィーの測定における、示差屈折計と紫外検出器との検出強度比に基づいて求めることができる。

- [0025] 水添ブロック共重合体（A）の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは20,000～500,000、より好ましくは25,000～300,000、さらに好ましくは30,000～150,000である。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。
- [0026] 水添ブロック共重合体（A）を構成する、比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックA r 1^aの重量平均分子量（M_w（A r 1^a））は、好ましくは1,000～40,000であり、より好ましくは2,000～15,000、さらに好ましくは3,000～8,000である。M_w（A r 1^a）を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。
- [0027] 水添ブロック共重合体（A）を構成する、比較的大きい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックA r 2^aの重量平均分子量（M_w（A r 2^a））は、好ましくは5,000～250,000であり、より好ましくは10,000～120,000、さらに好ましくは20,000～80,000である。M_w（A r 2^a）を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。
- [0028] 水添ブロック共重合体（A）を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH D^aの重量平均分子量（M_w（H D^a））は、好ましくは10,000～300,000であり、より好ましくは15,000～300,000、さらに好ましくは15,000～150,000、特に好ましくは20,000～80,000である。M_w（H D^a）を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。
- [0029] 水添ブロック共重合体（A）を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体

ブロックHD^aのビニル結合含有量（全共役ジエン単量体単位において、1，2－ビニル結合と3，4－ビニル結合が占める割合）は、好ましくは1～80モル％であり、より好ましくは3～20モル％であり、さらに好ましくは5～12モル％である。ビニル結合含有量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。共役ジエン重合体の水添重合体ブロックのビニル結合含有量は、溶媒として重クロロホルムを用いる¹H-NMRにより求めることができる。

[0030] 水添ブロック共重合体（A）、および水添ブロック共重合体（A）を構成する各重合体ブロックの、重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）との比〔（M_w）／（M_n）〕で表される分子量分布は、特に限定されないが、それぞれ、好ましくは1.1以下であり、より好ましくは1.05以下である。

[0031] （シラン含有官能基）

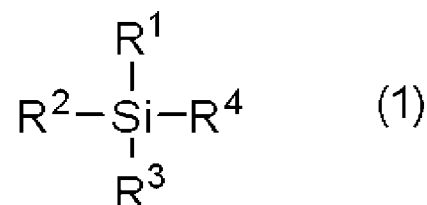
本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、水添ブロック共重合体（A）を不飽和シラン変性剤で変性してなるブロック共重合体である。本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、当該不飽和シラン変性剤由来の変性基として、シラン含有官能基を有する。本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、1種類のシラン含有官能基を有してもよく、2種類以上のシラン含有官能基を有してもよい。

[0032] ここで、水添ブロック共重合体（A）を不飽和シラン変性剤で変性する際には、通常、水添ブロック共重合体（A）の共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^a中の炭素原子と不飽和シラン変性剤が作用して、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^a中に、側鎖として、シラン含有官能基が導入される。この場合、本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、シラン含有官能基を、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^a中に側鎖として有する。

[0033] 本発明で用いる不飽和シラン変性剤は、分子中に炭素－炭素間不飽和結合

を含むシラン化合物であれば特に限定されないが、下記一般式（１）で表される化合物（１）であることが好ましい。

[化2]



（上記一般式（１）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数１～６のアルコキシ基であり、 R^4 は、炭素－炭素間不飽和結合を有する炭化水素基である。）

[0034] 一般式（１）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数１～６のアルコキシ基であれば特に限定されない。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ としてのアルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状であってよく、分岐鎖状であってよく、環状構造を含んでいてもよい。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、同一であってよく、異なってもよい。

[0035] $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ としては、炭素数１～６のアルキル基および炭素数１～６のアルコキシ基が好ましく、炭素数１～６のアルコキシ基がより好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の炭素数としては、それぞれ独立して、０～６であればよいが、０～４が好ましく、０～２がより好ましく、１（メチル基またはメトキシ基）がさらに好ましい。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が上記の構造を有することにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

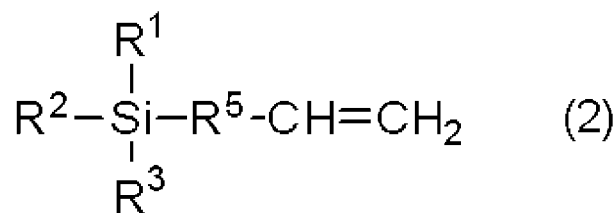
[0036] 一般式（１）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも１つが炭素数１～６のアルコキシ基であることが好ましく、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも２つが炭素数１～６のアルコキシ基であることがより好ましく、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ の全てが炭素数１～６のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

[0037] 一般式（１）において、 R^4 は、炭素－炭素間不飽和結合を有する炭化水素基であれば特に限定されない。 R^4 は、直鎖状であってよく、分岐鎖状であつ

てよく、環状構造を含んでいてもよい。R⁴としては、たとえば、ビニル基、アリル基、1-メチルエテニル基、3-ブテニル基などのビニル基含有炭化水素基；およびプロピニル基などのアルキニル基などが挙げられ、ビニル基含有炭化水素基が好ましい。R⁴の炭素数としては、特に限定されないが、2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2（ビニル基）がさらに好ましい。R⁴が上記の構造を有することにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

[0038] たとえば、R⁴がビニル基含有炭化水素基である場合、化合物（1）は、下記一般式（2）で表される化合物（2）である。

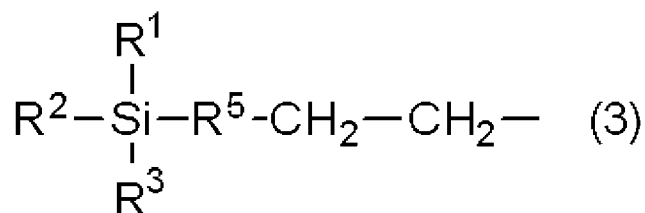
[化3]



[0039] 上記一般式（2）において、R¹～R³は、それぞれ、上記の基であり、R⁵は単結合または2価の炭化水素基である。R⁵としての炭化水素基は、直鎖状であってよく、分岐鎖状であってよく、環状構造を含んでいてもよい。なお、一般式（2）における－R⁵－CH＝CH₂は、一般式（1）における－R⁴に対応する。

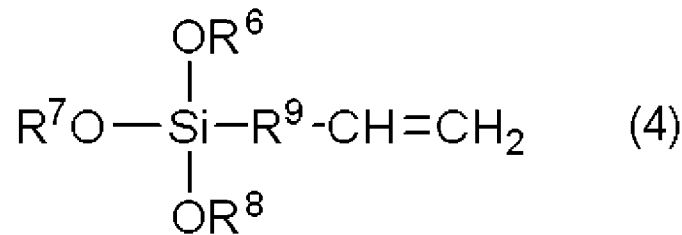
[0040] たとえば、不飽和シラン変性剤として化合物（2）を用いる場合、本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A－Si）は、化合物（2）由来の変性基として、下記一般式（3）で表される基（3）（シラン含有官能基）を有するものとなる。

[化4]



[0041] 不飽和シラン変性剤としては、下記一般式（４）で表される化合物（４）が好ましい。

[化5]



[0042] 一般式（４）において、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立して、炭素数１～６のアルキル基であり、 R^9 は単結合または炭素数１～４のアルキレン基である。なお、一般式（４）における $-\text{OR}^6$ 、 $-\text{OR}^7$ 、および $-\text{OR}^8$ は、それぞれ、一般式（１）～（３）における $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 、および $-\text{R}^3$ に対応し、一般式（４）における R^9 は、一般式（２）～（３）における R^5 に対応する。

[0043] $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ、直鎖状であってよく、分岐鎖状であってよく、環状構造を含んでいてもよい。 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、同一であってよく、異なっているもよい。 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ の炭素数としては、それぞれ独立して、１～６であればよいが、１～４が好ましく、１～２（メチル基、エチル基）がより好ましく、１（メチル基）がさらに好ましい。

[0044] R^9 は、直鎖状であってよく、分岐鎖状であってよく、環状構造を含んでいてもよい。 R^9 の炭素数としては、０～４であればよいが、０～２が好ましく、０～１がより好ましく、０（単結合）がさらに好ましい。

[0045] 本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（Ａ－Ｓｉ）中におけるシラン含有官能基の量は、特に限定されない。本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（Ａ－Ｓｉ）１００ｇあたりのシラン含有官能基の量は、０．０１～１００ミリモルであることが好ましく、０．１～５０ミリモルであることがより好ましく、１～３０ミリモルであることがさらに好ましい。シラン含有官能基の量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

[0046] （シラン変性水添ブロック共重合体（Ａ－Ｓｉ）の製造方法）

本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、水添ブロック共重合体（A）と不飽和シラン変性剤とを反応させる変性工程を備える製造方法により製造することができる。

[0047] 本発明で用いる水添ブロック共重合体（A）は、たとえば、従来のブロック共重合体の製造方法および水素化方法を組み合わせて製造することができる。本発明で用いる水添ブロック共重合体（A）の製造方法としては、下記の（1A）～（5A）の工程を有する製造方法が好ましい。

（1A）：溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

（2A）：上記（1A）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

（3A）：上記（2A）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体（A'）を含有する溶液を得る工程

（4A）：上記（3A）の工程で得られるブロック共重合体（A'）を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体（A）を含有する溶液を得る工程

（5A）：上記（4A）の工程で得られる水添ブロック共重合体（A）を含有する溶液から、水添ブロック共重合体（A）を回収する工程

[0048] <工程（1A）>

上記の製造方法では、まず、工程（1A）において、溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る。

[0049] 重合開始剤としては、芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体とに対し、

アニオン重合活性があることが知られている重合開始剤を使用することができる。重合開始剤としては、たとえば、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、有機ランタノイド系列希土類金属化合物などが挙げられる。

