

(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

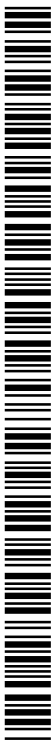
(43) 国際公開日
2017年7月27日(27.07.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/126469 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 297/04 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/001233
- (22) 国際出願日: 2017年1月16日(16.01.2017)
- (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 2016-008245 2016年1月19日(19.01.2016) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 亀井 雄太(KAMEI, Yuta); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 保科 敏和(HOSHINA, Toshikazu); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 草ノ瀬 康弘(KUSANOSE, Yasuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 藤原 正裕(FUJIWARA, Masahiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六
- 本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2017/126469 A1

(54) Title: HYDROGENATED COPOLYMER, COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 水添共重合体、組成物及び成形体

(57) Abstract: This hydrogenated copolymer contains a copolymer block A including a vinyl aromatic compound monomer unit and a conjugated diene monomer unit, wherein the $\tan\delta$ peak as obtained by dynamic viscoelasticity measurement (1 Hz) is located within the range of -40 to 20°C, the value of the $\tan\delta$ peak is 0.8 or more, and the half-width of the $\tan\delta$ peak is 22°C or less.

(57) 要約: ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロックAを含み、動的粘弾性測定(1Hz)により得られる $\tan\delta$ ピークが-40°C~20°Cの範囲にあり、前記 $\tan\delta$ ピークの値が0.8以上であり、前記 $\tan\delta$ ピークの半値幅が22°C以下である、水添共重合体。

明 細 書

発明の名称：水添共重合体、組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、水添共重合体、水添共重合体を含有する組成物、及び成形体に関する。

背景技術

[0002] ビニル芳香族化合物単量体と共役ジエン単量体からなる共重合体は、加硫をしなくても加硫された天然ゴムや合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温では熱可塑性樹脂と同様の加工性を有していることから、履物、プラスチック改質、アスファルト改質、粘接着材等の分野、家庭用製品、家電・工業部品等の包装材料、玩具等において広く利用されている。

また、前記ブロック共重合体の水添物は、耐候性、耐熱性に優れていることから、上述した用途分野以外に、自動車部品や医療器具等にも幅広く使用されている。

[0003] 一方において、近年、スマートフォン、タブレット、薄型テレビの普及が進んでおり、それらを構成する光学フィルムや光学用樹脂板の加工・運搬時の汚れや傷つきを防止するために表面保護フィルムが多用されている。

前記表面保護フィルムは、建材用の合成樹脂板やステンレス板、アルミ板、化粧合板、鋼板、ガラス板、家具、什器、家電製品、精密機械、自動車、及び光学用途に用いられているプリズムシート等の表面を、傷や埃、汚れから保護する目的で用いられている。

前記表面保護フィルムは所定の支持体上に粘着層が形成された構成を有しており、当該粘着層を構成する粘着剤に関し、従来各種の提案がなされている。

[0004] このような表面保護フィルムの粘着層に用いられる粘着剤としては、従来から、アクリル系粘着剤や、天然ゴム及びポリイソブチレン等のゴムを主体とするゴム系粘着剤が主として使用されている。

これらの粘着剤を所定の支持体フィルムに塗布する方法としては、粘着剤を溶剤に溶かした粘着剤溶液を、ロール、スプレー等を用いて塗布する方法が用いられている。これらの方法は、粘着剤層を均一に、かつ薄く塗工できるというメリットを有しているが、溶剤を使用するため、大気汚染、火災、製造時の労働安全衛生性、経済性等の観点からは好ましくないという問題点を有している。

[0005] このような理由から、最近では、ポリオレフィン系樹脂製の基材層と水添スチレン系エラストマーやオレフィン系エラストマーを含んだ粘着剤層とが一体となった、共押し出しフィルムが好適に用いられている。

[0006] また、表面保護フィルムの被着体は近年多様化が進んでおり、表面が平滑なものだけでなく、表面に複雑な凹凸を有するものも存在する。表面に凹凸を有する被着体としては、例えば光学部材として用いられるプリズムシート等が挙げられる。このような表面に凹凸を有する被着体に対して、使用上良好な粘着力を発現させるためには、接触面積が小さくても十分な粘着力が得られるように表面保護フィルムを構成する粘着層の粘着力を高くする必要があり、従来から粘着剤層を構成する各種の材料が提案されている。

[0007] 例えば、特許文献1には、ビニル芳香族単量体単位からなる重合体ブロックAもしくは共役ジエン単量体単位からなる特定のビニル結合量の水添重合体ブロックCを少なくとも一つ含有し、かつビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とからなり特定ビニル結合量の水添ランダム共重合ブロックBを少なくとも一つ含有する構成の水添共重合体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-126485号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献1に開示されている水添共重合体は、粘着強さの経時の変化が少

なく、糊残りによる汚染も少ないが、一方において、光学用品の保護フィルムの粘着材料として実際に使用する場合には、操作性が良好ではないという問題を有している。

具体的には、ロールに巻いた状態の保護フィルムを製品の表面に貼る場合に、粘着面同士が貼りついてしまうことがあり、これを剥がして使用する場合に、粘着面が破損し使用できなくなるという問題を有している。

また、製品よりも面積が大きい表面保護フィルムを製品の上下面に貼る場合、製品の上下面に貼った表面保護フィルムの余分な部分同士が貼りつき、検査や最終製品組み立て等を行う際に、一部分又は全部を完全に剥離するときの操作性が悪いという問題を有している。

上述したような問題が生じないために、粘着面同士の易剥離性が求められている。

[0010] そこで本発明は、上述した従来技術の問題に鑑み、粘着材料として使用した際、粘着面同士の易剥離性に優れる、水添共重合体、当該水添共重合体を含有する組成物、及び成形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

[0011] 本発明者らは、前記従来技術の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、特定の構成を有する水添共重合体が前記課題を効果的に解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0012] [1]

ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロックAを含み、

動的粘弾性測定(1 Hz)により得られる $\tan \delta$ ピークが $-40^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、

前記 $\tan \delta$ ピークの値が0.8以上であり、

前記 $\tan \delta$ ピークの半値幅が 22°C 以下である、

水添共重合体。

〔2〕

前記水添共重合体中の水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量が50%以上である、前記〔1〕に記載の水添共重合体。

〔3〕

前記水添共重合体中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が10～50質量%である、前記〔1〕又は〔2〕に記載の水添共重合体。

〔4〕

前記水添共重合体の共重合体ブロックA中に含有されるビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、ビニル芳香族単量体単位／共役ジエン単量体単位＝5／95～40／60である、前記〔1〕乃至〔3〕のいずれかに記載の水添共重合体。

〔5〕

前記水添共重合体中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水添率が85%以上である、前記〔1〕乃至〔4〕のいずれかに記載の水添共重合体。

〔6〕

前記水添共重合体の構造が、 $B-(A-B)_n$ 、 $(B-A)_n$ 、 $[(B-A)_n]_m-X$ 、もしくは、 $C-(B-A-B)_n$ である、前記〔1〕乃至〔5〕のいずれかに記載の水添共重合体。

A：ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロック

B：ビニル芳香族化合物単量体の重合体ブロック

C：共役ジエン単量体の重合体ブロック

m：2以上の整数

n：1以上の整数

〔7〕

前記水添共重合体のメルトフローレート(g／10分)が、温度230℃、荷重2.16kgの条件下で、1～50g／10分である、前記〔1〕乃至〔

6) のいずれかーに記載の水添共重合体。

[8]

重量平均分子量が5～20万である、前記〔1〕乃至〔7〕のいずれかーに記載の水添共重合体。

[9]

前記〔1〕乃至〔8〕のいずれかーに記載の水添共重合体を含有する、組成物。

[10]

前記〔1〕乃至〔8〕のいずれかーに記載の水添共重合体を含有する、成形体。

[11]

前記〔1〕乃至〔8〕のいずれかーに記載の水添共重合体を含有する、表面保護フィルム。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、粘着面同士の易剥離性に優れる水添共重合体、当該水添共重合体を含有する組成物及び成形体を得られる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」という。）について、詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

[0015] [水添共重合体]

本実施形態の水添共重合体は、

ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロックAを含み、

動的粘弾性測定(1Hz)により得られる $\tan \delta$ ピークが $-40^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲にあり、

前記 $\tan \delta$ ピークの値が0.8以上であり、

前記 $\tan \delta$ ピークの半値幅が 22°C 以下である。

表面保護フィルムにおいては、仮に粘着面同士が貼りついたとしても粘着面が破損することなく容易に剥離できることが要求されるが、本実施形態の水添共重合体は、粘着材料として使用した際、前記構成を有することにより、粘着面同士の易剥離性に優れるという特性を有している。

本実施形態において、ブロック共重合体を構成する各単量体単位の命名は、当該単量体単位が由来する単量体の命名に従っているものとする。

例えば、「ビニル芳香族化合物単量体単位」とは、単量体であるビニル芳香族を重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、置換ビニル基に由来する置換エチレン基の二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

また、「共役ジエン単量体単位」とは、単量体である共役ジエンを重合した結果生ずる、重合体の構成単位を意味し、その構造は、共役ジエン単量体に由来するオレフィンの二つの炭素が結合部位となっている分子構造である。

[0016] 本実施形態の水添共重合体は、ビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロックA（以下、共重合体ブロックA、ブロックAと記載する場合もある）を含んでいる。

本実施形態の水添共重合体中の「ビニル芳香族単量体単位」を構成する「ビニル芳香族化合物単量体」は、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルエチレン、N,N-ジメチル-*p*-アミノエチルスチレン、N,N-ジエチル-*p*-アミノエチルスチレン等のビニル芳香族化合物が挙げられる。

これらの中でも、入手性及び生産性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレンが好ましい。これらの中でもスチレンが特に好ましい。

