

(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
2013 年 4 月 4 日(04.04.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/047690 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 297/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/074950

(22) 国際出願日: 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)

(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 2011-214648 2011 年 9 月 29 日(29.09.2011) JP
特願 2012-159631 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP
特願 2012-159632 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP
特願 2012-159633 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(71) 出願人 (米国についてのみ): 小坂 尚之(KO-SAKA Naoyuki), 石原 稔久(ISHIHARA Toshihisa), 高柳 健二郎(TAKAYANAGI Kenjiro).

(74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER, RESIN COMPOSITION, FILM AND CONTAINER

(54) 発明の名称: 水素化ブロック共重合体、樹脂組成物、フィルム及び容器

(57) Abstract: Provided is a hydrogenated block copolymer which has an excellent balance among transparency, optical characteristics, flexibility, mechanical properties, moldability, heat resistance, gas barrier performance, low moisture absorption and non-ad-sorption of chemical liquid. Another purpose of the present invention is to provide: a resin composition which contains the hydro-genated block copolymer as a resin component; and a film and a container, each of which contains the composition. The present in-vention relates to a hydrogenated block copolymer which has a hydrogenated vinyl aromatic polymer block A and a polymer block B that contains isobutylene.

(57) 要約: 透明性、光学特性、柔軟性、機械物性、成形性、耐熱性、ガスバリア性、低吸湿性、並びに薬液非吸着性のバランスに優れた水素化ブロック共重合体を提供する。また、該水素化ブロック共重合体を樹脂成分として含有する樹脂組成物及び該組成物を含むフィルム及び容器を提供することを目的とする。本発明は、水素化ビニル芳香族重合体ブロック A と、イソブチレンを含む重合体のブロック B とを有する水素化ブロック共重合体に関する。



WO 2013/047690 A1

明 細 書

発明の名称：

水素化ブロック共重合体、樹脂組成物、フィルム及び容器

技術分野

[0001] 本発明は、透明性、光学特性、柔軟性、機械物性、成形性、耐熱性、ガスバリア性、低吸湿性、並びに薬液非吸着性にバランスよく優れた水素化ブロック共重合体に関する。本発明はまた、該水素化ブロック共重合体を樹脂成分として含有する樹脂組成物及び該組成物を含むフィルム及び容器に関する。

背景技術

[0002] 従来、ガスバリア性、透明性、柔軟性、薬液非吸着性に優れた材料として、スチレンなどのビニル芳香族化合物とイソブチレンとのブロック共重合体が知られており、その製造方法についての提案もなされている（特許文献6）。

また、成形性が悪く、射出成形により成形すると表面外観が良くないなどの欠点を改良するために、ポリプロピレンなどのポリオレフィンやパラフィンオイルなどの軟化剤との組成物とすることが知られている（特許文献1、2）。

[0003] 一方、ポリスチレンなどのビニル芳香族系重合体の芳香環を水素化して得られるビニル芳香族系重合体水素化物が知られており、このものは、低複屈折性に優れていることから、光学レンズや光ディスクとして使用できることが知られている（特許文献3）。これに対し、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体を水素化することにより、柔軟性に優れたビニル芳香族系共重合体水素化物が得られることが知られている（特許文献4、5、7、8）

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2005-187722号公報

特許文献2：日本国特開2005-105164号公報

特許文献3：日本国特開平1-317728号公報

特許文献4：日本国特表2002-540229号公報

特許文献5：日本国特表2003-502470号公報

特許文献6：日本国特開平11-100420号公報

特許文献7：日本国特開2007-16217号公報

特許文献8：国際公開第2003/18656号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らの詳細な検討によれば、前記特許文献6に記載されているような共重合体は成形性が悪く、射出成形により成形すると表面外観が良くないなどの欠点を有していることが見出された。また、前記特許文献6のような欠点を改良する前記特許文献1又は2は、ポリオレフィンや軟化剤の配合で柔軟性、透明性、ガスバリア性が悪化する問題がある。また、前記特許文献3に記載されているようなビニル芳香族系重合体水素化物は、弾性率が高い反面、脆いという欠点がある。さらに、前記特許文献4、5、7及び8に記載されているようなビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体を水素化したものは、ビニル芳香族系重合体水素化物に比べて透明性がやや悪くなる場合があり、さらにガスバリア性とのバランスが両立しないという欠点がある。