[0050] 有機アルカリ金属化合物としては、分子中に1個以上のリチウム原子を有する有機リチウム化合物が特に好適に用いられる。有機アルカリ金属化合物の具体例としては、エチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ジアルキルアミノリチウム、ジフェニルアミノリチウム、ジトリメチルシリルアミノリチウムなどの有機モノリチウム化合物；メチレンジリチウム、テトラメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、イソプレニルジリチウム、1,4-ジリチオ-エチルシクロヘキサンなどの有機ジリチウム化合物；更には、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの有機トリリチウム化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、有機モノリチウム化合物が特に好適に用いられる。

[0051] 有機アルカリ土類金属化合物としては、たとえば、*n*-ブチルマグネシウムブロミド、*n*-ヘキシルマグネシウムブロミド、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*tert*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*tert*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、エチルバリウムなどが挙げられる。

[0052] また、上記以外に、ネオジム、サマリウム、ガドリニウムを含むランタノイド系列希土類金属化合物／アルキルアルミニウム／アルキルアルミニウムハライド／アルキルアルミニウムハイドライドからなる複合触媒や、チタン、バナジウム、サマリウム、ガドリニウムなどを含むメタロセン型触媒などの、有機溶媒中で均一系となり、リビング重合性を有するものなどを用いることもできる。

[0053] 上記重合開始剤は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。重合開始剤の使用量は、目的とする分子量に応じて決定すればよく、特に限定されないが、重合に使用する全単量体100gあたり、好ましくは0.01～20ミリモルであり、より好ましくは0.05～15ミリモル、さらに好ましくは0.1～10ミリモルである。

[0054] 重合に用いる溶媒は、重合開始剤に対し不活性なものであればよく、特に限定されないが、たとえば、鎖状炭化水素溶媒、環式炭化水素溶媒またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。鎖状炭化水素溶媒としては、たとえば、*n*-ブタン、イソブタン、1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*neo*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの、炭素数4～6の鎖状アルカンおよびアルケンなどが挙げられる。また、環式炭化水素溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素化合物；などが挙げられる。これらの溶媒は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0055] 溶媒の使用量は、特に限定されないが、重合反応後の溶液中における全ブロック共重合体の濃度が、5～60重量%となる量とすることが好ましく、10～55重量%となる量とすることがより好ましく、20～50重量%となる量とすることがさらに好ましい。

[0056] また、水添ブロック共重合体（A）を製造する際には、各重合体ブロックの構造を制御するために、反応系にルイス塩基化合物を添加してもよい。ルイス塩基化合物としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、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ブチルエーテルなどのエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなどの第三級アミン類；カリウム-*t*-アミルオキシド、カリウム-*t*

ーブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド類；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；などが挙げられる。これらのルイス塩基化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0057] 水添ブロック共重合体（A）を製造する際において、ルイス塩基化合物を添加する時期は、特に限定されず、目的とする構造に応じて適宜決定すればよい。たとえば、重合を開始する前に予め添加してもよい。

[0058] 重合反応温度は、好ましくは10～150℃、より好ましくは30～130℃、さらに好ましくは40～90℃であり、重合時間は、好ましくは48時間以内、より好ましくは0.5～10時間である。また、重合圧力は、重合温度において単量体および溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲内とすればよく、特に限定されない。

[0059] 以上のような条件で、溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得ることができる。このようにして、工程（1A）において得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体は、水添ブロック共重合体（A）の比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックA_{r1}^aまたはA_{r2}^aを構成することとなるものである。そのため、工程（1A）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、これらの重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい。

[0060] <工程（2A）>

次に、工程（2A）において、上記工程（1A）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に、共役ジエン単量体を添加し、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る。

[0061] 工程（2A）によれば、上記工程（1A）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に、共役ジエン単量体を添加することにより、活性末端を起点として、共役ジエン重合体鎖が形成され、これにより、

活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得ることができる。

[0062] 工程(2A)において形成される共役ジエン重合体鎖(工程(2A)において得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を構成する、共役ジエンブロック)は、水添ブロック共重合体(A)の共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^aを構成することとなるものである。そのため、工程(2A)における、共役ジエン重合体の量を含む各重合条件は、この重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて、決定すればよい(たとえば、重合条件は、上記工程(1A)において説明した範囲において決定すればよい。))。

[0063] <工程(3A)>

次に、工程(3A)において、上記工程(2A)で得られた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加し、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体(A')を含有する溶液を得る。

[0064] 工程(3A)によれば、上記工程(2A)で得られた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加することにより、活性末端を起点として、芳香族ビニル重合体鎖が形成され、これにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得ることができる。

[0065] 工程(3A)において形成される芳香族ビニル重合体鎖(工程(3A)において得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を構成する、芳香族ビニルブロック)は、水添ブロック共重合体(A)の芳香族ビニル重合体ブロックAr1^a、Ar2^aのうち一方(すなわち、Ar1^aまたはAr2^aのうち、工程(1A)において形成されたブロックとは異なるブロックであり、たとえば、工程(1A)においてAr1^aを形成した場合には、Ar2^aが該当することとなる。)を構成することとなるものである。そのため、工程(3A)における、芳香族ビニル単量体

の量を含む各重合条件は、このような重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい（たとえば、重合条件は、上記工程（1 A）において説明した範囲において決定すればよい。）。

[0066] 上記のようにして得られる、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、重合停止剤を添加することにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端を失活させて、ブロック共重合体（A'）を含有する溶液を得る。なお、工程（3 A）で得られるブロック共重合体（A'）は、水添ブロック共重合体（A）を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0067] 重合停止剤は、活性末端と反応して活性末端を失活させることができ、1つの活性末端と反応した後、別の活性末端と反応しないものであればよく、特に限定されないが、ハロゲン原子を含有しない化合物であることが好ましく、なかでも、活性末端と反応した際に金属アルコキシド、金属アリアルコキシド、または金属水酸化物を生じさせる重合停止剤が特に好ましい。重合停止剤の具体例としては、水；メタノールやエタノールなどの1価アルコール；フェノールやクレゾールなどの1価フェノール類；などが挙げられる。重合停止剤の使用量は、適宜選択することができる。

[0068] <工程（4 A）>

次に、工程（4 A）において、上記工程（3 A）で得られたブロック共重合体（A'）を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体（A）を含有する溶液を得る。

[0069] ブロック共重合体（A'）を含有する溶液について、水素添加反応を行う方法としては、特に限定されないが、たとえば、水素化触媒の存在下において、ブロック共重合体（A'）を含有する溶液を、水素と接触させる方法などが挙げられる。

[0070] 水素化触媒としては、特に限定されないが、たとえば、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持

させた担持型不均一系触媒と、Ni、Co、Fe、Crなどの有機塩またはアセチルアセトン塩と有機Alなどの還元剤とを用いるチーグラ型触媒；Ru、Rhなどの有機金属化合物などの有機錯体触媒；チタノセン化合物に還元剤として有機Li、有機Al、有機Mgなどを用いる均一触媒；などが挙げられる。このなかでも、チーグラ型触媒が好ましい。

[0071] 水素化反応は、たとえば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報等に記載されている方法に従って行うことができる。

[0072] 水素化反応の条件は、目的のオレフィンの水添率に応じて選択すればよいが、水素添加反応温度は、好ましくは0～200℃であり、より好ましくは30～150℃である。また、水素添加反応に使用される水素の圧力は、好ましくは0.1～1.5MPaであり、より好ましくは0.2～1.0MPa、さらに好ましくは0.3～5MPaであり、水素添加反応時間は、好ましくは3分～10時間であり、より好ましくは10分～5時間である。なお、水素添加反応は、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。

[0073] <工程(5A)>

次に、工程(5A)において、上記工程(4A)で得られた水添ブロック共重合体(A)を含有する溶液から、目的とする水添ブロック共重合体(A)を回収する。

[0074] 回収の方法は、常法に従えばよく、特に限定されない。たとえば、必要に応じて、酸化防止剤などの添加剤を添加してから、溶液に直接乾燥法やスチームストリッピングなどの公知の溶媒方法を適用することにより、目的の重合体を回収することができる。

[0075] スチームストリッピングなどによって、水添ブロック共重合体(A)をスラリーとして回収した場合には、押出機型スクイザーなどの任意の脱水機を用いることで脱水を行い、クラム状の水添ブロック共重合体(A)を回収し、さらに得られたクラムをバンドドライヤーやエクспанション押出乾燥機

などの任意の乾燥機を用いて乾燥することが好ましい。また、このようにして得られる水添ブロック共重合体（A）は、常法に従い、ペレット形状などに加工してから使用に供してもよい。

[0076] このようにして得られる、固形状（ペレット状、クラム状など）の水添ブロック共重合体（A）は、たとえば、ホッパードライヤー、熱風循環式棚型乾燥器、棚型真空乾燥器、攪拌型真空乾燥器などの乾燥機を用いて、固形状の水添ブロック共重合体（A）に含まれる水分量を低減させてから使用に供することが好ましい。このときの乾燥条件は、目的の水分量とすることができ、限りにおいて特に限定されず、低減させるべき水分量や乾燥機の種類などに応じて設定すればよいが、通常、乾燥温度 40～90℃、乾燥時間 1～24 時間の範囲で設定される。

[0077] <変性工程>

本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、水添ブロック共重合体（A）と不飽和シラン変性剤とを反応させる変性工程を備える製造方法により製造することができる。好ましくは、本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）は、水添ブロック共重合体（A）と、不飽和シラン変性剤と、過酸化物とを溶融混練することにより製造することができる。

[0078] 不飽和シラン変性剤は、1 種類を単独で使用してもよいし、2 種類以上を混合して使用してもよい。不飽和シラン変性剤の使用量は、特に限定されないが、不飽和シラン変性剤により変性させる重合体成分 100 g あたり、好ましくは 0.1～20 g であり、より好ましくは 0.5～15 g、さらに好ましくは 1～10 g である。

[0079] 過酸化物としては、たとえば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキサン、2,5-ジメチル-*t*-ブチルペルオキシヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン、1,3