これらは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、本実施形態の水添共重合体中の「共役ジエン単量体単位」を構成す

る「共役ジエン単量体」は、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、以下に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、及びファルネセンが挙げられる。

特に一般的なジオレフィンとしては、1,3-ブタジエン、及びイソプレンが挙げられ、好ましい。

これらは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] 本実施形態の水添共重合体中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、10～50質量%の範囲が好ましく、13～45質量%の範囲がより好ましく、15～40質量%の範囲がさらに好ましい。

ビニル芳香族単量体単位の含有量が50質量%以下であれば、密着性、粘着性がより良好になる。

また、10質量%以上であれば、粘着昂進を抑制でき、糊残りやストップマークが生じにくく、粘着面同士の易剥離性が良好になる傾向にあるため好ましい。

本実施形態の水添共重合体中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、後述する実施例において記載する方法により測定できる。なお、ビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、水添前後でほぼ等しいので水添前の共重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握してもよい。

水添共重合体中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量は、重合工程におけるビニル芳香族化合物単量体の添加量を調整することにより前記所定の数値範囲に制御することができる。

なお、前記「ストップマーク」とは、表面保護フィルムを被着体から剥離する際、完全に剥離する前に、剥離の停止又は剥離速度を変化させたときに、表面保護フィルムの折れ曲げによる梃子が生じて、剥離界面に応力が集中し、粘着層の変形・破壊が起こることにより被着体に残る線状のマークのことである。

[0018] 本実施形態の水添共重合体は、ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする重合体ブロック（ビニル芳香族化合物重合体ブロック）を有していてもよい。ここで「主体とする」とは、ビニル芳香族化合物単量体単位が重合体ブロック中、60質量%以上であることをいい、好ましくは70質量%以上であることをいう。

また、水添共重合体中、共役ジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック（共役ジエン重合体ブロック）を有していてもよい。ここで「主体とする」とは、共役ジエン単量体単位が重合体ブロック中、96質量%以上であることをいい、好ましくは99質量%以上であることをいう。

本実施形態の水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、3~40質量%の範囲が好ましく、5~35質量%の範囲がより好ましく、7~30質量%の範囲がさらに好ましい。

表面保護フィルムには、被着体の表面を汚染しないこと、すなわち、表面保護フィルムの剥離時に粘着層の一部、あるいは、粘着層に含まれる酸化防止剤や打ち粉（外潤剤）等の低分子化合物が、被着体の表面に移行しないことが要求される。水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が40質量%以下であれば密着性が良好になる。また、3質量%以上であれば、粘着力が高くなりすぎず、水添共重合体からなるペレット同士の融着による成型不良や粘着昂進、糊残りやストップマークの発生が抑制され、粘着面同士の易剥離性が良好になる傾向にある。

水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は、水添前の共重合体を、四酸化オスミウムを触媒としてターシャリーブチルヒドロパーオキシドにより酸化分解することで得たビニル芳香族化合物重合体ブロックの重量を、水添前の共重合体の重量で除して求められる（I. M. K o l t h o f f, e t a l., J. P o l y m. S c i., 1, 429 (1946) に記載の方法。以下「四酸化オスミウム酸法」ともいう）。

ただし平均重合度が約30以下のビニル芳香族化合物重合体は酸化分解、重量測定の過程で除かれる。

[0019] 本実施形態の水添共重合体においては、ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位との共重合体ブロックAに含有されているビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位との質量比率が、ビニル芳香族化合物単量体単位／共役ジエン単量体単位＝5／95～40／60の範囲であることが好ましく、7／93～37／63の範囲であることがより好ましく、10／90～35／65の範囲であることがさらに好ましい。

共重合体ブロックAのビニル芳香族化合物重合体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、ビニル芳香族化合物単量体単位／共役ジエン単量体単位＝5／95～40／60の範囲であれば、粘着昂進を抑制し粘着力を高く維持でき、粘着面同士の易剥離性が良好になる。

共重合体ブロックAはビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位がランダムに含まれてもいいし、テーパー状に含まれていてもよい。

前記共重合体ブロックAに含有されているビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位との質量比率は、水添共重合体の製造工程における単量体の添加量を調整することにより制御することができる。

[0020] 本実施形態の水添共重合体中の、水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量は、50%以上が好ましく、55%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましい。

ビニル結合量の上限値に関しては特に限定されないが、95%以下が好ましく、90%以下がより好ましく、85%以下がさらに好ましい。

水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量とは、ブロック共重合体中に1，2－結合、3，4－結合、及び1，4－結合の結合様式で組込まれている共役ジエン単量体単位のうち、1，2－結合及び3，4－結合様式で組込まれているものの割合(%)を意味する。

水添共重合体中の水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量が50%以上であれば、密着性に優れ、実用上有効な粘着性を発現できる。

水添共重合体中の水添前のビニル結合量は、ルイス塩基、例えばエーテル、アミン等の化合物をビニル化剤として使用することやその使用量、重合温

度を調整することにより制御でき、核磁気共鳴スペクトル解析(NMR)等によって測定できる。具体的には、後述する実施例に記載の方法により測定できる。

[0021] 本実施形態の水添共重合体においては、当該水添共重合体中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水添率は、85%以上が好ましく、88%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。

前記水添率が85%以上であれば、粘着昂進を抑制でき、粘着面同士の易剥離性が良好になり、また、成型時の劣化が抑えられ、ゲルの発生を抑制できる。

前記水添率は、例えば、水添時の触媒量、水素フィード量を調整することによって制御することができる。なお、水添速度は、例えば、水添時の触媒量、水素フィード量、圧力及び温度等を調整することにより制御することができる。

また、前記水添率は、後述する実施例に記載する方法により測定できる。

[0022] 本実施形態の水添共重合体の構造は、特に限定されないが、例えば、下記式により表されるような構造を有するものが挙げられる。

A、 $(B-A)_n$ 、 $B-(A-B)_n$ 、 $A-(B-A)_n$ 、 $[(A-B)_n]_m-X$ 、 $[(B-A)_n]_m-X$ 、 $[(A-B)_n-A]_m-X$ 、 $[(B-A)_n-B]_m-X$ 、 $(A-B)_n-X-(B)_p$ 、 $(C-A)_n$ 、 $C-(A-C)_n$ 、 $A-(C-A)_n$ 、 $[(C-A)_n]_m-X$ 、 $[(A-C)_n-A]_m-X$ 、 $[(C-A)_n-C]_m-X$ 、 $C-(A-B)_n$ 、 $C-(B-A)_n$ 、 $C-(B-A-B)_n$ 、 $C-(A-B-A)_n$ 、 $B-C-(A-B)_n$ 、 $B-C-(B-A)_n$ 、 $B-C-(A-B)_n-C$ 、 $[(B-A-C)_n]_m-X$ 、 $[B-(A-C)_n]_m-X$ 、 $[(B-A)_n-C]_m-X$ 、 $[(B-A-B)_n-C]_m-X$ 、 $[(A-B-A)_n-C]_m-X$ 、 $[(C-A-B)_n]_m-X$ 、 $[C-(A-B)_n]_m-X$ 、 $[C-(B-A-B)_n]_m-X$ 、 $[C-(A-B-A)_n]_m-X$

ここで、前記一般式中、Aは共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単量体単位との共重合体又は共役ジエン単量体単位とビニル芳香族化合物単

量体単位との共重合体ブロック（ブロックA）、Bはビニル芳香族化合物重合体ブロック（ブロックB）、Cは共役ジエン重合体ブロック（ブロックC）である。

各ブロックの境界は必ずしも明瞭に区別される必要はない。

mは2以上の整数、好ましくは2～10の整数であり、n及びpは1以上の整数、好ましくは1～10の整数である。

Xはカップリング剤の残基又は多官能開始剤残基を示す。

前記一般式において、共重合体ブロックA中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又はテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体又は該共重合体ブロックAには、ビニル芳香族化合物が均一に分布している部分や、テーパー状に分布している部分が、それぞれ複数個あってもよい。共重合体ブロックAには、ビニル芳香族化合物含有量が異なるセグメントが複数個共存していてもよい。共重合体中にブロックA、ブロックBがそれぞれ複数存在する場合、それらの分子量や組成等の構造は同一でも、異なってもよい。

また、Xに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なってもよい。

本実施形態の水添共重合体の構造は、 $B - (A - B)_n$ 、 $(B - A)_n$ 、 $[(B - A)_n]_m - X$ 、又は $C - (B - A - B)_n$ が特に好ましい。これらの構造であれば、水添共重合体からなるペレット同士の融着による成型不良や粘着昂進、糊残りやストップマークの発生が抑制される傾向にある。

[0023] 本実施形態の水添共重合体は、重量平均分子量（Mw）（以下、「Mw」ともいう。）は、5万～20万の範囲が好ましく、7万～19万の範囲がより好ましく、9万～18万の範囲がさらに好ましい。

前記Mwが5万以上であれば、加工成型性に優れ、糊残りやストップマークの発生を抑制し、粘着面同士の易剥離性が良好になる。一方において20万以下であれば、密着性、粘着性に優れる。

水添共重合体の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマ

トグラフィー(以下、「GPC」ともいう)による測定で得られるクロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)に基づいて算出した重量平均分子量(M_w)である。

[0024] 本実施形態における水添共重合体のメルトフローレート(以下、「MFR」ともいう。ISO 1133に準拠)は、温度230℃、荷重2.16kgの条件下で、1~50g/10分の範囲であることが好ましく、3~45g/10分の範囲であることがより好ましく、5~40g/10分の範囲であることがさらに好ましく、5~20g/10分の範囲であることがさらに好ましい。