本発明は、透明性、光学特性、柔軟性、機械物性、成形性、耐熱性、ガスバリア性、低吸湿性、並びに薬液非吸着性にバランスよく優れた水素化ブロック共重合体を提供することを課題とする。本発明はまた、該水素化ブロック共重合体を樹脂成分として含有する樹脂組成物及び該組成物を含むフィルム及び容器を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討し、特定の組成を持つビニ

ル芳香族系ブロック共重合体を水素化することにより、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち本発明は、以下の〔１〕～〔１７〕を要旨とする。

[0008] 〔１〕 水素化ビニル芳香族重合体ブロックＡと、イソブチレンを主体とする重合体のブロックＢとを有する水素化ブロック共重合体。

〔２〕 重量平均分子量が１００００以上、２０００００以下である〔１〕に記載の水素化ブロック共重合体。

〔３〕 前記水素化ビニル芳香族重合体ブロックＡが、芳香環が水素化された水素化ポリスチレンブロックである〔１〕または〔２〕に記載の水素化ブロック共重合体。

〔４〕 前記水素化ビニル芳香族重合体ブロックＡの芳香環の水素化率が５０モル％以上である〔１〕～〔３〕のいずれか１に記載の水素化ブロック共重合体。

〔５〕 前記イソブチレンを含む重合体のブロックＢが、単量体成分として、イソブチレンを７０質量％以上含有する〔１〕～〔４〕のいずれか１に記載の水素化ブロック共重合体。

〔６〕 前記水素化ビニル芳香族重合体ブロックＡを２つと、前記イソブチレンを含む重合体のブロックＢを１つ有する〔１〕～〔５〕のいずれか１に記載の水素化ブロック共重合体。

〔７〕 前記水素化ブロック共重合体の全質量に対する前記水素化ビニル芳香族重合体ブロックＡの含有割合が、４０質量％以下である〔１〕～〔６〕のいずれか１に記載の水素化ブロック共重合体。

〔８〕 〔１〕～〔７〕のいずれか１に記載の水素化ブロック共重合体を含む樹脂組成物。

〔９〕 更に、プロピレンを主成分とするポリオレフィンを含む〔８〕に記載の樹脂組成物。

〔１０〕 前記プロピレンを主成分とするポリオレフィンが、プロピレンと、エチレン及び炭素数４から８のオレフィンのうち少なくとも一方との共重

合体である〔９〕に記載の樹脂組成物。

〔１１〕 前記水素化ブロック共重合体の含有量が１０～９０質量％で、前記プロピレンを主成分とするポリオレフィンの含有量が９０～１０質量％である〔９〕又は〔１０〕に記載の樹脂組成物。

〔１２〕 更に、エチレンと環状オレフィンとの共重合体、及び環状オレフィンの開環重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも１つの非晶性ポリオレフィンを含む〔８〕に記載の樹脂組成物。

〔１３〕 前記水素化ブロック共重合体の含有量が５～９０質量％で、前記非晶性ポリオレフィンの含有量が９５～１０質量％である〔１２〕に記載の樹脂組成物。

〔１４〕 更に、水素化ビニル芳香族重合体、及び水素化ビニル芳香族重合体ブロックと水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックとを有する水素化ブロック共重合体から選ばれる少なくとも１つの水素化ビニル芳香族ブロック共重合体を含む〔８〕に記載の樹脂組成物。

〔１５〕 〔１〕～〔７〕のいずれか１に記載の水素化ブロック共重合体の含有量が５～９０質量％で、前記水素化ビニル芳香族ブロック共重合体の含有量が９５～１０質量％である〔１４〕に記載の樹脂組成物。

〔１６〕 〔８〕～〔１５〕のいずれか１に記載の樹脂組成物を含むフィルム。

〔１７〕 〔８〕～〔１５〕のいずれか１に記載の樹脂組成物を含む容器。

発明の効果

〔０００９〕 本発明によれば、透明性、光学特性、柔軟性、機械物性、成形性、耐熱性、ガスバリア性、低吸湿性、薬液非吸着性のバランスに優れた水素化ブロック共重合体と、該水素化ブロック共重合体を樹脂成分として含有する樹脂組成物及び該組成物を含むフィルム及び容器が提供される。

発明を実施するための形態

〔００１０〕 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施す

ることができる。

本明細書において“質量％”と“重量％”、及び“質量部”と“重量部”とは、それぞれ同義である。

[0011] [水素化ブロック共重合体]