ービス（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、*t*-ブチルベンゾエート、1, 1-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどの有機過酸化物が挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0080] 過酸化物の使用量は、特に限定されないが、使用する不飽和シラン変性剤 1 g あたり、好ましくは 0.01～1 g であり、より好ましくは 0.02～0.5 g、さらに好ましくは 0.05～0.2 g である。

[0081] 水添ブロック共重合体（A）と、不飽和シラン変性剤と、過酸化物とを熔融混練する方法としては特に限定されず、たとえば、各成分をロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ラボプラストミル、単軸押出機、2軸押出機等の混練装置で加熱熔融混合する方法を挙げることができる。加熱熔融混合する際の条件は、各成分の過度な分解や予期せぬ反応の進行を抑制することができる条件であることが好ましい。たとえば、混合温度は 180～260℃であることが好ましく、200～240℃であることがより好ましい。また、混合時間は、0.5分～20分であることが好ましく、1分～10分であることがより好ましい。

[0082] <重合体組成物>

本発明は、上記のシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）と、後述するシラン変性水添ブロック共重合体（B-Si）と、を含有する重合体組成物にも関する。

[0083] [シラン変性水添ブロック共重合体（B-Si）]

本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（B-Si）は、後述する水添ブロック共重合体（B）を不飽和シラン変性剤で変性してなるブロック共重合体であって、シラン含有官能基を有するブロック共重合体である。

[0084] （水添ブロック共重合体（B））

水添ブロック共重合体（B）は、下記一般式（B）で表されるブロック共

重合体である。



(上記一般式 (B) において、 $A r 1^b$ および $A r 2^b$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 $H D^b$ は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $A r 1^b$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 1^b)$) に対する、 $A r 2^b$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 2^b)$) の比 ($M_w (A r 2^b) / M_w (A r 1^b)$) は 0.95 ~ 1.05 である。)

[0085] 水添ブロック共重合体 (B) は、共役ジエン重合体ブロック $H D^b$ の両端に、それぞれ、2つの芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^b$ 、 $A r 2^b$ が結合して構成される芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の水素化物である。

[0086] 水添ブロック共重合体 (B) の芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^b$ および $A r 2^b$ は、芳香族ビニル単量体単位により構成される重合体ブロックである。芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^b$ および $A r 2^b$ を構成するために用いられる単量体としては、水添ブロック共重合体 (A) の芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^a$ および $A r 2^a$ を構成するために用いられる単量体として上述した単量体が挙げられる。各単量体の好適な種類および好適な含有量は、水添ブロック共重合体 (A) の芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^a$ および $A r 2^a$ についての好適な種類および好適な含有量と同等である。

[0087] 水添ブロック共重合体 (B) の共役ジエン重合体の水添重合体ブロック $H D^b$ は、共役ジエン単量体単位により構成される重合体ブロックであって、かつ、重合体ブロックを構成する共役ジエン単量体単位のうち、少なくとも一部が水素化されてなるものである。共役ジエン重合体の水添重合体ブロック $H D^b$ を構成するために用いられる単量体としては、水添ブロック共重合体 (A) の共役ジエン重合体の水添重合体ブロック $H D^a$ を構成するために用いられる単量体として上述した単量体が挙げられる。各単量体の好適な種類および好適な含有量は、水添ブロック共重合体 (A) の共役ジエン重合体の水添重合体ブロック $H D^a$ についての好適な種類および好適な含有量と同等である。

。

[0088] 水添ブロック共重合体 (B) は、 $A r 1^b$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 1^b)$) に対する、 $A r 2^b$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 2^b)$) の比 ($M_w (A r 2^b) / M_w (A r 1^b)$) が 0.95 ~ 1.05 の範囲にあるものである。 $M_w (A r 2^b) / M_w (A r 1^b)$ は、好ましくは 0.98 ~ 1.02 の範囲である。 $M_w (A r 2^b) / M_w (A r 1^b)$ を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

[0089] 水添ブロック共重合体 (B) のオレフィンの水添率は、好ましくは 10 ~ 100 % であり、より好ましくは 50 ~ 100 %、さらに好ましくは 80 ~ 100 %、特に好ましくは 90 ~ 100 %、最も好ましくは 95 ~ 100 % である。ここで、オレフィンの水添率とは、具体的には、水添前の水添ブロック共重合体 (B) 中に含まれる全非芳香族性炭素-炭素二重結合のうち、水素化されたものの割合 (モル%) である。オレフィンの水添率は、溶媒として重クロロホルムを用いる 1H -NMR スペクトル測定により求めることができる。

[0090] 水添ブロック共重合体 (B) の全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは 7 ~ 60 重量% であり、より好ましくは 10 ~ 50 重量% であり、さらに好ましくは 15 ~ 40 重量% である。水添ブロック共重合体 (B) の全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量は、高速液体クロマトグラフィの測定における、示差屈折計と紫外検出器との検出強度比に基づいて求めることができる。

[0091] 水添ブロック共重合体 (B) の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは 20,000 ~ 500,000、より好ましくは 25,000 ~ 300,000、さらに好ましくは 30,000 ~ 150,000 である。重量平均分子量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

。

[0092] 水添ブロック共重合体 (B) を構成する、2つの芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^b$ 、 $A r 2^b$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^b)$ 、 $M_w(A r 2^b)$) は、それぞれ、好ましくは1,000~40,000であり、より好ましくは2,000~15,000、さらに好ましくは3,000~8,000である。 $M_w(A r 1^b)$ および $M_w(A r 2^b)$ を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。2つの芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^b$ 、 $A r 2^b$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^b)$ 、 $M_w(A r 2^b)$) は、互いに等しいものであっても、互いに異なるものであってもよいが、実質的に等しいものであることが好ましい。たとえば、 $A r 1^b$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^b)$) に対する、 $A r 2^b$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 2^b)$) の比 ($M_w(A r 2^b) / M_w(A r 1^b)$) が0.95~1.05の範囲にあればよいが、0.97~1.03の範囲にあることが好ましい。

[0093] また、これら2つの芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^b$ 、 $A r 2^b$ のうちの少なくとも1つの重合体ブロックは、その重量平均分子量 ($M_w(A r 1^b)$ 、 $M_w(A r 2^b)$) が、水添ブロック共重合体 (A) を構成する、比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック $A r 1^a$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^a)$) と、等しくてもよく、異なってもよいが、実質的に等しいことがより好ましい。たとえば、 $A r 1^a$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^a)$) に対する、 $A r 1^b$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^b)$) の比 ($M_w(A r 1^b) / M_w(A r 1^a)$) が0.95~1.05の範囲にあるか、あるいは、 $A r 1^a$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 1^a)$) に対する、 $A r 2^b$ の重量平均分子量 ($M_w(A r 2^b)$) の比 ($M_w(A r 2^b) / M_w(A r 1^a)$) が0.95~1.05の範囲にあることが好ましい。

[0094] 水添ブロック共重合体 (B) を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック $H D^b$ の重量平均分子量 ($M_w(H D^b)$) は、好ましくは10,000~300,000であり、より好ましくは15,000~300,000、さらに好ましくは15,000~150,000、特に好ましくは20

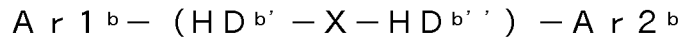
、000～80,000である。また、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^bは、その重量平均分子量(M_w(HD^b))が、水添ブロック共重合体(A)を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^aの重量平均分子量(M_w(HD^a))と、等しくてもよく、異なってもよいが、実質的に等しいことがより好ましい。たとえば、HD^aの重量平均分子量(M_w(HD^a))に対する、HD^bの重量平均分子量(M_w(HD^b))の比(M_w(HD^b)/M_w(HD^a))が0.95～1.05の範囲にあることが好ましい。

[0095] 水添ブロック共重合体(B)を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^bのビニル結合含有量は、好ましくは1～80モル%であり、より好ましくは3～20モル%であり、さらに好ましくは5～12モル%である。共役ジエン重合体の水添重合体ブロックのビニル結合含有量は、溶媒として重クロロホルムを用いる¹H-NMRにより求めることができる。なお、水添ブロック共重合体(B)を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^bのビニル結合含有量は、水添ブロック共重合体(A)を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^aのビニル結合含有量と実質的に等しいことが好ましい。たとえば、水添ブロック共重合体(A)を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^aのビニル結合含有量に対する、水添ブロック共重合体(B)を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^bのビニル結合含有量の比が0.95～1.05の範囲にあることが好ましい。

[0096] 水添ブロック共重合体(B)、および水添ブロック共重合体(B)を構成する各重合体ブロックの、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比[(M_w)/(M_n)]で表される分子量分布は、特に限定されないが、それぞれ、好ましくは1.1以下であり、より好ましくは1.05以下である。

[0097] なお、本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体(B-Si)を製造する際に、たとえば、後述する(1a)～(6a)の工程を有する水添ブ

ロック共重合体（B）の製造方法を採用する場合等、カップリング剤を使用した製造方法を採用する場合には、水添ブロック共重合体（B）を構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^bが、カップリング剤の残基を含有するものであってもよい。具体的には、水添ブロック共重合体（B）が、下記式で表されるような化合物であってもよい。



すなわち、上記式に示すように、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^bが、カップリング剤の残基Xを介して、HD^{b'}、HD^{b''}がカップリングされてなるような態様であってもよい。なお、カップリング剤の残基Xとしては、後述する（1a）～（6a）の工程を有する水添ブロック共重合体（B）の製造方法において例示されている2官能のカップリング剤の残基などが挙げられる。

[0098] （シラン含有官能基）

本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（B-S_i）は、水添ブロック共重合体（B）を不飽和シラン変性剤で変性してなるブロック共重合体である。本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（B-S_i）は、当該不飽和シラン変性剤由来の変性基として、シラン含有官能基を有する。本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（B-S_i）は、1種類のシラン含有官能基を有してもよく、2種類以上のシラン含有官能基を有してもよい。