前記メルトフローレートが50g/10分以下であれば、粘着力が高くなりすぎず、水添共重合体からなるペレット同士の融着による成型不良や粘着昂進、糊残りやストップマークの発生が抑制され、粘着面同士の易剥離性が良好になる。一方において、1g/10分以上であれば、加工成型性に優れ、密着性、粘着力が良好になる。

水添共重合体のメルトフローレートは、単量体添加量、重合時間、温度、重合開始剤等の重合条件を調整することにより制御することができ、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 本実施形態の水添共重合体は、動的粘弾性測定(1Hz)に供することにより得られるtanδピークが-40℃~20℃の範囲にあり、tanδピークの値が0.8以上であり、tanδピークの半値幅が22℃以下である。

前記tanδピークは、-35℃~15℃の範囲にあることが好ましく、-30℃~10℃の範囲にあることがより好ましい。

tanδピークが20℃以下の範囲にあれば、密着性、粘着力に優れる。一方において、-40℃以上であれば、粘着面同士の易剥離性が良好になり、粘着昂進、糊残り、ストップマークの発生を抑制できる傾向にある。

また、tanδピークの値は、1.0以上であることが好ましく、1.2

以上であることがより好ましい。tan δ ピークの値の上限は特に制限はないが3.0以下であることが好ましい。

前記tan δ ピーク値が0.8以上であれば、粘着面同士の易剥離性が良好になり、粘着昂進、糊残り、ストップマークの発生を抑制でき、粘着力が良好になる。

また、tan δ ピークの半値幅は、20℃以下であることが好ましく、18℃以下であることがより好ましい。tan δ ピークの半値幅の下限は特に制限はないが8℃以上であることが好ましい。前記tan δ ピークの半値幅が22℃以下であれば、粘着面同士の易剥離性が良好になり、粘着昂進、糊残り、ストップマークの発生を抑制できる。

tan δ ピーク温度は、共重合体ブロックA中のビニル芳香族単量体単位の含有量や、水添前のビニル結合量、水添率を調整することにより制御することができる。

共重合体ブロックA中のビニル芳香族単量体単位の含有量は、水添共重合体の製造工程における単量体の添加量を調整することにより制御することができる。

共重合体ブロックA中のビニル芳香族単量体単位が増加することによりtan δ ピーク温度が上がる傾向にあり、減少することにより下がる傾向にある。

水添前のビニル結合量は、ルイス塩基、例えばエーテル、アミン等のビニル化剤を使用することや、その使用量、重合温度を調整することにより制御できる。

水添前のビニル結合量が50%以上の場合、水添前のビニル結合量が増加することによってtan δ ピーク温度が上がる傾向にあり、減少することにより下がる傾向にある。

水添率は、例えば、水添時の触媒量や水素フィード量を調整することにより制御することができる。水添率が増加することによりtan δ ピーク温度が下がる傾向にあり、減少することにより上がる傾向にある。

また、 $\tan \delta$ ピークの値と半値幅については、共重合体ブロックAを重合する際の温度を調整することにより、前記範囲に制御することができる。重合温度を高く調整することにより $\tan \delta$ ピークの値は上がる傾向にある。また、半値幅は、重合温度を高く制御し、かつ重合温度を後述する範囲に制御することにより狭くなる傾向にある。

[0026] [水添共重合体の製造方法]

本実施形態の水添共重合体は、例えば、有機溶媒中で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合を行い、共重合体を得た後、水素化反応を行うことにより製造することができる。

重合の態様としては、バッチ重合であっても連続重合であってもよく、これらの組み合わせであってもよい。分子量分布が狭い共重合体を得る観点からは、バッチ重合方法が好ましい。

[0027] 重合温度は一般に $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、 $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ であることがさらに好ましい。

ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロックAを重合する際の温度は、共重合体ブロックA中のビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位を均一にランダム化させ、かつ共重合体を構成する各重合体ブロックのビニル結合量を上述する範囲に制御し、 $\tan \delta$ ピークの存在する温度範囲及び当該 $\tan \delta$ ピークの値、半値幅を制御する観点から $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $50\sim 65^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

なお、共重合体ブロックA中のビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位を均一にランダム化させ、かつ共重合体を構成する各重合体ブロックのビニル量の均一化を図り、 $\tan \delta$ ピークの半値幅を制御する観点から、共重合体ブロックA形成時の重合温度の温度差は、 20°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 15°C 以下であり、さらに好ましくは 10°C 以下である。なお、前記「重合温度の温度差」とは、共重合体ブロックA

の形成時における重合温度の最高値と最低値との差を意味する。

重合時間は目的とする重合体によって異なるが、通常は24時間以内であり、0.1～10時間であることが好ましい。分子量分布が狭く、高い強度を有するブロック共重合体を得る観点からは、0.5～3時間であることがより好ましい。

重合系の雰囲気は、窒素及び溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲であればよく、特に限定されるものではない。

重合系内に、重合開始剤及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガス等が存在しないことが好ましい。

[0028] 有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロペンタン等の脂環式炭化水素類；ベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

[0029] 重合開始剤である有機アルカリ金属化合物としては、有機リチウム化合物が好ましい。

有機リチウム化合物としては、有機モノリチウム化合物、有機ジリチウム化合物、有機ポリリチウム化合物が用いることができる。有機リチウム化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、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、フェニルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルリチウム、及びイソプロペニルジリチウム当が挙げられる。これらの中でも、重合活性の観点から、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが好ましい。

[0030] 重合開始剤である有機アルカリ金属化合物の使用量は、目的とする重合体の分子量によるが、一般的には0.01～0.5 phm（単量体100質量部当たりに対する質量部）の範囲であることが好ましく、0.03～0.3 phmの範囲であることがより好ましく、0.05～0.15 phmの範囲

であることがさらに好ましい。

[0031] 水添共重合体中の水添前のビニル結合量は、ルイス塩基、例えばエーテル、アミン等の化合物をビニル化剤として使用することにより制御できる。ビニル化剤の使用量は、目的とするビニル結合量によって調整する。また、ビニル化剤及び後述する金属アルコキシドを2以上の条件に分けて添加することにより、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック中に、ビニル結合量が異なる重合体ブロックを製造することができる。

[0032] ビニル化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、エーテル化合物、酸素原子を2個以上有するエーテル系化合物、及び第3級アミン系化合物等が挙げられる。

[0033] 第3級アミン系化合物としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ピリジン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、トリブチルアミン、テトラメチルプロパンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、ビス[2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル]エーテル等が挙げられる。

これらは、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

第3級アミン化合物としては、アミンを2個有する化合物が好ましい。さらに、それらの中でも、分子内で対称性を示す構造を有するものがより好ましく、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンや、ビス[2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル]エーテルや、1, 2-ジピペリジノエタンがさらに好ましい。

[0034] 本実施形態の水添共重合体の製造工程においては、上述したビニル化剤、有機リチウム化合物、及びアルカリ金属アルコキシドの共存下で、重合を行ってもよい。ここで、アルカリ金属アルコキシドとは、一般式MOR（式中、Mはアルカリ金属、Rはアルキル基である）で表される化合物である。

[0035] アルカリ金属アルコキシドのアルカリ金属としては、高いビニル結合量、狭い分子量分布、高い重合速度、及び高いブロック率の観点から、ナトリウム又はカリウムであることが好ましい。

アルカリ金属アルコキシドとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、炭素数2～12のアルキル基を有するナトリウムアルコキシド、リチウムアルコキシド、カリウムアルコキシドが好ましく、より好ましくは、炭素数3～6のアルキル基を有するナトリウムアルコキシドやカリウムアルコキシドであり、さらに好ましくは、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ペントキシド、カリウム-*t*-ブトキシド、カリウム-*t*-ペントキシドである。

これらの中でも、ナトリウムアルコキシドであるナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ペントキシドがさらにより好ましい。

[0036] 本実施形態の水添共重合体の製造工程において、ビニル化剤、有機リチウム化合物、及びアルカリ金属アルコキシドの共存下、重合を行う場合、ビニル化剤と有機リチウム化合物とのモル比（ビニル化剤／有機リチウム化合物）、及びアルカリ金属アルコキシドと有機リチウム化合物とのモル比（アルカリ金属アルコキシド／有機リチウム化合物）を、下記モル比として共存させることが好ましい。

ビニル化剤／有機リチウム化合物が0.2～3.0未満

アルカリ金属アルコキシド／有機リチウム化合物が0.3以下

[0037] ビニル化剤／有機リチウム化合物のモル比は、共重合体ブロックAの均一ランダム化、高いビニル結合量、高い重合速度の観点から0.2以上とすることが好ましく、狭い分子量分布、かつ高い水素化活性を得る観点から3.0未満とすることが好ましい。また、アルカリ金属アルコキシド／有機リチウム化合物のモル比は、狭い分子量分布、かつ高い水素化活性を得る観点から0.3以下とすることが好ましい。これにより、重合速度の向上が図られ、目的とする水添共重合体の共重合体ブロックAを均一にランダム化することができ、ビニル結合量を高くできるとともに、分子量分布を狭くできる傾向にある。その結果、密着力、粘着力に優れ、粘着昂進、糊残り、ストップマークの発生を抑制でき、粘着面同士の易剥離性がより良好となる傾向にある。

[0038] 重合工程における、ビニル化剤／有機リチウム化合物のモル比は、共重合体ブロックAの均一ランダム化、高いビニル結合量及び高い重合速度の観点から0.5以上がより好ましく、狭い分子量分布及び高い水素化活性の観点から2.5以下がより好ましく、0.8以上2.0以下の範囲がさらに好ましい。

[0039] また、アルカリ金属アルコキシド／有機リチウム化合物のモル比は、狭い分子量分布や高い水素化活性の観点から0.2以下がより好ましく、0.1以下がさらに好ましく、0.08以下がさらに好ましい。