本発明の水素化ブロック共重合体は、水素化ビニル芳香族重合体ブロックAと、イソブチレンを主体とする重合体のブロックBとを有することを特徴とする。

[0012] 本発明の水素化ブロック共重合体の水素化ビニル芳香族重合体ブロックAを構成する、水素化前の単体のビニル芳香族類としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環等の芳香環にビニル基が結合したものが挙げられ、この芳香環にはビニル基以外の置換基が結合していてもよい。具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、4-モノクロロスチレン、4-クロロメチルスチレン、4-ヒドロキシメチルスチレン、4-*t*-ブトキシスチレン、ジクロロスチレン、4-モノフルオロスチレン、4-フェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレンが好ましく用いられ、さらにスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレンが好ましく用いられる。最も好ましくはスチレンが用いられる。これらのビニル芳香族類は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0013] なお、水素化ビニル芳香族重合体ブロックAは、通常、単体として水素化されたビニル芳香族類のみで構成されるブロックであるが、本発明の目的を損なうことのない範囲において、例えば水素化ビニル芳香族重合体ブロックAの全重量の50質量％以下の割合でビニル芳香族類以外の単体成分を含んでいてもよい。

[0014] 一方、イソブチレンを主体とする重合体のブロックBは、単量体成分としてイソブチレンを、イソブチレンを主体とする重合体のブロックBの全重量の50質量%より多く含有し、好ましくは55質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80～100質量%イソブチレンを含有するものであり、上記の範囲において、他の単量体が共重合されていてもよい。イソブチレンを主体とする重合体のブロックB中に単量体成分としてイソブチレンを上記の範囲で含むことにより、透明性、光学特性、柔軟性、機械物性、ガスバリア性、低吸湿性、薬液非吸着性にバランスよく優れた水素化ブロック共重合体を得られる。

なお「イソブチレンを主体とする重合体」とは、イソブチレンをブロックBの全重量の50質量%より多く含有することを意味する。

イソブチレンを主体とする重合体のブロックBがイソブチレン以外の他の単量体成分を含む場合、他の単量体としては、イソブチレンとカチオン重合可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、上記のビニル芳香族類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の1種又は2種以上が挙げられる。

[0015] 本発明の水素化ブロック共重合体は、1以上のセグメントA（水素化ビニル芳香族重合体ブロックA）と1以上のセグメントB（イソブチレンを主体とする重合体のブロックB）を有し、その組み合わせは、本発明の効果をえられる範囲であれば特に限定されず、具体的には $A-B$ 、 $A-(B-A)_n$ 、 $(A-B)_m$ 、 $B-A-(B-A)_n-B$ （ただし、 n は1以上の整数、 m は2以上の整数を表す）等の構造が挙げられる。

この中でも、2以上のセグメントAと1以上のセグメントBを有することが本発明の効果をえるためには好ましく、これらのうち、 $A-(B-A)_n$ 、特に $A-B-A$ の構造を有するものがさらに好ましい。

[0016] また、本発明の水素化ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

[0017] 本発明の水素化ブロック共重合体の水素化ビニル芳香族重合体ブロックA

の含有量は、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上で、好ましくは95質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは60質量%以下、特に好ましくは40質量%以下である。水素化ブロック共重合体の水素化ビニル芳香族重合体ブロックAの含有量が上記上限値以下であることにより、柔軟性や弾力性が良好なものとなり、耐衝撃性に優れる傾向にあり、一方、上記下限値以上であることにより、耐熱性が良好なものとなる傾向にある。

[0018] なお、本発明の水素化ブロック共重合体は、水素化ビニル芳香族重合体ブロックAと、イソブチレンを主体とする重合体のブロックBを有するものであればよく、水素化ビニル芳香族重合体ブロックAとイソブチレンを主体とする重合体のブロックB以外の他の重合体又は共重合体ブロックCを有していてもよい。この場合、他のブロックCとしては、例えば、イソブチレンを主体とする重合体のブロックBにおいて、イソブチレンの含有量が50質量%未満である重合体又は共重合体ブロックや、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネンの1種又は2種以上よりなる重合体又は共重合体ブロックが挙げられる。