[0099] ここで、水添ブロック共重合体（B）を不飽和シラン変性剤で変性する際には、通常、水添ブロック共重合体（B）の共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^b中の炭素原子と不飽和シラン変性剤が作用して、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^b中に、側鎖として、シラン含有官能基が導入される。この場合、本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（B-S_i）は、シラン含有官能基を、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^b中に側鎖として有する。

[0100] 本発明で用いる不飽和シラン変性剤は、分子中に炭素－炭素間不飽和結合

を含むシラン化合物であれば特に限定されないが、上述した化合物（１）であることが好ましい。

[0101] 本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（ $B-S_i$ ）中におけるシラン含有官能基の量は、特に限定されない。本発明で用いるシラン変性水添ブロック共重合体（ $B-S_i$ ）１００ｇあたりのシラン含有官能基の量は、１～１００ミリモルであることが好ましく、２～５０ミリモルであることがより好ましく、３～３０ミリモルであることがさらに好ましい。シラン含有官能基の量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

[0102] （他の成分）

本発明の重合体組成物は、本発明の作用効果を損なわない範囲であれば、シラン変性水添ブロック共重合体（ $A-S_i$ ）およびシラン変性水添ブロック共重合体（ $B-S_i$ ）以外の他の重合体成分を含有してもよく、シラン変性水添ブロック共重合体（ $A-S_i$ ）およびシラン変性水添ブロック共重合体（ $B-S_i$ ）のみを重合体成分として含有してもよい。

[0103] 他の重合体成分としては、たとえば、シラン変性水添ブロック共重合体（ $A-S_i$ ）およびシラン変性水添ブロック共重合体（ $B-S_i$ ）以外の芳香族ビニル共役ジエン芳香族ビニルブロック共重合体、芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体、芳香族ビニル単独重合体、共役ジエン単独重合体、芳香族ビニル共役ジエンランダム共重合体、およびこれらの分岐型重合体；ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー；ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリフェニレンエーテルなどの熱可塑性樹脂；などが挙げられる。これらは、１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。これらの重合体成分の添加タイミングも特に限定されず、不飽和シラン変性剤による変性工程の前であってよく、後であってよい。

[0104] 本発明の重合体組成物において、シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）およびシラン変性水添ブロック共重合体（B－S i）以外の重合体成分の含有量は、本発明の重合体組成物中の、シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）およびシラン変性水添ブロック共重合体（B－S i）の合計含有量100質量部に対して、0～20重量部であることが好ましく、0～10重量部であることがより好ましく、0～5重量部であることがさらに好ましく、0～1重量部であることが特に好ましく、実質的に0重量部であることが最も好ましい。

[0105] 本発明の重合体組成物は、さらに、必要に応じて、酸化防止剤、酸化亜鉛、発泡剤、発泡助剤、フィラー、粘着付与樹脂、軟化剤、抗菌剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、滑剤等を含有してもよい。これらの成分の添加タイミングも特に限定されず、不飽和シラン変性剤による変性工程の前であってよく、後であってよい。

[0106] （重合体組成物の製造方法）

本発明の重合体組成物を製造するための方法としては、特に限定されず、たとえば、シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）と、シラン変性水添ブロック共重合体（B－S i）とをそれぞれ別個に製造し、それらを混練や溶液混合等の常法に従って混合することにより、製造することができる。なお、シラン変性水添ブロック共重合体（B－S i）は、従来のブロック共重合体の製法および水素化方法に従って、水添ブロック共重合体（B）を得る工程、および、得られた水添ブロック共重合体（B）と不飽和シラン変性剤とを反応させる変性工程を備える製造方法により製造することができる。変性工程の条件は、水添ブロック共重合体（A）と不飽和シラン変性剤とを反応させる変性工程の条件と同様の条件を採用することができる。

[0107] 一方で、本発明においては、本発明の重合体組成物を高い生産性にて製造することができるという観点より、水添ブロック共重合体（A）と水添ブロック共重合体（B）を含有する水添ブロック共重合体組成物を得る工程、および、得られた水添ブロック共重合体組成物と不飽和シラン変性剤とを反応

させる変性工程を備える製造方法により製造することが好ましい。すなわち、本発明の重合体組成物は、水添ブロック共重合体（A）と水添ブロック共重合体（B）を含有する水添ブロック共重合体組成物を、不飽和シラン変性剤で変性してなるものであることが好ましい。

- [0108] 水添ブロック共重合体組成物に含有される水添ブロック共重合体（A）と水添ブロック共重合体（B）との重量比（A／B）は、特に限定されないが、好ましくは10／90～80／20であり、より好ましくは20／80～60／40、さらに好ましくは25／75～50／50である。重量比（A／B）を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。水添ブロック共重合体（A）と水添ブロック共重合体（B）との重量比（A／B）は、高速液体クロマトグラフィにより得られたチャートの各ブロック共重合体に対応するピークの面積比から求めることができる。
- [0109] 水添ブロック共重合体組成物中の重合体成分全体（重合体成分を構成する全単量体単位）に対して、芳香族ビニル単量体単位が占める割合（以下、「全体の芳香族ビニル単量体単位含有量」ということがある）は、好ましくは20～70重量%であり、より好ましくは25～60重量%、さらに好ましくは30～55重量%である。全体の芳香族ビニル単量体単位含有量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。全体の芳香族ビニル単量体単位含有量は、溶媒として重クロロホルムを用いる¹H-NMRの測定により求めることができる。
- [0110] なお、水添ブロック共重合体組成物を構成する全ての重合体成分が、芳香族ビニル単量体単位および共役ジエン単量体単位のみにより構成されている場合には、Rubber Chem. Technol., 45, 1295（1972）に記載された方法に従って、水添ブロック共重合体組成物中の重合体成分をオゾン分解し、次いで、水素化リチウムアルミニウムにより還元することにより、共役ジエン単量体単位部分（水添された部分も含む）が分

解され、芳香族ビニル単量体単位部分のみを取り出すことができるため、容易に全体の芳香族ビニル単量体単位含有量を測定することができる。同様の方法により、各ブロック共重合体中の芳香族ビニル単量体単位含有量および共役ジエン単量体単位含有量を求めることができる。

[0111] 水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分全体の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは30,000～400,000であり、より好ましくは35,000～150,000、さらに好ましくは40,000～100,000である。重合体成分全体の重量平均分子量を上記範囲とすることにより、圧縮復元性を一層高めることができ、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性も高めることができる。

[0112] また、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分全体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表される分子量分布は、特に限定されないが、好ましくは1～5であり、より好ましくは1.01～3、さらに好ましくは1.02～1.5である。

[0113] 水添ブロック共重合体組成物を製造するための方法としては、特に限定されず、たとえば、従来のブロック共重合体の製法および水素化方法に従って、水添ブロック共重合体 (A) と水添ブロック共重合体 (B) とをそれぞれ別個に製造し、それらを混練や溶液混合等の常法に従って混合することにより、製造することができる。一方で、水添ブロック共重合体組成物を高い生産性にて製造することができるという観点より、以下に説明する製造方法が好適である。

[0114] すなわち、水添ブロック共重合体組成物の製造方法は、下記の (1) ～ (7) の工程を有する製造方法であることが好ましい。

(1) : 溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

(2) : 上記 (1) の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共

重合体を含有する溶液を得る工程

(3) : 上記(2)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(4) : 上記(3)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して1モル当量未満となる量で重合停止剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端の一部を失活させて、ブロック共重合体(B')を含有する溶液を得る工程

(5) : 上記(4)の工程で得られるブロック共重合体(B')を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体(B')およびブロック共重合体(A')を含有する溶液を得る工程

(6) : 上記(5)の工程で得られるブロック共重合体(B')およびブロック共重合体(A')を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体(B)および水添ブロック共重合体(A)を含有する溶液を得る工程

(7) : 上記(6)の工程で得られる水添ブロック共重合体(B)および水添ブロック共重合体(A)を含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[0115] <工程(1)、工程(2)>

工程(1)、工程(2)は、上述した工程(1A)、工程(2A)と同様であり、同様の条件を採用することができる。

[0116] 工程(1)において得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体は、水添ブロック共重合体(A)の比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックA_{r1}^aおよび水添ブロック共重合体(B)の芳香族ビニル

ル重合体ブロック A_{r1}^b 、 A_{r2}^b のいずれか一方（すなわち、 A_{r1}^b または A_{r2}^b ）を構成することとなるものである。そのため、工程（１）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、これらの重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい。

[0117] また、工程（２）において形成される共役ジエン重合体鎖（工程（２）において得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を構成する、共役ジエンブロック）は、水添ブロック共重合体（Ａ）の共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a および水添ブロック共重合体（Ｂ）の共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b を構成することとなるものである。そのため、工程（２）における、共役ジエン重合体の量を含む各重合条件は、これらの重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて、決定すればよい。

[0118] なお、ルイス塩基化合物を用いる場合において、ルイス塩基化合物を添加する時期は、特に限定されず、目的とする各ブロック共重合体の構造に応じて適宜決定すればよい。たとえば、重合を開始する前に予め添加してもよいし、一部の重合体ブロックを重合してから添加してもよい。さらには、重合を開始する前に予め添加するとともに、一部の重合体ブロックを重合した後、さらに追加添加してもよい。

[0119] <工程（３）>

工程（３）は、活性末端を失活させない以外は、上述した工程（３Ａ）と同様であり、同様の条件を採用することができる。

[0120] 工程（３）において形成される芳香族ビニル重合体鎖（工程（３）において得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン芳香族ビニルブロック共重合体を構成する、芳香族ビニルブロック）は、水添ブロック共重合体（Ｂ）の芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^b 、 A_{r2}^b のうち一方（すなわち、 A_{r1}^b または A_{r2}^b のうち、工程（１）において形成されたブロックとは異なるブロックであり、たとえば、工程（１）において A_{r1}^b を形成した場合には、 A_{r2}^b が該当することとなる。）を構成することとなるもの

である。そのため、工程（３）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、このような重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい。