[0040] さらに、アルカリ金属アルコキシド／ビニル化剤のモル比は、狭い分子量分布を実現し、かつ高い水素化活性を得る観点から0.1以下がより好ましく、0.08以下がさらに好ましく、0.06以下がさらに好ましく、0.05以下がさらに好ましい。

[0041] 本実施形態の水添共重合体中に、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックが含まれる場合、当該共役ジエン化合物を主体とする重合体中のビニル結合量の異なるブロックを製造する手法としては、ビニル化剤に対する失活剤を用いる方法も挙げられる。

失活剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、アルキル金属化合物が挙げられ、一つのアルキル置換基あたり1～20個の炭素原子をもつアルキルアルミニウム、アルキル亜鉛及びアルキルマグネシウム、ならびにこれらの混合物から選択される。

[0042] 本実施形態の水添共重合体の製造工程において、水素化の方法は特に限定されないが、例えば、上述のようにして得られた共重合体を、水素化触媒の存在下で水素を供給し、水素添加することにより、共役ジエン化合物単位の二重結合残基が水素添加された水添共重合体を得ることができる。

[0043] また、上述のようにして得られた水添共重合体をペレット化することにより、水添共重合体のペレットを製造することができる。

ペレット化の方法としては、例えば、一軸又は二軸押出機から水添共重合体をストランド状に押出して、ダイ部前面に設置された回転刃により、水中

で切断する方法；一軸又は二軸押出機から水添共重合体をストランド状に押出して、水冷又は空冷した後、ストランドカッターにより切断する方法；オープンロール、バンバリーミキサーにより溶融混合した後、ロールによりシート状に成形し、さらに当該シートを短冊状にカットし、その後、ペレタイザーにより立方状ペレットに切断する方法等が挙げられる。

なお、水添共重合体のペレット成形体の大きさ、形状は特に限定されない。

[0044] 本実施形態の水添共重合体は、必要に応じてそのペレットに、ペレットブロッキングの防止を目的としてペレットブロッキング防止剤を配合することができる。

ペレットブロッキング防止剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビスステアリルアミド、タルク、アモルファスシリカ等が挙げられる。

水添共重合体を成形して得られる表面保護フィルムの粘着性、糊残り性の観点から、ポリエチレン、及びエチレンビスステアリルアミドが好ましい。

ペレットブロッキング防止剤の配合量としては、水添共重合体に対して500～10000ppmが好ましく、水添共重合体に対して1000～7000ppmがより好ましい。ペレットブロッキング防止剤は、ペレット表面に付着した状態で配合されていることが好ましいが、ペレット内部にある程度含んでいてもよい。

[0045] [組成物]

本実施形態の組成物は、本実施形態の水添共重合体を含む。

[0046] 本実施形態の組成物は粘着付与樹脂を含んでもよい。

粘着付与樹脂としては、本実施形態の組成物に粘性を付与しうる樹脂であれば特に限定されるものではなく、例えば、ロジン系テルペン系樹脂、水添ロジン系テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、フェノール系樹脂、テルペン-フェノール系樹脂、芳香族炭化水素樹脂

、脂肪族炭化水素樹脂等の公知の粘着付与樹脂が挙げられる。

粘着付与樹脂は1種のみを単独で使用してもよく、2種類以上混合して使用してもよい。

粘着付与樹脂の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）に記載されたものが使用できる。粘着付与樹脂を用いることにより、粘着力の改良が図られる。

[0047] 本実施形態の組成物中における粘着付与樹脂の含有量は、水添共重合体の質量の合計を100質量部としたとき、100質量部以下が好ましく、80質量部以下がより好ましく、60質量部以下がさらに好ましい。

粘着付与樹脂の含有量が100質量部以下であれば、粘着昂進を効果的に防止でき、剥離の際の糊残り、ストップマークの発生をより効果的に抑制できる傾向にあるため好ましい。

[0048] 本実施形態の組成物は、上述した本実施形態の水添共重合体以外の構造を有する水添スチレン系エラストマーをさらに含有してもよい。

[0049] 前記水添スチレン系エラストマーとしては、以下に限定されるものではないが、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）、スチレン-イソプレン-スチレンを水素添加により飽和させたスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレン（SEPS）が、代表的な水添スチレン系エラストマーとして挙げられる。

その他、スチレン-エチレン-ブチレン（SEB）、スチレン-エチレン-プロピレン（SEP）といった構造のエラストマーも挙げられる。

[0050] また、前記水添スチレン系エラストマーに、種々の官能基を付与した反応性エラストマーを使用してもよい。

前記官能基としては、以下に限定されるものではないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キ

ノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、ボロン酸基、ホウ素含有基、ボロン酸塩基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基が挙げられる。

[0051] 本実施形態の組成物は、エチレン酢酸ビニル共重合体をさらに含有してもよい。

エチレン酢酸ビニル共重合体は、特に限定されないが、例えば、エチレンと酢酸ビニルとを、高温、高圧条件下でラジカル共重合することにより製造できる。エチレン酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニルの含有率によって性質が異なるが、当該酢酸ビニルの含有率に関しては特に限定されるものではない。

[0052] 本実施形態の組成物は、アクリル系共重合体をさらに含有してもよい。

アクリル系共重合体は、以下に限定されるものではないが、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリルニトリル等と、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン等との共重合体が挙げられる。

[0053] 本実施形態の組成物は、軟化剤をさらに含有してもよい。

軟化剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、鉱物油系軟化剤及び合成樹脂系軟化剤が挙げられる。

鉱物油系軟化剤としては、一般的に、芳香族系炭化水素、ナフテン系炭化水素及びパラフィン系炭化水素の混合物が挙げられる。なお、パラフィン系炭化水素の炭素原子数が全炭素原子中の50%以上を占めるものがパラフィン系オイルと呼ばれ、ナフテン系炭化水素の炭素原子が30~45%のものがナフテン系オイルと呼ばれ、また、芳香族系炭化水素の炭素原子が35%以上のものが芳香族系オイルと呼ばれている。

鉱物油系軟化剤としては、ゴム用軟化剤であるパラフィン系オイルが好ましく、合成樹脂系軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が好ましい。

軟化剤を含有させることにより、本実施形態の組成物において、粘着性が

より改善される傾向にある。

[0054] 本実施形態の組成物中の軟化剤の含有量は、軟化剤のブリード抑制や、本実施形態の組成物において実用上十分な粘着力を確保する観点から、本実施形態の水添共重合体の質量を100質量部としたとき、100質量部以下とすることが好ましく、より好ましくは80質量部以下である。

[0055] 本実施形態の組成物には、酸化防止剤、光安定剤等の安定剤を、さらに添加してもよい。

[0056] 酸化防止剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(*o*-クレゾール)メチル]-*o*-クレゾール、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)]アクリレート等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネートペンタエリスリトール-テトラキス(β -ラウリルチオプロピオネート)等のイオウ系酸化防止剤；トリス(*n*-ニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤が挙げられる。

[0057] 光安定剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、あ

るいはヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

[0058] 本実施形態の組成物は、上述した各種材料の他にも、必要に応じて、種々の添加剤を添加してもよい。

前記添加剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ベンガラ、二酸化チタン等の顔料；パラフィンワックス、マイクロクリスタンワックス、低分子量ポリエチレンワックス等のワックス類；無定形ポリオレフィン、エチレンーエチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン系又は低分子量のビニル芳香族系熱可塑性樹脂；天然ゴム；ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエンゴム、エチレンープロピレンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、イソプレンーイソブチレンゴム、ポリペンタナマーゴム等の合成ゴムが挙げられる。

前記合成ゴムとしては、具体的には、「ゴム・プラスチック配合薬品」（ラバーダイジェスト社編）等に記載されたものが挙げられる。

[0059] （組成物の製造方法）

本実施形態の組成物の製造方法としては、特に限定されず、従来公知の方法により製造できる。

例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、2軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、コーター等により所定の基材フィルムに塗工した後、溶剤を加熱除去する方法等が挙げられる。

[0060] 本実施形態の組成物には、軽量化、柔軟化及び密着性の向上効果を図るため、発泡処理を施してもよい。

発泡処理方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、化学的方法、物理的方法、熱膨張型のマイクロバルーンの利用等がある。各々、無機系発泡剤、有機系発泡剤等の化学的発泡剤、物理的発泡剤等の添加、熱膨張型のマイクロバルーンの添加等により材料内部に気泡を分布させることができる。また、中空フィラー（既膨張バルーン）を添加することにより、軽量化、柔軟化、密着性の向上を図ってもよい。

[0061] 〔成形体〕

本実施形態の成形体は、本実施形態の水添共重合体を含む。

成形体としては、以下に限定されるものではないが、例えば、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）、食品包装容器等の各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具、粘着性フィルム、例えば表面保護フィルム等が挙げられる。

本実施形態の成形体は、熱により軟化又は溶融させることにより成形することができる。以下に限定されるものではないが、例えば、圧縮成型、射出成型、ガスアシスト射出成型、中空成型、シート成型、回転成型、ラミネート成型、カレンダー、真空成型、熱成型又は加熱成型、及び押出成型といった、従来の成型法により製造することができる。これらの成型法は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] 〔表面保護フィルム〕

本実施形態の表面保護フィルムは、本実施形態の水添共重合体を含み、上述した本実施形態の組成物を含んでいてもよい。

なお、本実施形態の表面保護フィルムは、上述した本実施形態における水添共重合体、並びに組成物を、所定の基材フィルム上に積層形成した粘着剤層として備える構成を有するものであることが好ましい。

[0063] 基材フィルムの材料としては、特に限定されず、非極性樹脂及び極性樹脂のいずれも使用できる。性能や価格面等から、非極性樹脂としては、ポリエチレン、ホモ又はブロックのポリプロピレンが好ましく、極性樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物等が好ましい。

[0064] 本実施形態の表面保護フィルムが、所定の基材フィルム上に粘着剤層を具備する構成である場合、当該粘着剤層の厚さは、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