ただし、本発明の水素化ブロック共重合体中の他のブロックCの含有量が多過ぎると、水素化ビニル芳香族重合体ブロックAとイソブチレンを主体とする重合体のブロックBとを含有することによる本発明の水素化ブロック共重合体の効果が損なわれるおそれがあるため、本発明の水素化ブロック共重合体が他のブロックCを含有する場合、その含有量は、水素化ブロック共重合体の全重量に対して40質量%以下、特に20質量%以下であることが好ましい。

[0019] 本発明の水素化ブロック共重合体の製造方法としては、上記の構造が得られるものであればどのような製造方法を用いてもよい。例えば、前掲の特許文献6（日本国特開平11-100420号公報）に記載される方法により、ルイス酸触媒等を用いて有機溶媒中でカチオン重合を行うことによって得られるビニル芳香族系ブロック共重合体の芳香環を水素化することによって

得ることができる。

[0020] ビニル芳香族系ブロック共重合体の芳香環の水素化方法や反応形態などは特に限定されず、公知の方法に従って行えばよいが、水素化率を高くすることができ、また、重合体鎖切断反応の少ない水素化方法が好ましい。このような好ましい水素化方法としては、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウムなどから選ばれる少なくとも1種の金属を含む触媒を用いて行う方法が挙げられる。この水素化触媒は、不均一系触媒、均一系触媒のいずれも使用可能であり、水素化反応は有機溶媒中で行うことが好ましい。

[0021] 不均一系触媒は、金属又は金属化合物のままで、又は適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素、フッ化カルシウムなどが挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。触媒成分の担持量は、触媒成分と担体との合計量に対して通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上で、通常60質量%以下、好ましくは50質量%以下である。

[0022] 均一系触媒としては、ニッケル、コバルト、チタン又は鉄などの金属化合物と、有機アルミニウムや有機リチウムのような有機金属化合物とを組み合わせた触媒；ロジウム、パラジウム、ルテニウム、レニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの有機金属錯体などを用いることができる。

[0023] 上記金属化合物としては、各金属のアセチルアセトン塩、ナフテン酸塩、シクロペンタジエニル化合物、シクロペンタジエニルジクロロ化合物などが用いられる。有機アルミニウムとしては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリドなどのハロゲン化アルキルアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどの水素化アルキルアルミニウムなどが使用される。

[0024] 有機金属錯体としては、上記各金属の γ -ジクロロ- π -ベンゼン錯体、

ジクロロートリス（トリフェニルホスフィン）錯体、ヒドリドクロロートリス（トリフェニルホスフィン）錯体などが挙げられる。

[0025] これらの水素化触媒は、それぞれ単独で、又は２種以上組み合わせて用いることができる。水素化触媒の使用量は、ビニル芳香族系ブロック共重合体１００質量部当たりの触媒有効成分量として、通常０．００１質量部以上、好ましくは０．００５質量部以上、より好ましくは０．０１質量部以上で、通常５０質量部以下、好ましくは３０質量部以下、より好ましくは１５質量部以下である。

[0026] 水素化反応は、５～２５ＭＰａの圧力、１００～２００℃の温度下にて、溶媒としてシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ｎ－オクタン、デカリン、テトラリン、ナフサ等の飽和炭化水素系溶媒あるいは、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒を用いて行なうことが好ましい。溶媒の使用量には特に制限はないが、通常、ビニル芳香族系ブロック共重合体１００質量部に対して１００質量部以上、１０００質量部以下である。

[0027] ビニル芳香族系ブロック共重合体の芳香環の水素化率は、好ましくは５０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上、更に好ましくは９０モル％以上である。水素化率が上記下限値以上であることにより、透明性、耐熱性、成形性に優れたものとなる。芳香環の水素化率は例えば、¹H-NMRにより、０．５～２．５ｐｐｍ付近の脂肪族由来のピークと６．０～８．０ｐｐｍ付近の芳香環由来のピークの積分値から算出することができる

[0028] 上記水素化反応終了後に水素化ブロック共重合体を回収する方法は、特に限定されない。回収方法としては、通常、濾過、遠心分離等の方法により水素化触媒残渣を除去した後、水素化ブロック共重合体が溶解した溶液から、スチームストリッピングにより溶媒を除去するスチーム凝固法、減圧加熱下で溶媒を除去する直接脱溶媒法、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の、水素化ブロック共重合体の貧溶媒中に溶液を注いで水素化ブロック共重合体を析出、凝固させる凝固法などの公知の方法を採用することができる。