[0121] ＜工程（４）＞

次に、工程（４）において、上記工程（３）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して１モル当量未満となる量で重合停止剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端の一部を失活させて、ブロック共重合体（Ｂ’）を含有する溶液を得る。

[0122] 工程（４）で得られるブロック共重合体（Ｂ’）は、水添ブロック共重合体（Ｂ）を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0123] 重合停止剤としては、上述したものをを用いることができる。重合停止剤の使用量は、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（Ａ）と水添ブロック共重合体（Ｂ）との割合に応じて決定すればよく、重合体の活性末端に対して１モル当量未満となる量であれば特に限定されないが、重合停止剤の使用量は、重合体の活性末端に対し、０．１８～０．９１モル当量となる範囲とすることが好ましく、０．３５～０．８０モル当量となる範囲とすることがより好ましい。

[0124] 以上のようにして、工程（４）によれば、活性末端を有する芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して１モル当量未満となる量で重合停止剤を添加することにより、活性末端を有する芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体のうちの一部の共重合体の活性末端が失活し、その活性末端が失活した共重合体は、水添ブロック共重合体（Ｂ）を構成するための、水添前のブロック共重合体（Ｂ’）となる。そして、重合停止剤と反応しなかった活性末端を有する芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体の残りの一部は、未反応のまま、活性末端を維持した状態にて溶液中に残ることと

なる。

[0125] <工程（５）>

次に、工程（５）において、上記工程（４）で得られたブロック共重合体（Ｂ'）を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体（Ｂ'）およびブロック共重合体（Ａ'）を含有する溶液を得る。

[0126] 工程（５）によれば、上記工程（４）で得られる溶液に芳香族ビニル単量体を添加すると、重合停止剤と反応せずに残っていた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端を有する側の芳香族ビニル重合体鎖から、さらに芳香族ビニル単量体が重合して、芳香族ビニル重合体鎖が延長され、これにより、ブロック共重合体（Ａ'）が得られる。なお、ブロック共重合体（Ａ'）は、芳香族ビニル重合体鎖が延長されることにより得られる芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体であり、水添ブロック共重合体（Ａ）を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0127] 工程（５）において延長される芳香族ビニル重合体鎖は、水添ブロック共重合体（Ａ）の比較的大きな重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック A_{r2^a} を構成することとなる。そのため、工程（５）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、このような芳香族ビニル重合体ブロック A_{r2^a} の目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい（たとえば、重合条件は、上記工程（１Ａ）において説明した範囲において決定すればよい。）。

[0128] <工程（６）、工程（７）>

工程（５）において得られた、ブロック共重合体（Ｂ'）およびブロック共重合体（Ａ'）を含有する溶液を用いて、上記した工程（６）、工程（７）における操作を経て、水添ブロック共重合体組成物を得ることができる。なお、上記した工程（６）、工程（７）は、上述した工程（４Ａ）、工程（５Ａ）と同様であり、同様の条件を採用することができる。

[0129] 上記した水添ブロック共重合体組成物の製造方法によれば、水添ブロック共重合体（A）と水添ブロック共重合体（B）とを同じ反応容器内で連続して得ることができるので、それぞれの水添ブロック共重合体を個別に製造し混合する場合に比して、優れた生産性で目的の水添ブロック共重合体組成物を得ることができる。

[0130] なお、水添ブロック共重合体組成物を製造する際には、上記した好適な製造方法（工程（1）～（7）を備える製造方法）のほかに、下記の（1 a）～（6 a）の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法も好ましく用いられる。

（1 a）：溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

（2 a）：上記（1 a）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

（3 a）：上記（2 a）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が1モル当量未満となる量で、2官能のカップリング剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の一部をカップリングさせて、ブロック共重合体（B'）を含有する溶液を得る工程

（4 a）：上記（3 a）の工程で得られるブロック共重合体（B'）を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体（B'）およびブロック共重合体（A'）を含有する溶液を得る工程

（5 a）：上記（4 a）の工程で得られるブロック共重合体（B'）およびブロック共重合体（A'）を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体（B）および水添ブロック共重合体（A）を含

有する溶液を得る工程

(6 a) : 上記 (5 a) の工程で得られる水添ブロック共重合体 (B) および水添ブロック共重合体 (A) を含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[0131] <工程 (1 a)、工程 (2 a)>

工程 (1 a)、工程 (2 a) は、上述した工程 (1)、工程 (2) と同様であり、同様の条件を採用することができる。

[0132] <工程 (3 a)>

工程 (3 a) においては、上記工程 (2 a) で得られた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が 1 モル当量未満となる量で、2 官能のカップリング剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の一部をカップリングさせて、ブロック共重合体 (B') を含有する溶液を得る。工程 (3 a) で得られるブロック共重合体 (B') は、水添ブロック共重合体 (B) を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0133] 2 官能のカップリング剤としては、活性末端と反応する官能基を 2 つ有するものであればよく、特に限定されないが、たとえば、ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどの 2 官能性ハロゲン化シラン；ジクロロエタン、ジブromoエタン、メチレンクロライド、ジブromoメタンなどの 2 官能性ハロゲン化アルカン；ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの 2 官能性ハロゲン化スズ；が挙げられる。2 官能のカップリング剤の使用量は、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 (A) と水添ブロック共重合体 (B) との割合に応じて決定すればよい。

[0134] 以上のようにして、工程 (3 a) によれば、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して

官能基の総量が1モル当量未満となる量で、2官能のカップリング剤を添加することで、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体のうち、一部の共重合体がカップリングし、水添ブロック共重合体(B)を構成するための、水添前のブロック共重合体(B')となる。そして、2官能のカップリング剤と反応しなかった活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の残りの一部は、未反応のまま、活性末端を維持した状態にて溶液中に残ることとなる。

[0135] <工程(4a)>

次に、工程(4a)においては、上記工程(3a)で得られたブロック共重合体(B')を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体(B')およびブロック共重合体(A')を含有する溶液を得る。

[0136] 工程(4a)によれば、上記工程(3a)で得られる溶液に芳香族ビニル単量体を添加すると、2官能のカップリング剤と反応せずに残っていた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の活性末端から、芳香族ビニル単量体が重合して、芳香族ビニル重合体鎖が形成され、これにより、ブロック共重合体(A')が得られる。なお、ブロック共重合体(A')は、水添ブロック共重合体(A)を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0137] このとき、工程(4a)において、形成される芳香族ビニル重合体鎖は、水添ブロック共重合体(A)の比較的大きい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロックA_{r2}^aを構成することとなる。そのため、工程(4a)における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、このような芳香族ビニル重合体ブロックA_{r2}^aの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい(たとえば、重合条件は、上記工程(1)において説明した範囲において決定すればよい。))。

[0138] <工程(5a)、工程(6a)>

そして、工程(4a)により得られたブロック共重合体(B')およびブ

ロック共重合体（A'）を含有する溶液を用いて、上記した工程（5 a）、工程（6 a）における操作を経て、水添ブロック共重合体組成物を得ることができる。なお、上記した工程（5 a）、工程（6 a）は、上述した工程（6）、工程（7）と同様であり、同様の条件を採用することができる。

[0139] ＜変性工程＞

本発明の重合体組成物は、水添ブロック共重合体組成物と不飽和シラン変性剤とを反応させる変性工程を備える製造方法により製造することができる。好ましくは、本発明の重合体組成物は、水添ブロック共重合体組成物と、不飽和シラン変性剤とを、過酸化物の存在下に混合することにより製造することができる。

[0140] 変性工程の条件は、水添ブロック共重合体（A）と不飽和シラン変性剤とを反応させる変性工程の条件と同様の条件を採用することができる。

[0141] ＜架橋物＞

本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-S i）または本発明の重合体組成物を架橋させることにより、本発明の架橋物を得ることができる。本発明の架橋物は、圧縮復元性に優れるのみならず、成形性、透明性、および耐圧縮永久ひずみ性（特に、高温環境下での耐圧縮永久歪性）にも優れるものである。

[0142] 本発明の架橋物は、シラン変性水添ブロック共重合体（A-S i）（およびシラン変性水添ブロック共重合体（B-S i））中のシラン含有官能基に由来の架橋構造を有することが好ましい。また、シラン含有官能基に由来の架橋構造は、-S i-O-S i-結合を含むことが好ましい。上記の構造により、圧縮復元性および成形性を一層高めることができる。

[0143] 本発明の架橋物のメルトフローレートは、特に限定されないが、好ましくは0.05～100 g/10分であり、より好ましくは0.05～50 g/10分、さらに好ましくは0.1～30 g/10分、特に好ましくは0.3～30 g/10分である。メルトフローレートを上記範囲とすることにより、圧縮復元性、成形性、および耐圧縮永久ひずみ性を一層高めることができ

る。また、極めて優れた耐圧縮永久ひずみ性が要求される場合には、本発明の架橋物のメルトフローレートは、 $0.3 \sim 15 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ であることがさらに好ましい。本発明において、架橋物のメルトフローレートは、ISO 1133（G条件、 200°C 、 5 kg ）に準拠して測定される。本発明の架橋物のメルトフローレートは、たとえば、製造に用いる水添ブロック共重合体（A）または水添ブロック共重合体組成物の種類、不飽和シラン変性剤の種類および変性条件、架橋条件などを調整することにより、調整することができる。

[0144] （架橋物の製造方法）

本発明の架橋物は、好ましくは、シラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）または重合体組成物を、シラン含有官能基を縮合させるための縮合反応触媒に接触させる方法により製造することができる。このような製造方法により、重合体鎖間に、シラン含有官能基に由来の架橋構造を導入することができる。また、シラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）または重合体組成物が、不飽和シラン変性剤としてアルコキシ基を有する不飽和シラン変性剤を用いて得られたものである場合には、そのようなシラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）または重合体組成物を縮合反応触媒に接触させることにより、重合体鎖間に、 $-Si-O-Si-$ 結合を含む架橋構造を導入することができる。

[0145] 縮合反応触媒としては、たとえば、マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物等の多価カルボン酸類；パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート等のリン酸またはリン酸エステル類；プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリシジルメタクリレート、