粘着剤層の厚さが $100\ \mu\text{m}$ 以下であれば、取扱性により優れる傾向にあ

り、経済的にも好ましい。また、1 μm 以上であれば密着性により優れる傾向にあり、均一な厚みが得られやすくなる傾向にある。

基材フィルムの厚みは、5.0 mm以下が好ましく、より好ましくは3.0 mm以下、さらに好ましくは1.0 mm以下であり、300 μm 以下がさらにより好ましく、10 μm 以上200 μm 以下がよりさらに好ましい。一般的に、厚みが300 μm を超えるものは「シート」と呼ばれるが、本明細書においては、これらも含めてフィルムと記載している。

[0065] (表面保護フィルムの製造方法)

本実施形態の表面保護フィルムの製造方法としては、以下に限定されるものではないが、例えば、本実施形態の水添共重合体又は組成物の溶液又は溶融物を前記所定の基材フィルム上に塗工する方法、フィルム押出機を用いて基材層と粘着剤層とを共押し出しする方法等が挙げられる。

ここで、本実施形態の組成物を用いる場合は、組成物の溶液や溶融物を単独で用いてもよく、水添共重合体の溶液や溶融物を混合してもよい。

[0066] 本実施形態の水添共重合体又は組成物の溶液を塗工する方法においては、以下に限定されないが、例えば、これらを溶解可能な溶剤に溶解させ、コーター等を用い、基材フィルム上に塗工し、溶剤を加熱乾燥すること等によって、表面保護フィルムを製造できる。

[0067] 本実施形態の水添共重合体又は組成物を溶融させ、塗工する方法においては、以下に限定されるものではないが、例えば、ホットメルトコーター等を用い、基材フィルム上に溶融した本実施形態の水添共重合体又は組成物を塗工すること等によって、表面保護フィルムを製造できる。

この方法を用いる場合、塗工温度より高いガラス転移温度、融点又は軟化点を有する基材フィルムを用いることが好ましい。

[0068] 前記フィルム押出機を用いた方法においては、以下に限定されないが、例えば、本実施形態の水添共重合体又は組成物を含む接着剤層の成分と基材フィルム層を構成する熱可塑性樹脂等の成分とを、溶融共押し出機にて、二つの流れにして、すなわち、粘着剤層形成用流体と、基材体フィルム形成用流

体とをダイス口内で合流させて単一流体を形成して押し出し、粘着剤層と樹脂フィルム層とを複合することによって、表面保護フィルムを製造することができる。

[0069] フィルム押出機を用いた方法を適用する場合、本実施形態の組成物は、予め水添共重合体や組成物の各成分をドライブレンドすることによっても製造できるため、生産性に優れた方法である。また、押出成型により表面保護フィルムを製造した場合、当該表面保護フィルムは、密着性、粘着性が特に優れる傾向にある。

実施例

[0070] 以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて本実施形態について詳細に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例に適用した、物性の測定方法及び評価方法について下記に示す。

[0071] [測定方法、及び評価方法]

((1) 水添共重合体のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量 (以下、スチレン含有量とも表記する)、水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量、共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水素添加率)

ポリマー中のスチレン含有量、水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量、共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水素添加率を、核磁気共鳴スペクトル解析 (NMR) により、下記の条件で測定し、求めた。

測定機器 : JNM-LA400 (JEOL製)

溶媒 : 重水素化クロロホルム

測定サンプル : ポリマーを水素添加する前、又は水素添加後の抜き取り品

サンプル濃度 : 50 mg/mL

観測周波数 : 400 MHz

化学シフト基準 : TMS (テトラメチルシラン)

パルスディレイ : 2.904 秒

スキャン回数：64回

パルス幅：45°

測定温度：26℃

[0072] ((2) 水添共重合体のスチレンブロック (ブロックB) の含有量)

水添前の共重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の四酸化オスミウム酸法により分解、測定した。

なお、共重合体の分解には、オスミウム酸0.1g/125mL第3級ブタノール溶液を用いた。

[0073] ((3) 水添共重合体の重量平均分子量)

下記の条件で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定し、得られたピークでのPS (ポリスチレン) 換算検量線から分子量から、水添共重合体の重量平均分子量を求めた。

測定装置：GPC HLC-8220 (TOSOH社製、商品名)

カラム：TAK gel GMHXL SuperH5000：1本、SuperH4000：2本 (TOSOH社製、商品名)

溶媒：テトラヒドロフラン

温度：40℃

検量線用サンプル：市販 (TOSOH社製) の標準サンプル、10点測定

[0074] ((4) 水添共重合体のMFR (メルトフローレート))

ISO 1133に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で、水添共重合体のMFRを測定した。

[0075] ((5) 水添共重合体の動的粘弾性測定)

装置ARES (ティーエイインスツルメント株式会社製、商品名) の捻りタイプのジオメトリーに、測定サンプルをセットし、動的粘弾性スペクトルを下記条件で測定し、損失係数 $\tan \delta$ のピーク高さ (最大値)、当該最大値を与える温度 ($\tan \delta$ のピークがある温度)、及びピーク半値幅を得

た。

測定サンプルサイズ：厚み 2.0 mm、幅 12.6 mm、長さ 40 mm

実効測定長さ：22 mm

ひずみ：0.5%

周波数：1 Hz

測定温度範囲：-100~150℃

昇温速度：3℃/分

[0076] ((6) 表面保護フィルムの粘着面同士の易剥離性)

PMMA板（ポリメチルメタクリレート板、表面の算術平均粗さ：1.1 μm）に、下記実施例1~26、比較例1~3において作製した表面保護フィルムの基材層側を両面テープで貼り付け、23℃×50%相対湿度中で、粘着層側にもう一枚の表面保護フィルムの粘着層側を重さ2kgのゴムロール（直径10cm）を転がして貼り付け、その後、ギアオープン内で60℃×30分加熱して粘着促進し、温度23℃×50%相対湿度中で30分放置した。その後180度方向に引き剥がし、下記の基準により評価した。

下記表3及び表4に評価結果を示す。

◎：容易に引き剥がすことができ、粘着面の破損もなく再利用可能

○：引き剥がしに多少の応力が必要だが、粘着面の破損がなく再利用可能

×：引き剥がしに多大な応力が必要で、粘着面が破損し再利用不可

[0077] ((7) 表面保護フィルムの密着性)

PMMA板（ポリメチルメタクリレート板、表面の算術平均粗さ：1.1 μm）に、下記実施例1~26、比較例1~3において作製した表面保護フィルムを貼り付け、23℃×50%相対湿度中で、重さ2kgのゴムロール（直径10cm）を転がして貼り付け、その後、密着部分と空隙部分との面積比を密着性の指標とし、目視で観察し、下記の基準により評価した。

下記表3及び表4に評価結果を示す。

◎：剥離面積（1m²）に対して、目視で観察できる気泡が全くないもの

- ：剥離面積（1 m²）に対して、目視で観察できる気泡が1点のもの
- ×：剥離面積（1 m²）に対して、目視で観察できる気泡が2点以上のもの

の

[0078] （（8）初期粘着性、粘着昂進性）

粘着強度の測定装置として、万能引張圧縮試験機「テクノグラフTGE-500N：（株）ミネベア製」を用いた。

下記実施例1～26、比較例1～3において、温度23℃×50%相対湿度中で、作製した表面保護フィルムを25mm幅にしたものをPMMA板（表面の算術平均粗さ：0.1μm）に貼り付け、さらに重さ2kgのゴムロール（直径10cm）転がして貼り付け、30分間放置し、その後、引き剥がし速度300mm/分として粘着強度を測定した。

評価は、温度23℃×50%相対湿度中で「180度引き剥がし試験」を、初期粘着性と粘着昂進性の2種類について行った。

なお、初期粘着性については初期の粘着強度を測定し、粘着昂進性については、後述する条件により長時間接着させた際の粘着強度の経時変化、すなわち加熱粘着促進後の粘着強度を測定し、それぞれ下記の基準により評価した。

下記表3及び表4において、初期粘着性、粘着昂進性の評価結果を示す。

・初期粘着性

- ◎：400g/25mm以上の粘着強度
- ：300～400g未満/25mmの粘着強度
- ×：0～300g未満/25mmの粘着強度

・粘着昂進性

- ◎：初期粘着強度に対して1.5倍以内の粘着強度
- ：初期粘着強度に対して2.0倍以内の粘着強度
- ×：初期粘着強度に対して2.0倍より高い粘着強度

[0079] 粘着昂進性については、下記実施例1～26、比較例1～3において作製した表面保護フィルムを上述した方法で貼り付けた後、ギアオープン内で

80℃×1時間加熱して粘着促進し、30分間測定環境に放置した。その後、上述した方法により粘着強度を測定し、評価を行った。

[0080] なお、前記「180度引き剥がし試験」は、JIS Z0237の規格に準じて行った。

[0081] ((9) ストップマーク)

PMMA板(表面の算術平均粗さ: 1.1 μm)に、下記実施例、比較例において作製した表面保護フィルムを貼り付け、23℃×50%相対湿度中で、さらに重さ2kgのゴムロール(直径10cm)を転がして貼り付けた後、ギアオープン内で70℃×96時間加熱して粘着促進し、30分間測定環境に放置した。その後、表面保護フィルムを剥離し、中央部で一度ストップした。その後完全に剥離し、PMMA板の側面からLEDライトを当て表面状態を下記の基準により評価した。

◎: ストップマークが確認されない。

○: 中央部にストップマークがうっすら確認できる。

×: 中央部にストップマークがくっきりと確認できる。

[0082] ((10) 糊残り性)