[0029] 本発明の水素化ブロック共重合体は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が、好ましくは10000以上、より好ましくは30000以上、更に好ましくは50000以上で、好ましくは200000以下、より好ましくは150000以下、更に好ましくは130000以下である。水素化ブロック共重合体の M_w が上記下限値以上であることにより、得られる成形体の機械強度、耐熱性、成形性が良好なものとなり、上記上限値以下であることにより、加工時の溶融粘度が下がり、成形性が良好なものとなる傾向にある。

[0030] 本発明の水素化ブロック共重合体の分子量分布は、使用目的に応じて適宜選択できるが、上記のGPCにより測定されるポリスチレン換算の M_w と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）で、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、特に好ましくは2以下である。 M_w/M_n が上記上限値以下であると、成形性や耐熱性、透明性などに優れる成形体を得られやすいため好ましい。

[0031] 本発明の水素化ブロック共重合体は、230℃（ノズル径2mm）のメルトフローレート（MFR）の下限値が、通常0.01、好ましくは0.1、より好ましくは0.5、最も好ましくは1であり、該MFRの上限値が通常500、好ましくは200、より好ましくは100、最も好ましくは50である。MFRが上記下限値以上であることにより、成形及び製造に適した粘度で製造が容易となり、上記上限値以下であることにより、加工時の成形性が良好となり、製品の機械物性が十分なものとなりやすいため好ましい。

[0032] 本発明の水素化ブロック共重合体の射出成形性及び透明性は、全ヘーズ及び内部ヘーズの値から評価することができる。特に、全ヘーズは共重合体の表面凹凸（粗さ）を反映するため、射出成形性を評価することができる。測定方法は実施例に記載した方法を用いることができる。実施例に記載した方法で測定したときに、本発明の水素化ブロック共重合体の全ヘーズは、表面凹凸の観点から、30%以下であることが好ましく、25%以下であること

が更に好ましい。また、下限はなく、小さいほうが好ましい。

本発明の水素化ブロック共重合体の内部ヘーズは、透明性の観点から、10%以下であることが好ましく、8%以下であることが更に好ましい。また、下限はなく、小さいほうが好ましい。

[0033] 本発明の水素化ブロック共重合体のA硬度は、用途に応じ適宜調整することができる。

測定方法は実施例に記載した方法を用いることができる。上記の方法により測定されるA硬度は15以上であることが好ましく、30以上であることがさらに好ましい。また、99以下であることが好ましく、97以下であることが更に好ましい。A硬度が上記下限値以上であることにより、成形性や耐熱性に優れた成形体を得ることができる傾向があり、一方、上記上限値以下であることにより、柔軟性、耐衝撃性に優れた成形体を得られやすい傾向にある。

[0034] 本発明の水素化ブロック共重合体のガスバリア性は、実施例に記載した方法で測定したときに、 $5\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下であることが好ましく、 $3\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下であることが更に好ましい。また、下限はなく、小さいほうが好ましい。上記上限値以下であることにより、ガスバリア性（水蒸気バリア性）が良好となる傾向にある。

[0035] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、本発明の水素化ブロック共重合体を含むものであり、必要に応じて本発明の水素化ブロック共重合体と他の樹脂成分、各種添加剤などを含む樹脂組成物とすることができる。

以下、本発明の水素化ブロック共重合体を「水素化ブロック共重合体（X）」と表すことがある。

[0036] 本発明の樹脂組成物が含有する他の樹脂成分（Y）としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体のようなエチレン・ α -オレフィン共重合体、ポリ

エチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー１樹脂、非晶性を有するポリオレフィン等のポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ナイロン６、ナイロン６６等のポリアミド系樹脂、アラミド系樹脂、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芳香族ポリエステル系樹脂、ポリ乳酸、ポリブチレンサクシネート、ポリカプロラク톤等脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジヒドロキシポリシロキサンなどのケイ素含有軟質重合体、ポリスチレンなどのビニル芳香族重合体、エチレン・プロピレン共重合ゴム（ＥＰＭ）、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム（ＥＰＤＭ）、エチレン・ブテン共重合ゴム（ＥＢＭ）、エチレン・プロピレン・ブテン共重合ゴム等のエチレン系エラストマー、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンーイソプレンスチレンブロック共重合体、スチレンーエチレン／ブチレンーエチレンブロック共重合体、スチレンーエチレン／プロピレンーエチレンブロック共重合体等のスチレン系エラストマー、ポリブタジエン、水素化ビニル芳香族重合体、水素化スチレン／ブタジエン又はスチレン／イソプレンスチレンブロック共重合体を含むその他の水素化ビニル芳香族ブロック共重合体、シクロオレフィン重合体、シクロオレフィン共重合体などが挙げられる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0037] なかでも、透明性、耐熱性、ガスバリア性、並びに薬液非吸着性のバランスに優れることから、水素化ビニル芳香族重合体、水素化ビニル芳香族ブロック共重合体、シクロオレフィン重合体、シクロオレフィン共重合体、ポリオレフィン樹脂が好ましい。