グリシドール、アリルグリシジルエーテル、 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トリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、油化シェルエポキシ(株)製のカーデュラE、エピコート828、エピコート1001等の、エポキシ化合物とリン酸および(または)酸性モノリン酸エステルとの付加物；チタニウムアセチルアセトナート、イソプロピルトリスチアロイルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート等のチタン系化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫チオグリコレート、ジブチル錫ジアセチルアセトネート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレート、オクチル酸錫などの錫系化合物；アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトネート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系化合物；テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、アルコキシジルコニウムとアセチルアセトンまたはアセト酢酸エステルの反応物等のジルコニウム系化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ性化合物等が挙げられる。また、縮合反応触媒としては、酸性有機化合物と塩基性化合物の混合物または反応物を用いることもできる。

[0146] これらの中でも、多価カルボン酸類、チタン系化合物、および錫系化合物が好ましく、コハク酸、チタニウムアセチルアセトナート、およびジブチル錫ジラウレートがより好ましく、コハク酸およびチタニウムアセチルアセトナートがさらに好ましい。

[0147] 縮合反応触媒の使用量は、特に限定されないが、架橋に供する重合体成分100gあたり、0.1~10gが好ましく、0.2~5gがより好ましい

。

[0148] シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）または重合体組成物を、縮合反応触媒に接触させる方法としては、特に限定されないが、シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）または重合体組成物と縮合反応触媒とを混合する方法が好ましい。

[0149] シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）または重合体組成物と縮合反応触媒とを混合する方法としては特に限定されず、たとえば、各成分をロール、バンバリーミキサー、ニーダー、ラボプラスミル、単軸押出機、2軸押出機等の混練装置で加熱溶融混合する方法、各成分を溶剤に溶解し均一に混合した後、溶剤を加熱などにより除去する方法等を挙げることができる。これらの中でも、混合をより効率的に行う観点から、加熱溶融混合する方法が好ましい。なお、加熱溶融混合する際の条件は、各成分の過度な分解や予期せぬ反応の進行を抑制することができる条件であることが好ましい。たとえば、混合温度は180～260℃であることが好ましく、200～240℃であることがより好ましい。また、混合時間は、0.5分～20分であることが好ましく、1分～10分であることがより好ましい。

[0150] また、シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）または重合体組成物を得るための変性工程と、架橋工程とを、連続的に行うことも好ましい。このような方法により、各成分の過度な分解や予期せぬ反応の進行を抑制しながら、高い生産性にて、架橋物を得ることができる。

[0151] 具体的には、シラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）または重合体組成物の原料となる、水添ブロック共重合体（A）または水添ブロック共重合体組成物を、過酸化物の存在下に、不飽和シラン変性剤と混合し（変性工程）、得られた混合物に縮合反応触媒を添加してさらに混合する（架橋工程）方法が好ましい。この製造方法においては、縮合反応触媒の添加後に、変性反応と架橋反応が同時進行する場合がある。

[0152] 本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A－S i）、重合体組成物、および架橋物は、用途に応じて、所望の形状（たとえば、ペレット状、シー

ト状、ストランド状、チップ状）に成形してもよい。また、本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-S i）、重合体組成物、および架橋物は、用途に応じて、発泡させて発泡体としてもよい。

[0153] ＜用途＞

本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-S i）、重合体組成物、および架橋物は、衣料品、日用品、医療用具、電子機器、電化製品、包装材料、輸送機、建築材料や、これらの部品などの、さまざまな用途に好適に用いることができる。たとえば、これらは、電池用緩衝材などの緩衝材、ウェザーストリップ、強化プラスチック（CFRP等）等の衝撃吸収材、ガラス中間膜、シューズソール、電子機器などの封止材（特に放熱封止材）などに好適に用いることができる。

[0154] また、本発明のシラン変性水添ブロック共重合体（A-S i）、重合体組成物、および架橋物は、接着剤用途にも好適に用いることができ、特に、異種材料を接着するための接着剤用途に好適に用いることができる。たとえば、これらは、ガラス、シリコンウエハ、セラミック、金属、プラスチック、強化用繊維、木材、革、石材、コンクリート、岩、紙、段ボール紙、布帛、ガラス、レンガ、石膏、セメント、タイル、モルタル、アスファルトなどの材料を接着するための接着剤用途に好適に用いることができる。

実施例

[0155] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例および比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

[0156] 〔重合体組成物の重量平均分子量および分子量分布〕

流速0.35 ml/分のテトラヒドロフランをキャリアとする高速液体クロマトグラフィによりポリスチレン換算の分子量に基づくチャートを得て、得られたチャートに基づいて、重合体組成物の重量平均分子量および分子量分布を求めた。装置は、東ソー社製HLC8320、カラムは昭和電工社製

Shodex（登録商標）KF-404HQを3本連結したもの（カラム温度40℃）、検出器は示差屈折計および紫外検出器を用いた。分子量の較正は、ポリマーラボラトリー社製の標準ポリスチレン（500から300万）の12点で実施した。

[0157] [各重合体の重量比]

上記の高速液体クロマトグラフィにより得られたチャートの各重合体に対応するピークの面積比から、各重合体の重量比を求めた。

[0158] [各ブロック共重合体のスチレン重合体ブロックの重量平均分子量]

Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972)に記載された方法に従い、（水添）ブロック共重合体をオゾンと反応させ、水素化リチウムアルミニウムで還元することにより、（水添）ブロック共重合体のイソプレン重合体ブロックを分解した。

具体的には、以下の手順で行なった。すなわち、モレキュラーシーブで処理したジクロロメタン100mlを入れた反応容器に、試料を300mg溶解した。この反応容器を冷却槽に入れ-25℃としてから、反応容器に170ml/minの流量で酸素を流しながら、オゾン発生器により発生させたオゾンを導入した。反応開始から30分経過後、反応容器から流出する気体をヨウ化カリウム水溶液に導入することにより、反応が完了したことを確認した。次いで、窒素置換した別の反応容器に、ジエチルエーテル50mlと水素化リチウムアルミニウム470mgを仕込み、氷水で反応容器を冷却しながら、この反応容器にオゾンと反応させた溶液をゆっくり滴下した。そして、反応容器を水浴に入れ、徐々に昇温して、40℃で30分間還流させた。その後、溶液を攪拌しながら、反応容器に希塩酸を少量ずつ滴下し、水素の発生がほとんど認められなくなるまで滴下を続けた。この反応の後、溶液に生じた固形の生成物をろ別し、固形の生成物は、100mlのジエチルエーテルで10分間抽出した。この抽出液と、ろ別した際のろ液とを合わせ、溶媒を留去することにより、固形の試料を得た。このようにして得られた試料について、上記の重量平均分子量の測定法に従い、重量平均分子量を測定

し、その値をスチレン重合体ブロックの重量平均分子量とした。

[0159] 〔各ブロック共重合体の（水添）イソプレン重合体ブロックの重量平均分子量〕

それぞれ上記のようにして求められた、各重合体の重量平均分子量から、対応するスチレン重合体ブロックの重量平均分子量を引き、その計算値に基づいて、（水添）イソプレン重合体ブロックの重量平均分子量を求めた。

[0160] 〔（水添）イソプレン重合体ブロックのビニル結合含有量〕

溶媒として重クロロホルムを用いた ^1H -NMRの測定に基づき求めた。

[0161] 〔各ブロック共重合体のスチレン単位含有量〕

上記の高速液体クロマトグラフィの測定における、示差屈折計と紫外検出器との検出強度比に基づいて求めた。なお、予め、異なるスチレン単位含有量を有する共重合体を用意し、それらを用いて、検量線を作成した。

[0162] 〔重合体組成物のスチレン単位含有量〕

溶媒として重クロロホルムを用いた ^1H -NMRの測定に基づき、重合体組成物のスチレン単位含有量を求めた。

[0163] 〔重合体組成物のオレフィン水添率（モル％）〕

溶媒として重クロロホルムを用いた ^1H -NMRスペクトル測定により、水添前のブロック共重合体組成物および水添後の水添ブロック共重合体組成物のそれぞれについて、オレフィン量を求め、水添前後のオレフィン量の差に基づいてオレフィン水添率（モル％）を算出した。

^1H -NMRスペクトル測定では、溶媒に重クロロホルムを用い、NMR測定装置としてJMN-AL series AL400（JEOL社製）を用いた。

また、本実施例、比較例においては、水添前のブロック共重合体組成物および水添後の水添ブロック共重合体組成物は、いずれも、オレフィンに由来の単量体の単位として、イソプレン単位のみを含むものであったため、測定に際しては、イソプレンの水添率を求め、これをオレフィン水添率とした。

[0164] 〔水添ブロック共重合体組成物のショアーA硬度〕

ISO 7619に準拠して、水添ブロック共重合体組成物のショアーA硬度を求めた。

[0165] [透明性]

シートを目視で観察し、シートに白濁部分がなく透明である場合を、透明性「良」と判断した。一方、シートに白濁部分がある場合を、透明性「不良」と判断した。

[0166] [メルトフローレート]

ISO 1133 (G条件、200℃、5 kg) に準拠して、メルトフローレートを測定した。

[0167] [圧縮復元性]

シートを直径13 mmの円形状に打ち抜き、円形状のサンプルを得た。万能試験機 (インストロン社製 デュアルコラム卓上型万能試験システム 5969 ロードセル式 50 kN) を用いて、温度23℃、圧縮速度1.0 mm/minの条件で、厚みが40%となるまでサンプルを圧縮した (圧縮率60%)。引き続き、復元速度1.0 mm/minの条件でサンプルを復元した。得られた応力-ひずみヒステリシスループに基づき、圧縮時の50%圧縮応力および復元時の50%圧縮応力を求めた。そして、下記式に従い、圧縮復元性指標を求めた。圧縮復元性指標が1に近いほど、圧縮復元性に優れると判断できる。