PMMA板(表面の算術平均粗さ: 1.1 μm)に、下記実施例、比較例において作製した表面保護フィルムを貼り付け、23℃×50%相対湿度中で、さらに重さ2kgのゴムロール(直径10cm)を転がして貼り付けた後、ギアオープン内で80℃×1時間加熱して粘着促進し、30分間測定環境に放置した。その後、表面保護フィルムを剥離し、PMMA板上の糊残りの状態を、下記の基準により評価した。

◎: 剥離面積(1m²)に対して、目視で観察できる糊残りが全くないもの。

○: 剥離面積(1m²)に対して、目視で観察できる糊残りが1点のもの。

×: 剥離面積(1m²)に対して、目視で観察できる糊残りが2点以上のもの。

[0083] [水添共重合体の製造]

(水添触媒の調製)

ブロック共重合体の水素添加反応に用いた水添触媒を下記の方法で調製した。

窒素置換した反応容器に、乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス (η 5 -シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させ、水添触媒を調製した。

[0084] (ポリマーの製造)

以下に記載するA1、B1、B2、C1は、それぞれ下記の重合体ブロックを示すものとする。

A1 : スチレンとブタジエンのランダム共重合体ブロック

B1、B2 : ポリスチレン重合体ブロック

C1 : ポリブタジエン共重合体ブロック

[0085] [実施例1]

<ポリマー1 : スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物 (B1-A1-B2) >

内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用して、バッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度55℃に調整した後、反応器に投入したブタジエンモノマー及びスチレンモノマーの総量 (以下、全モノマーとする。) 100質量部に対してn-ブチルリチウム (以下「Bu-Li」ともいう。) 0.075質量部と、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (以下「TMEDA」ともいう。) をBu-Li 1モルに対して1.5モルと、ナトリウムt-ペントキシド (以下、「NaOAm」ともいう。) をBu-Li 1モルに対して0.04モル添加した。

[0086] 第1ステップとして、スチレン6.0質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を6分間かけて投入し、その後さらに10分間反応させた（重合中、温度は55℃にコントロールした）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0087] 次に第2ステップとして、スチレン13.4質量部とブタジエン75.6質量部とを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22質量%）を90分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後さらに10分間反応させた（重合中、温度は60℃にコントロールし、重合温度差は10℃であった）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0088] 次に第3ステップとして、スチレン5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を5分間かけて投入し、その後さらに10分間反応させた（重合中、温度は70℃にコントロールした）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0089] 次に、得られた共重合体に、前記水添触媒を、共重合体100質量部当たりチタンとして100ppm添加し、水素圧0.7MPa、温度70℃で水添反応を行った。

その後メタノールを添加し、次に安定剤としてオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを共重合体100質量部に対して0.3質量部添加し、(ポリマー1)を得た。

得られた(ポリマー1)は、スチレン含有量：24.4質量%、スチレンブロック(ブロックB)の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量：75.0%、重量平均分子量：14.5万、水添率：98.0%、MFR(温度230℃、荷重2.16kg)：10.0g/10分であった。

[0090] [実施例2]

<ポリマー 2 : ブタジエン-スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物 (C 1 - B 1 - A 1 - B 2) >

前記 (ポリマー 1) の合成と同様に、内容積が 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン 1 L を反応器に張り込み、温度 50 °C に調整した後、全モノマー 100 質量部に対して Bu-Li 0.076 質量部と、TMEDA を Bu-Li 1 モルに対して 1.3 モル、NaOAm を Bu-Li 1 モルに対して 0.04 モル添加した。

[0091] 第 1 ステップとして、ブタジエン 3 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 4 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 50 °C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0092] 次に、第 2 ステップとして、スチレン 6 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 6 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 55 °C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0093] 次に、第 3 ステップとして、スチレン 21.5 質量部とブタジエン 64.5 質量部とを含有するシクロヘキサン溶液 (モノマー濃度 22 質量%) を 85 分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 60 °C にコントロールし、重合温度差は 10 °C であった)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0094] 次に、第 4 ステップとして、スチレン 5 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 5 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 70 °C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0095] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー2）を得た。

得られた（ポリマー2）は、スチレン含有量32.5質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量65.0%、重量平均分子量14.3万、水添率は98.0%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は15.0g/10分であった。

[0096] [実施例3]

<ポリマー3：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度45℃に調整した後、全モノマー100質量部に対してBuLi0.076質量部と、TMEDAをBuLi1モルに対して1.3モルと、NaOAmをBuLi1モルに対して0.04モル添加した。

[0097] 第1ステップとして、スチレン5.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を6分間かけて投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は45℃にコントロールした）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0098] 次に、第2ステップとして、スチレン18質量部とブタジエン72質量部とを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22質量%）を90分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は48℃にコントロールし、重合温度差は15℃であった）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0099] 次に第3ステップとして、スチレン4.5質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を5分間かけて投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は60℃にコントロールした）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0100] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー3）を得た。

得られた（ポリマー3）は、スチレン含有量28.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：10.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量70.0%、重量平均分子量14.3万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は12.0g/10分であった。

[0101] [実施例4]

<ポリマー4：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

シクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度40℃に調整した後、前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.076質量部、TME DAを1.3モル、NaOAmを0.04モル添加し、第1ステップとして、重合中の温度を40℃、第2ステップとして、重合中の温度を43℃、重合温度差を18℃にコントロールし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー3）と同様の操作を行い、（ポリマー4）を得た。

得られた（ポリマー4）は、スチレン含有量28.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：10.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量70.0%、重量平均分子量14.3万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は12.0g/10分であった。

[0102] [実施例5]

<ポリマー5：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

シクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度55℃に調整した後、前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.077質量部、TMEDAを1.1モル添加し（NaOAmは無添加）、第1ステップとして、重合中の温度を55℃、第2ステップとして、重合中の温度を60℃、重合温度差14℃、第3ステップとして、重合中の温度を70℃にコントロールし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー3）と同様の操作を行い、（ポリマー5）を得た。

得られた（ポリマー5）は、スチレン含有量28.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：10.5%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量56.0%、重量平均分子量14.5万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は12.0g/10分であった。

[0103] [実施例6]

<ポリマー6：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.078質量部、TMEDAを1.0モル添加し（NaOAmは無添加）、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー5）と同様の操作を行い、（ポリマー6）を得た。

得られた（ポリマー6）は、スチレン含有量28.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：10.8%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量53.0%、重量平均分子量14.7万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は12.0g/10分であった。

[0104] [実施例7]

<ポリマー7：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

シクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度50℃に調整した後、前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.077質量部、TMEDAを1.8モル、NaOAmを0.04モル添加し、第1ステップとして、スチレンを5.5質量部とし、第2ステップとして、スチレン4.8質量部とブタジエン85.2質量部とし重合中の温度を55℃、重合温度差10℃、第3ステップとして、スチレンを4.5質量部とし、重合中の温度を65℃にコントロールし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー5）と同様の操作を行い、（ポリマー7）を得た。

得られた（ポリマー7）は、スチレン含有量14.8質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：10.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量80.0%、重量平均分子量14.0万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は15.0g/10分であった。

[0105] [実施例8]

<ポリマー8：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.079質量部、TMEDAを1.5モル、NaOAmを0.04モル添加し、第2ステップとして、スチレン32質量部とブタジエン58質量部とし、重合温度差12℃とし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー7）と同様の操作を行い、（ポリマー8）を得た。

得られた（ポリマー8）は、スチレン含有量42.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：10.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量60.0%、重量平均分子量13.5万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0106] [実施例9]

<ポリマー9：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.072質量部、TMEDAを1.5モル、NaOAmを0.04モル添加し、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー9）を得た。

得られた（ポリマー9）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量15.5万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は4.8g/10分であった。

[0107] [実施例10]

<ポリマー10：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.080質量部、TMEDAを1.5モル、NaOAmを0.04モル添加し、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー10）を得た。

得られた（ポリマー10）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量13.2万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は25.0g/10分であった。

[0108] [実施例11]

<ポリマー11：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャ

ケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン1 Lを反応器に張り込み、温度50℃に調整した後、全モノマー100質量部に対してBu-Li 0.079質量部と、TMEDAをBu-Li 1モルに対して1.5モルと、NaOAmをBu-Li 1モルに対して0.04モル添加した。

[0109] 第1ステップとして、スチレン9.0質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を9分間かけて投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は50℃にコントロールした）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0110] 次に、第2ステップとして、スチレン33.3質量部とブタジエン50.0質量部とを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22質量%）を90分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は55℃にコントロールし、重合温度差は16℃であった）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0111] 次に第3ステップとして、スチレン7.7質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を5分間かけて投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は65℃にコントロールした）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0112] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー11）を得た。

得られた（ポリマー11）は、スチレン含有量50.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：16.7%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量13.7万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であ

った。

[0113] [実施例 12]

＜ポリマー 12 : スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物 (B1-A1-B2)＞

前記 (ポリマー 1) の合成と同様に、内容積が 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン 1 L を反応器に張り込み、温度 55°C に調整した後、全モノマー 100 質量部に対して Bu-Li 0.079 質量部と、TMEDA を Bu-Li 1 モルに対して 0.9 モルと、NaOAm を Bu-Li 1 モルに対して 0.04 モル添加した。

[0114] 第 1 ステップとして、スチレン 3.0 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 3 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 55°C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0115] 次に、第 2 ステップとして、スチレン 4.7 質量部とブタジエン 90.0 質量部とを含有するシクロヘキサン溶液 (モノマー濃度 22 質量%) を 95 分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 60°C にコントロールし、重合温度差は 15°C であった)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0116] 次に第 3 ステップとして、スチレン 2.3 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 5 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 70°C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0117] 次に、前記 (ポリマー 1) の合成と同様の水添操作を行い、(ポリマー 1

2) を得た。

得られた(ポリマー12)は、スチレン含有量10.0質量%、スチレンブロック(ブロックB)の含有量:5.3%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量60.0%、重量平均分子量14.0万、水添率は98%、MFR(温度230℃、荷重2.16kg)は10.0g/10分であった。

[0118] [実施例13]

<ポリマー13:スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物(B1-A1-B2)>

前記(ポリマー1)と同様の基準によりBu-Liを0.071質量部、TMEDAを1.8モル、第2ステップとして、重合中の温度を55℃、重合温度差を14℃、第3ステップとして、重合中の温度を65℃にコントロールし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、(ポリマー12)と同様の操作を行い、(ポリマー13)を得た。

得られた(ポリマー13)は、スチレン含有量10.0質量%、スチレンブロック(ブロックB)の含有量:5.3%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量90.0%、重量平均分子量15.2万、水添率は98%、MFR(温度230℃、荷重2.16kg)は10.0g/10分であった。

[0119] [実施例14]

<ポリマー14:スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物(B1-A1-B2)>

前記(ポリマー1)と同様の基準によりBu-Liを0.075質量部、TMEDAを1.3モル、第2ステップとして、重合温度差を14℃にコントロールし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、(ポリマー12)と同様の操作を行い、(ポリマー14)を得た。

得られた(ポリマー14)は、スチレン含有量10.0質量%、スチレンブロック(ブロックB)の含有量:5.3%、水添前のブタジエンブロック

部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量14.6万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0120] [実施例15]

<ポリマー15：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.073質量部、水添触媒をポリマー100質量部当たりチタンとして85ppm添加したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー15）を得た。

得られた（ポリマー15）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量14.3万、水添率は85%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0121] [実施例16]

<ポリマー16：スチレン-スチレン・ブタジエンランダムの水添物（B1-A1）>

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度55℃に調整した後、全モノマー100質量部に対してBu-Li 0.073質量部と、TMEDAをBu-Li 1モルに対して1.5モルと、NaOAmをBu-Li 1モルに対して0.04モル添加した。

[0122] 第1ステップとして、スチレン11.0質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を11分間かけて投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は55℃にコントロールした）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0123] 次に、第2ステップとして、スチレン13.4質量部とブタジエン75.6質量部とを含有するシクロヘキサン溶液（モノマー濃度22質量%）を90分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は60℃にコントロールし、重合温度差は10℃であった）。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0124] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー16）を得た。

得られた（ポリマー16）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量15.0万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0125] [実施例17]

<ポリマー17：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム共重合体の2官能カップリングの水添物（(B1-A1)×2）>

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度55℃に調整した後、*n*-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.15質量部、TMEDAを*n*-ブチルリチウム1モルに対して1.5モル添加し、NaOAmをBu-Li1モルに対して0.04モル添加した。

[0126] 第1ステップとして、スチレン11質量部を含有するシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を11分間かけて投入し、その後さらに10分間反応させた（重合中、温度は55℃にコントロールした）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0127] 次に第2ステップとして、スチレン13.4質量部とブタジエン75.6質量部とを含有するシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を90分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後さらに30分間反応させた（重合中、温度は60℃にコントロールし、重合温度差は10℃であった）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率と重量平均分子量を測定したところ、重合転化率100%であった、重量平均分子量7.3万であった。

[0128] その後、安息香酸エチルをn-ブチルリチウム中のリチウム含有量1モルに対して1.0モル添加し、10分間反応させ、カップリング反応を行った（反応中、温度は70℃にコントロールした）。

[0129] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー17）を得た。

得られた（ポリマー17）の、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量14.5万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0130] [実施例18]

<ポリマー18：ブタジエン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（C1-A1-B1）>

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン1Lを反応器に張り込み、温度55℃に調整した後、n-ブチルリチウムを全モノマー100質量部に対して0.071質量部、TMEDAをn-ブチルリチウム1モルに対して1.4モル添加し、NaOAmをBu-Li1モルに対して0.04モル添加した。

[0131] 第1ステップとして、ブタジエン3質量部を含有するシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を3分間かけて投入し、その後さらに10分間反応させ

た（重合中、温度は50℃にコントロールした）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0132] 次に第2ステップとして、スチレン12.9質量部とブタジエン73.1質量部とを含有するシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を90分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後さらに30分間反応させた（重合中、温度は60℃にコントロールし、重合温度差は10℃であった）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率と重量平均分子量を測定したところ、重合転化率100%であった。

[0133] 次に第3ステップとして、スチレン11.0質量部を含むシクロヘキサン溶液（濃度22質量%）を11分間かけて投入し、その後、さらに10分間反応させた（重合中、温度は65℃にコントロールした）。この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0134] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー18）を得た。

得られた（ポリマー18）は、スチレン含有量23.9質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量15.2万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0135] [実施例19]

<ポリマー19：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.092質量部添加し、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー19）を得た。

得られた（ポリマー19）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレン

ブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量10.3万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は50.0g/10分であった。

[0136] [実施例20]

<ポリマー20：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.071質量部添加し、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー20）を得た。

得られた（ポリマー20）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量15.6万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は1.0g/10分であった。

[0137] [実施例21]

<ポリマー21：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.083質量部、TMEDAを0.6モル添加し（NaOAmは無添加）、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー21）を得た。

得られた（ポリマー21）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量45.0%、重量平均分子量12.4万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0138] [実施例22]

<ポリマー 22 : スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物 (B1-A1-B2) >

前記 (ポリマー 1) の合成と同様に、内容積が 10 L の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン 1 L を反応器に張り込み、温度 50°C に調整した後、全モノマー 100 質量部に対して Bu-Li 0.080 質量部と、TMEDA を Bu-Li 1 モルに対して 1.5 モルと、NaOAm を Bu-Li 1 モルに対して 0.04 モル添加した。

[0139] 第 1 ステップとして、スチレン 13.0 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 13 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 50°C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0140] 次に、第 2 ステップとして、スチレン 30.0 質量部とブタジエン 45.0 質量部とを含有するシクロヘキサン溶液 (モノマー濃度 22 質量%) を 75 分間かけて一定速度で連続的に反応器に投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 55°C にコントロールし、重合温度差は 18°C であった)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、スチレン・ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0141] 次に第 3 ステップとして、スチレン 12.0 質量部を含むシクロヘキサン溶液 (濃度 22 質量%) を 5 分間かけて投入し、その後、さらに 10 分間反応させた (重合中、温度は 65°C にコントロールした)。

この時点でポリマー溶液をサンプリングし、ブタジエンの重合転化率を測定したところ、100%であった。

[0142] 次に、前記 (ポリマー 1) の合成と同様の水添操作を行い、(ポリマー 22) を得た。

得られた (ポリマー 22) は、スチレン含有量 55.0 質量%、スチレン

ブロック（ブロックB）の含有量：25.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量13.9万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0143] [実施例23]

<ポリマー23：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.071質量部、水添触媒をポリマー100質量部当たりチタンとして75ppm添加したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー23）を得た。

得られた（ポリマー23）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量14.2万、水添率は75%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0144] [実施例24]

<ポリマー24：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.094質量部添加し、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー24）を得た。

得られた（ポリマー24）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量9.7万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は55.0g/10分であった。

[0145] [実施例25]

<ポリマー25：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水

添物（B1-A1-B2）＞

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.078質量部、第2ステップとして、重合温度差を20℃にコントロールして、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー25）を得た。

得られた（ポリマー25）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.5%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量13.8万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0146] 〔実施例26〕

＜ポリマー26：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）＞

前記（ポリマー1）と同様の基準によりBu-Liを0.074質量部、TMEDAを2.0モル、第2ステップとして、重合温度差を15℃にコントロールし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー26）を得た。

得られた（ポリマー26）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量80.0%、重量平均分子量15.0万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0147] 〔比較例1〕

＜ポリマー27：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）＞

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン6.4Lを反応器に張り込み、全モノマー100

質量部に対してB u - L i 0.1質量部と、テトラヒドロフランをB u - L i 1モルに対して220モル添加した。

[0148] スチレン12.5質量部を投入し、50℃からの断熱重合を行った。

次に、反応液を10℃にしたのち、スチレン5質量部とブタジエン70質量部を投入し重合を行った。

この時の、重合温度差は25℃であった。

さらにスチレン12.5質量部投入し重合を行った。

[0149] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー27）を得た。

得られた（ポリマー27）は、スチレン含有量30.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：25.1%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量77.0%、重量平均分子量14.1万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0150] 〔比較例2〕

<ポリマー28：スチレン-ブタジエン-スチレンの水添物（B1-C1-B2）>

前記（ポリマー1）と同様の基準によりB u - L iを0.089質量部、TMEDAを1.5モル、NaOAmを0.04モル添加し、第2ステップとして、ブタジエン89質量部、重合温度差12℃とし、ブロック共重合体を製造したこと以外は、（ポリマー1）と同様の操作を行い、（ポリマー28）を得た。

得られた（ポリマー28）は、スチレン含有量11.0質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.0%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量12.0万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0151] 〔比較例3〕

<ポリマー29：スチレン-スチレン・ブタジエンランダム-スチレンの水添物（B1-A1-B2）>

前記（ポリマー1）の合成と同様に、内容積が10Lの攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を使用してバッチ重合を以下の方法で行った。

はじめにシクロヘキサン5Lを反応器に張り込み、温度50℃に調整した後、全モノマー100質量部に対してBuLi0.075質量部と、TMEDAをBuLi1モルに対して1.5モルと、NaOAmをBuLi1モルに対して0.04モル添加した。