圧縮復元性指標 = 圧縮時の50%圧縮応力 / 復元時の50%圧縮応力

[0168] [耐圧縮永久ひずみ性]

シートを直径13 mmの円形状に打ち抜き、得られた円形状のシートを3枚重ねることで、サンプルを作製した。JIS-K6262に準拠して、圧縮率25%、温度23℃、圧縮時間24 hrの圧縮条件にて、サンプルの圧縮永久ひずみを測定した。また、温度を50℃に変更した以外は同様にして、サンプルの高温環境下での圧縮永久ひずみを測定した。なお、加熱には、ギャー式老化試験機 (上島製作所社製 AG-1110) を使用した。

[0169] [ピール強度]

シートをガラス基材上に置いた状態で、ガラスおよびシートを、 160°C 、 0.2MPa で5分間圧縮成形して、ガラス基材とシートとを密着させた。次いで、ASTM F88に従って、ガラス基材からシートを剥離する試験を行い、ガラスへのピール強度（単位： $\text{N}/10\text{mm}$ ）を求めた。

[0170] 〔製造例1〕

(1) 水添前のブロック共重合体組成物の製造

耐圧反応器に、シクロヘキサン 56.6kg 、ジブチルエーテル 387ミリモル 、およびスチレン 1.23kg を添加した。全容を 50°C で攪拌しながら、 n -ブチルリチウム（ 1.6M 溶液） 208ミリモル を添加した。添加終了後、 55°C に昇温して1時間重合反応を行った（重合1段目）。このときのスチレンの重合転化率は 100% であった。

[0171] 引き続き、 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ を保つように温度制御しながら、反応器に、イソプレン 5.00kg を1時間にわたり連続的に添加した。イソプレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行った（重合2段目）。このときのイソプレンの重合転化率は 100% であった。

[0172] 次いで、 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ を保つように温度制御しながら、スチレン 1.23kg を1時間にわたり連続的に添加した。スチレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行うことで、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た（重合3段目）。このときのスチレンの重合転化率は 100% であった。

[0173] 次いで、重合停止剤として、メタノール 145ミリモル を添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体のうちの一部の活性末端を失活させて、水添ブロック共重合体（B）を得るためのブロック共重合体（B'）となるスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た。

[0174] この後、さらに引き続き $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ を保つように温度制御しながら、スチレン 2.53kg を1時間にわたり連続的に添加した。スチレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行い、水添ブロック共重合体（A）を

得るためのブロック共重合体（A'）となる、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た（重合４段階目）。このときのスチレンの重合転化率は１００％であった。

[0175] 最後に、重合停止剤として、メタノール２７１ミリモルを添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体の活性末端を全て失活させて、重合反応を完了させ、これにより、水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。反応に用いた各試剤の量を表１にまとめて示す。

[0176] （２）水添前のブロック共重合体組成物の水素添加反応

上記にて得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液に対し、水素添加反応を行うことにより、水添ブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。水素添加反応は、上記にて得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液に、水素添加触媒として、 $\text{Ni}(\text{AcAc})_2\text{-TIBA}$ 触媒を、水添前のブロック共重合体組成物に対して０．５％の割合で添加し、水素圧力３ＭＰa、反応温度８０℃、反応時間３時間の条件で行った。このようにして得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液の一部を取り出し、上記方法に従い測定を行った。結果を表２に示す。

[0177] （３）水添ブロック共重合体組成物の回収

以上のようにして得られた、水添ブロック共重合体組成物を含む溶液１００部に、酸化防止剤として、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール０．３部を加えて混合し、混合溶液を少量ずつ８５～９５℃に加熱された温水中に滴下して、溶媒を揮発させて析出物を得た。得られた析出物を粉碎し、８５℃で熱風乾燥することにより、クラム状の水添ブロック共重合体組成物を回収した。クラム状の水添ブロック共重合体組成物を、押出機の先端部に水中ホットカット装置を備えた単軸押出機に供給し、平均直径５ｍｍで平均長さが５ｍｍ程度の円筒状のペレットとした。このペレットを、６０℃に加温したホッパードライヤーに投入し、６０℃の乾燥空気を流通させながら１０時間乾燥させ、水添ブロック共重合体（Ａ）および水添ブロック共重合体（

B) を含有する水添ブロック共重合体組成物（ポリマー 1）を得た。上記方法に従い、水添ブロック共重合体組成物のショアー A 硬度を測定した。結果を表 2 に示す。

[0178] [製造例 2]

反応に用いる各試剤の量を、表 1 に記載の量に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体（A）および水添ブロック共重合体（B）を含有する水添ブロック共重合体組成物（ポリマー 2）を得て、同様に測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0179] [製造例 3]

反応に用いる各試剤の量を、表 1 に記載の量に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体（B）（ポリマー 3）を得て、同様に測定を行った。結果を表 2 に示す。なお、製造例 3 においては、重合 3 段目の後に、重合停止剤として、メタノールを表 1 に記載の量添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体の活性末端を全て失活させて、重合反応を完了させ、これにより、水添前のブロック共重合体組成物を含有する溶液を得た。そして、得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液を用いた以外は、製造例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体（B）（ポリマー 3）を得た。

[0180] [表 1]

表 1

	ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー 3
シクロヘキサン(kg)	56.6	56.6	56.6
ジブチルエーテル(ミリモル)	387	484	480
エチレングリコールジブチルエーテル(ミリモル)	–	–	–
n-ブチルリチウム(ミリモル)	208	231.5	257.6
スチレン(kg) [重合 1 段目]	1.23	0.92	1.75
イソプレン(kg) [重合 2 段目]	5.00	6.5	6.5
スチレン(kg) [重合 3 段目]	1.23	0.92	1.75
メタノール(ミリモル) [重合 3 段目の後に添加]	145	162	–
スチレン(kg) [重合 4 段目]	2.53	1.65	–
メタノール(ミリモル) [重合 4 段目の後に添加]	271	301	515

[0181] [表2]

表 2

	ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3
(水添)ブロック共重合体A			
比較的小さいスチレンブロック(Ar1 ^a)重量平均分子量[Mw(Ar1 ^a)]	6200	4200	—
比較的大きいスチレンブロック(Ar2 ^a)重量平均分子量[Mw(Ar2 ^a)]	61000	36000	—
Mw(Ar2 ^a)/Mw(Ar1 ^a)	9.8	8.6	—
(水添)イソプレンブロック重量平均分子量[Mw(HD ^a)]	42000	52000	—
(水添前)イソプレンブロックビニル結合含有量(wt%)	7	8	—
(水添)ブロック重合体Aのスチレン単位含有量(wt%)	72	58	—
(水添)ブロック共重合体B			
(水添)スチレンブロック重量平均分子量[Mw(Ar1 ^b)=Mw(Ar2 ^b)]	6200	4200	7000
(水添)イソプレンブロック重量平均分子量[Mw(HD ^b)]	42000	52000	50000
(水添前)イソプレンブロックビニル結合含有量(wt%)	7	8	8
(水添)ブロック重合体Bのスチレン単位含有量(wt%)	33	22	35
ブロック共重合体組成物(全体)			
重量平均分子量	80000	70000	64000
分子量分布	1.045	1.044	1.014
スチレン単位含有量(wt%)	50	35	35
(水添)ブロック共重合体A/(水添)ブロック共重合体B(重量比)	43/57	36/64	—
オレフィン水添率(mol%)	99	100	100
ショアーA硬度(—)	90	65	91

[0182] [実施例1]

水添ブロック共重合体組成物(ポリマー1)、ビニルトリメトキシシラン、および2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ25B、日油社製、有機過酸化物)を、小型二軸混練機(Xplore MC40)に供給し、220℃で3分間溶融混練した。引き続き、コハク酸(縮合反応触媒)を小型二軸混練機に供給し、220℃でさらに3分間溶融混練した。なお、各成分の供給比率は、表3に示すとおりとした。これにより、水添ブロック共重合体組成物(ポリマー1)中の、水添ブロック共重合体(A)の水添重合体ブロックHD^aおよび水添ブロック共重合体(B)の水添重合体ブロックHD^bに、ビニルトリメトキシシラン由来のシラン含有官能基、および、該シラン含有官能基由来の-Si-O-Si-結合を含む架橋構造が導入された。その結果、シラン変性水添ブロック共重合体(A-Si)とシラン変性水添ブロック共重合体(B-Si)とを含有する

重合体組成物を架橋させてなる架橋物を得た。得られた架橋物を、200℃に設定したプレス機でプレス成型することで、厚み2mmのシートを得た。得られたシートを用いて、上記方法に従い、透明性、メルトフローレート、圧縮復元性、耐圧縮永久ひずみ性、およびピール強度を評価した。結果を表3に示す。

[0183] [実施例2～4]

ブロック共重合体組成物の種類、酸触媒の種類、および各成分の供給量を、表1に記載のとおりに変更した以外は、実施例1と同様にして、架橋物およびシートを得て、同様に評価した。結果を表3に示す。なお、実施例2～4においては、水添ブロック共重合体組成物（ポリマー1または2）中の、水添ブロック共重合体（A）の水添重合体ブロックHD^aおよび水添ブロック共重合体（B）の水添重合体ブロックHD^bに、ビニルトリメトキシシラン由来のシラン含有官能基、および、該シラン含有官能基由来の-Si-O-Si-結合を含む架橋構造が導入された。

[0184] [実施例5～6]

水添ブロック共重合体組成物（ポリマー1）、ビニルトリメトキシシラン、および2,5-ジメチルー2,5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン（パーヘキサ25B、日油社製、有機過酸化物）を、小型二軸混練機に供給し、220℃で3分間溶融混練した。なお、各成分の供給比率は、表3に示すとおりとした。これにより、水添ブロック共重合体組成物（ポリマー1または2）中の、水添ブロック共重合体（A）の水添重合体ブロックHD^a、および、水添ブロック共重合体（B）の水添重合体ブロックHD^bに、ビニルトリメトキシシラン由来のシラン含有官能基が導入された。その結果、シラン変性水添ブロック共重合体（A-Si）とシラン変性水添ブロック共重合体（B-Si）とを含有する重合体組成物を得た。得られた重合体組成物を、200℃に設定したプレス機でプレス成型することで、厚み2mmのシートを得た。得られたシートを用いて、実施例1と同様に評価した。結果を表3に示す。

[0185] 〔比較例 1〕

水添ブロック共重合体組成物（ポリマー 1）に代えて、水添ブロック共重合体（B）（ポリマー 3）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、シラン変性水添ブロック共重合体（B-Si）を架橋させてなる架橋物を得た。得られた架橋物を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてシートを得て、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

[0186] 〔比較例 2〕

水添ブロック共重合体組成物（ポリマー 1）、エチレンプロピレンゴム（商品名「三井 EPT 3092PM」、三井化学社製）、および 2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン（パーヘキサ 25B、日油社製、有機過酸化物）を、小型二軸混練機に供給し、220℃で3分間混練し、架橋体組成物を得た。各成分の供給比率は、表 3 に示すとおりとした。得られた架橋体組成物を、200℃に設定したプレス機でプレス成型することで、厚み 2 mm のシートを得た。得られたシートを用いて、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

[0187] 〔比較例 3〕

オレフィン系熱可塑性エラストマー（架橋エチレンプロピレンターポリマーおよびポリプロピレンを主成分とする熱可塑性エラストマー、商品名「ミラストマー 8030NS」、三井化学社製）を、200℃に設定したプレス機でプレス成型することで、厚み 2 mm のシートを得た。得られたシートを用いて、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

[0188]

[表3]

表 3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
使用した成分									
ポリマー1 (部)	100	100			100			70	
ポリマー2 (部)			100	100		100			
ポリマー3 (部)							100		
EPDM (部)								30	
TPV (部)									100
ビニルトリメトキシシラン (部)	3	5	3	5	3	3	3	0	0
パーヘキサ25B (部)	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0
コハク酸 (部)	0.5	0	0.5	0	0	0	0.5	0	0
チタニウム(IV)アセチルアセトナート (部)	0	1.5	0	1.5	0	0	0	0	0
評価									
透明性	良	良	良	良	良	良	良	不良	不良
メルトフローレート (g/10min)	0.6	0.5	1.3	1.1	1.6	18	0.9	0.1	0.6
圧縮時の50%圧縮応力 (MPa)	197	197	61	58	196	52	210	151	20.4
復元時の50%圧縮応力 (MPa)	148	142	49	46	138	41	54	41	1
圧縮復元性指標 (-)	1.33	1.39	1.24	1.26	1.42	1.27	3.89	3.68	20.4
圧縮永久ひずみ (23°C) (%)	22	21	21	22	20	21	38	27	32
圧縮永久ひずみ (50°C) (%)	33	36	41	44	65	68	48	38	39
ピール強度 (N/10mm)	28	27	22	23	36	30	25	0	0

[0189] 表3から、一般式(A)で表される水添ブロック共重合体(A)を不飽和シラン変性剤で変性してなる、シラン含有官能基を有するシラン変性水添ブロック共重合体が、圧縮復元性に優れることが確認できる(実施例1~6)

。

[0190] 一方、水添ブロック共重合体（A）とは異なる水添ブロック共重合体を不飽和シラン変性剤で変性した場合に、圧縮復元性に劣る結果となることが確認できる（比較例1）。

また、不飽和シラン変性剤による変性を行わなかった場合にも、圧縮復元性に劣る結果となることが確認できる（比較例2）。

さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマーも、圧縮復元性に劣る結果となることが確認できる（比較例3）。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（A）で表される水添ブロック共重合体（A）を不飽和シラン変性剤で変性してなる、シラン含有官能基を有するシラン変性水添ブロック共重合体。



（上記一般式（A）において、 $A r 1^a$ および $A r 2^a$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 $H D^a$ は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $A r 1^a$ の重量平均分子量（ $M_w(A r 1^a)$ ）に対する、 $A r 2^a$ の重量平均分子量（ $M_w(A r 2^a)$ ）の比（ $M_w(A r 2^a) / M_w(A r 1^a)$ ）は3.0～20である。）

[請求項2] 前記水添ブロック共重合体（A）のオレフィンの水添率が10～100％である請求項1に記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

[請求項3] 前記シラン含有官能基を、前記共役ジエン重合体の水添重合体ブロック $H D^a$ 中に側鎖として有する請求項1または2に記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

[請求項4] 前記水添ブロック共重合体（A）の全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量が20～90重量％である請求項1～3のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

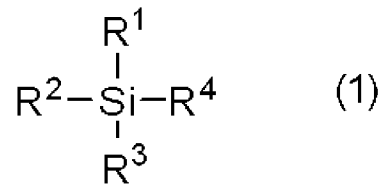
[請求項5] 前記水添ブロック共重合体（A）の重量平均分子量が20,000～500,000である請求項1～4のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

[請求項6] 上記一般式（A）において、 $A r 1^a$ の重量平均分子量が1,000～40,000であり、 $A r 2^a$ の重量平均分子量が5,000～250,000であり、 $H D^a$ の重量平均分子量が10,000～300,000である請求項1～5のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

[請求項7] 前記不飽和シラン変性剤が、下記一般式（1）で表される化合物（1）である請求項1～6のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック

共重合体。

[化6]



(上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数1～6のアルコキシ基であり、 R^4 は、炭素-炭素間不飽和結合を有する炭化水素基である。)

[請求項8] 上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも1つが、炭素数1～6のアルコキシ基である請求項7に記載のシラン変性水添ブロック共重合体。

[請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体(A-Si)と、

下記一般式(B)で表される水添ブロック共重合体(B)を不飽和シラン変性剤で変性してなる、シラン含有官能基を有するシラン変性水添ブロック共重合体(B-Si)と、
を含有する重合体組成物。



(上記一般式(B)において、 $\text{Ar}1^b$ および $\text{Ar}2^b$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 HD^b は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $\text{Ar}1^b$ の重量平均分子量($\text{Mw}(\text{Ar}1^b)$)に対する、 $\text{Ar}2^b$ の重量平均分子量($\text{Mw}(\text{Ar}2^b)$)の比($\text{Mw}(\text{Ar}2^b) / \text{Mw}(\text{Ar}1^b)$)は0.95～1.05である。)

[請求項10] 前記水添ブロック共重合体(A)および前記水添ブロック共重合体(B)を含有する水添ブロック共重合体組成物を、前記不飽和シラン変性剤で変性してなる請求項9に記載の重合体組成物。

- [請求項11] 請求項1～8のいずれかに記載のシラン変性水添ブロック共重合体または請求項9～10のいずれかに記載の重合体組成物を架橋させる架橋物。
- [請求項12] 前記シラン含有官能基に由来の架橋構造を有する請求項11に記載の架橋物。
- [請求項13] 前記架橋構造が $-Si-O-Si-$ 結合を含む請求項11または12に記載の架橋物。
- [請求項14] ISO 1133 (G条件、200℃、5 kg) に準拠して測定されるメルトフローレートが0.05～100 g/10分である請求項11～13のいずれかに記載の架橋物。
- [請求項15] 緩衝材、ウェザーストリップ、衝撃吸収材、ガラス中間膜、シューズソール、または封止材である請求項11～14のいずれかに記載の架橋物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 293/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 53/02</i> (2006.01)i FI: C08F293/00; C08L53/02 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) C08F293/00; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2018/116997 A1 (ZEON CORPORATION) 28 June 2018 (2018-06-28) claims, examples	1-8, 11-15
A	entire text	9-10
X	WO 2017/002567 A1 (ZEON CORPORATION) 05 January 2017 (2017-01-05) claims, paragraph [0044], examples	1-8, 11, 14
A	entire text	9-10, 12-13, 15
A	JP 2021-38286 A (ZEON CORPORATION) 11 March 2021 (2021-03-11) entire text	1-15
A	JP 2010-202716 A (ZEON CORPORATION) 16 September 2010 (2010-09-16) entire text	1-15
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 13 August 2024		Date of mailing of the international search report 27 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021419

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2018/116997	A1	28 June 2018	US	2019/0315201	A1
				claims, examples		
				EP	3560901	A1
				CN	110062748	A

WO	2017/002567	A1	05 January 2017	US	2018/0170007	A1
				claims, paragraph [0074], examples		
				EP	3315552	A1
				CN	107636070	A
				KR	10-2018-0022771	A

JP	2021-38286	A	11 March 2021	(Family: none)		

JP	2010-202716	A	16 September 2010	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 293/00(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i
FI: C08F293/00; C08L53/02

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））

C08F293/00; 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 - 2024年

日本国実用新案登録公報1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報1994 - 2024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 2018/116997 A1（日本ゼオン株式会社）28.06.2018（2018 - 06 - 28）	1-8, 11-15
A	請求の範囲、実施例 全文	9-10
X	WO 2017/002567 A1（日本ゼオン株式会社）05.01.2017（2017 - 01 - 05）	1-8, 11, 14
A	請求の範囲、段落[0044]、実施例 全文	9-10, 12-13, 15
A	JP 2021-38286 A（日本ゼオン株式会社）11.03.2021（2021 - 03 - 11）	1-15
A	JP 2010-202716 A（日本ゼオン株式会社）16.09.2010（2010 - 09 - 16）	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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
13. 08. 2024

国際調査報告の発送日
27. 08. 2024

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）

藤原 研司 4J 2588

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/021419

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/116997	A1	28.06.2018	US	2019/0315201	A1	
				請求の範囲、実施例			
				EP	3560901	A1	
				CN	110062748	A	

WO	2017/002567	A1	05.01.2017	US	2018/0170007	A1	
				請求の範囲、段落[0074]、 実施例			
				EP	3315552	A1	
				CN	107636070	A	
				KR	10-2018-0022771	A	

JP	2021-38286	A	11.03.2021	(ファミリーなし)			

JP	2010-202716	A	16.09.2010	(ファミリーなし)			