[0152] 第1ステップとして、スチレン6.0質量部を投入し、50℃から断熱重合を行なった。

[0153] 次に第2ステップとして、反応液を10℃にしたのち、スチレン13.4質量部とブタジエン75.6質量部を投入し、重合を行なった。

このときの重合温度差は25℃であった。

[0154] 次に第3ステップとして、スチレン5質量部を投入し重合を行なった。

[0155] 次に、前記（ポリマー1）の合成と同様の水添操作を行い、（ポリマー29）を得た。

得られた（ポリマー29）は、スチレン含有量24.4質量%、スチレンブロック（ブロックB）の含有量：11.5%、水添前のブタジエンブロック部のビニル結合量75.0%、重量平均分子量14.5万、水添率は98%、MFR（温度230℃、荷重2.16kg）は10.0g/10分であった。

[0156] 上述のようにして作製した水添共重合体（ポリマー1～29）の解析結果を下記表1、表2に示す。

[0157]

[表1]

ポリマー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
tan δピークがある温度(°C)	-10.0	-19.0	-13.0	-11.0	-23.0	-25.0	-8.0	-5.0	-10.0	-10.0	19.0	-36.0	-2.0	-24.0	-15.0
tan δ ピーク値	1.9	1.6	1.1	0.9	1.4	1.3	1.8	1.5	1.9	1.9	1.3	1.4	1.8	1.6	1.9
tan δ ピーク 半値幅(°C)	14.0	15.5	18.5	20.4	16.5	17.0	15.0	16.0	14.0	14.0	18.0	16.0	15.0	15.5	14.0
ビニル結含量(%)	75.0	65.0	70.0	70.0	56.0	53.0	80.0	60.0	75.0	75.0	75.0	60.0	90.0	75.0	75.0
TS量(スチレン含有量)(質量%)	24.4	32.5	28.0	28.0	28.0	28.0	14.8	42.0	24.4	24.4	50.0	10.0	10.0	10.0	24.4
水添率(%)	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
MFR(g/10分)	10.0	15.0	12.0	12.0	12.0	12.0	15.0	10.0	4.8	25.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mw(万)	14.5	14.3	14.3	14.3	14.5	14.7	14.0	13.5	15.5	13.2	13.7	14.0	15.2	14.6	14.3

[0158]

[表2]

項目	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
ポリマー														
tan δピークがある温度(°C)	-10.0	-10.0	-13.0	-10.0	-10.0	-32.0	11.0	-17.0	-10.0	-5.0	-6.0	-3.0	-28.0	-1.0
tan δピーク値	1.9	1.9	1.5	1.9	1.9	1.2	1.2	1.9	1.9	1.0	1.8	0.6	1.6	0.6
tan δピーク半値幅(°C)	14.0	14.0	18.0	14.0	14.0	17.5	20.0	14.0	14.0	21.0	16.0	22.5	17.0	22.5
ビニル結含量(%)	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	45.0	75.0	75.0	75.0	75.0	80.0	77.0	75.0	75.0
TS量(スチレン含有量)(質量%)	24.4	24.4	23.9	24.4	24.4	24.4	55.0	24.4	24.4	24.4	24.4	30.0	11.0	24.4
水添率(%)	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	75.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0	98.0
MFR(g/10分)	10.0	10.0	10.0	50.0	1.0	10.0	10.0	10.0	55.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Mw(万)	15.0	14.5	15.2	10.3	15.6	12.4	13.9	14.2	9.7	13.8	15.0	14.1	12.0	14.5

[0159] (実施例 1～26、比較例 1～3 のポリマーを用いた表面保護フィルムの特
性評価)

基材層を構成するポリプロピレン (サンアロマー社製、商品名「PC68
4S」、MFR (230℃、2.16kg 荷重) = 7.5g/10分)、及び
粘着剤層を構成する水添共重合体を各々の押出機に供給し、Tダイ方式共
押出法によって両層を一体化して共押し出し、基材層厚さ 40 μm、粘着剤層
厚さ 10 μm の表面保護フィルムを作製した。

実施例 1～26 及び比較例 1～3 で得られたポリマー 1～29 よりなる粘
着剤層を具備する表面保護フィルムを用いて、上述した密着性、初期粘着性
、粘着昂進性、糊残り性、ストップマーク、粘着面同士の易剥離性の評価を
行った。

評価結果を下記表 3 及び表 4 に示す。

[0160]

[表3]

		実施例														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	ポリマー	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	接着性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	◎
	初期接着性	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	◎
	粘着促進性	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○
	糊残り性	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○
	ストップマーク	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
	粘着面同士の剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○

[0161]

[表4]

	比較例													
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
ポリマー	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
密着性	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎	○	○	○
初期粘着性	◎	◎	◎	◎	○	×	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	○
粘着前進性	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	×	×	○	×	×	×
粘残り性	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	×	×	○	○	×	×	×
ストップマーク	○	◎	×	×	◎	◎	○	○	×	○	×	×	×	×
粘着面同士の易剥離性	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	×	×

[0162] 表3及び表4に示すように、実施例1～26においては、いずれも、優れた粘着面同士の易剥離性を発揮した。

さらに、実施例1～17は密着性、初期粘着性、粘着昂進性、ストップマーク、糊残り性においても優れた性能を発揮した。

[0163] 一方、比較例1、3においては、ポリマー25、27の $\tan \delta$ のピーク高さが低く半値幅も広いものであるため、粘着面同士が貼りついた際過度に貼りつく部分があり、粘着面同士の易剥離性において特性が悪化した。また、粘着昂進性、ストップマーク、糊残り性においても実用上良好な評価が得られなかった。

[0164] また、比較例2においては、ポリマー26がスチレンとブタジエンとが含まれる共重合体ブロックAを含有していないため、初期粘着力は優れているものの、粘着面同士が貼りついた際過度に貼りつき、粘着面同士の易剥離性において特性が悪化した。また、粘着昂進性、ストップマーク、糊残り性においても実用上良好な評価が得られなかった。

[0165] 本出願は、2016年1月19日に日本国特許庁に出願された日本特許出願（特願2016-008245）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0166] 本実施形態の水添共重合体は、プラスチック改質材、アスファルト改質材、自動車部品（自動車内装材料、自動車外装材料）、食品包装容器等の各種容器、家電用品、医療機器部品、工業部品、玩具、履物、粘接着材、各種製品・部品の表面保護フィルム等の材料として、産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

- [請求項1] ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロック A を含み、
 動的粘弾性測定(1 Hz)により得られる $\tan \delta$ ピークが -40°C ~ 20°C の範囲にあり、
 前記 $\tan \delta$ ピークの値が 0.8 以上であり、
 前記 $\tan \delta$ ピークの半値幅が 22°C 以下である、
 水添共重合体。
- [請求項2] 前記水添共重合体中の水添前の共役ジエン単量体単位のビニル結合量が 50% 以上である、
 請求項 1 に記載の水添共重合体。
- [請求項3] 前記水添共重合体中のビニル芳香族化合物単量体単位の含有量が 10 ~ 50 質量% である、
 請求項 1 又は 2 に記載の水添共重合体。
- [請求項4] 前記水添共重合体の共重合体ブロック A 中に含有されるビニル芳香族単量体単位と共役ジエン単量体単位の質量比率が、ビニル芳香族単量体単位 / 共役ジエン単量体単位 = $5 / 95 \sim 40 / 60$ である、
 請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の水添共重合体。
- [請求項5] 前記水添共重合体中の共役ジエン単量体単位に基づく二重結合の水添率が 85% 以上である、
 請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の水添共重合体。
- [請求項6] 前記水添共重合体の構造が、 $B - (A - B)_n$ 、 $(B - A)_n$ 、 $[(B - A)_n]_m - X$ 、もしくは、 $C - (B - A - B)_n$ である、
 請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の水添共重合体。
 A : ビニル芳香族化合物単量体単位と共役ジエン単量体単位とが含まれる共重合体ブロック
 B : ビニル芳香族化合物単量体の重合体ブロック
 C : 共役ジエン単量体の重合体ブロック

m : 2 以上の整数

n : 1 以上の整数

- [請求項7] 前記水添共重合体のメルトフローレート(g/10分)が、温度230°C、荷重2.16kgの条件下で、1~50g/10分である、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の水添共重合体。
- [請求項8] 重量平均分子量が5~20万である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の水添共重合体。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載の水添共重合体を含む組成物。
- [請求項10] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載の水添共重合体を含む成形体。
- [請求項11] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載の水添共重合体を含む表面保護フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/001233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F297/04(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

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)
C08F297/04, C08F8/04, C08L53/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/018743 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims 1 to 15; paragraphs [0096] to [0152]; preparation examples 1 to 8 & CN 102119190 A paragraph [0534]	1-11
A	JP 2006-225477 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims 1, 2; paragraphs [0078], [0079] (Family: none)	1-11
A	JP 2005-255882 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 1 to 3; paragraphs [0047] to [0049] (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 30 January 2017 (30.01.17)	Date of mailing of the international search report 07 February 2017 (07.02.17)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/001233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-184253 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 05 July 1994 (05.07.1994), claim 1; paragraphs [0017] to [0026]; examples 3, 4; comparative examples 1, 4 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08F297/04(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08F297/04, C08F8/04, 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 1971-2017年
 日本国実用新案登録公報 1996-2017年
 日本国登録実用新案公報 1994-2017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
A	WO 2010/018743 A1（旭化成ケミカルズ株式会社）2010.02.18 請求項 1-15、[0096] - [0152] 製造例 1-8 & CN 102119190 A、[0534]	1-11
A	JP 2006-225477 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2006.08.31 請求項 1、2、[0078]、[0079] （ファミリーなし）	1-11

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 30.01.2017

国際調査報告の発送日
 07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 J	4 7 7 2
中村 英司		
電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 7	

C (続き) . 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
A	JP 2005-255882 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005. 09. 22 請求項 1-3、[0047] - [0049] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 06-184253 A (旭化成工業株式会社) 1994. 07. 05 請求項 1、[0017] - [0026] 実施例 3、4、比較例 1、4 (ファミリーなし)	1-11