[0038] [水素化ブロック共重合体 (X) とプロピレンを主成分とするポリオレフィン (Y-1) の樹脂組成物]

ポリオレフィン樹脂の中でも、プロピレンを主成分とするポリオレフィン (Y-1) (本発明において、単に「ポリオレフィン (Y-1)」と称することがある。) は、本発明の水素化ブロック共重合体との相溶性も良好であり、プロピレンとの樹脂組成物としても、透明性を損なうことがない。従って、(Y-1) を含有する樹脂組成物は、透明性、光学特性、柔軟性、機械物性、成形性、耐熱性、ガスバリア性、低吸湿性、薬液非吸着性のバランスに優れる上に、特に、優れた透明性を有すると共に、ガスバリア性、水蒸気非透過性に優れるため、各種容器やフィルム、その他の製品の成形材料として幅広い用途に用いることができる。

なお、「プロピレンを主成分とする」とは原料の単量体成分全体に対してプロピレンを50モル%より多く含むことを意味する。

[0039] <ポリオレフィン (Y-1)>

プロピレンを主成分とするポリオレフィン (Y-1) は、単量体成分としてプロピレンを主成分とする原料を重合又は共重合して得られるものであり、プロピレン単独重合体 (ポリプロピレン)、或いは、プロピレンを主体とするプロピレンと他のオレフィンとの共重合体が挙げられる。ポリオレフィン (Y-1) がプロピレンと他のオレフィンとの共重合体である場合、他のオレフィンとしてはエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-メチル-1-ペンテン、スチレン等の α -オレフィンの1種又は2種以上が挙げられ、これらのうち、特にエチレンおよびまたはブテンとの共重合体は、耐熱性と耐衝撃性、透明性等のバランスに優れるため好ましい。プロピレンと他のオレフィンとの共重合体としては、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン共重合体などが挙げられる。これらのプロピレン系共重合体においては、プロピレン/他のオレフィンの組成比 (モル比) は、プロピレン/他のオレフィン=50/50以上であり、特にプロピレン/他のオレフィ

ン＝96／4～70／30であることが好ましい。プロピレン系共重合体に含まれるプロピレンの割合が上記範囲内で大きいほど耐熱性と透明性のバランスが良好となる傾向にあり、一方、プロピレンの割合が上記範囲内で少ないほど耐衝撃性が良好となる傾向にある。

[0040] <水素化ブロック共重合体（X）とポリオレフィン（Y－1）の含有割合>

本発明の樹脂組成物において、本発明の水素化ブロック共重合体（X）とプロピレンを主成分とするポリオレフィン（Y－1）の含有割合は、水素化ブロック共重合体（X）が10～90質量%で、（Y－1）が90～10質量%であることが好ましい。水素化ブロック共重合体（X）の含有割合が上記下限値以上であると、水素化ブロック共重合体（X）を配合することによる柔軟性とガスバリア性のバランスの改善効果を十分に得られるために好ましく、水素化ブロック共重合体（X）の含有割合が上記上限値以下であるとポリオレフィン（Y－1）を配合することによる耐熱性の効果を十分に得ることができるために好ましい。これらの効果をより高める観点から、より好ましい含有割合は、水素化ブロック共重合体（X）が20～80質量%、ポリオレフィン（Y－1）が80～20質量%で、特に好ましくは水素化ブロック共重合体（X）が30～70質量%、ポリオレフィン（Y－1）が70～30質量%である。

[0041] なお、本発明の樹脂組成物には、本発明の水素化ブロック共重合体（X）の1種のみが含まれていてもよく、前述のブロックAやブロックBの構成成分や組成、重量平均分子量や芳香環の水素化率などの異なる2種以上の水素化ブロック共重合体（X）が含まれていてもよい。同様にポリオレフィン（Y－1）についても、プロピレンを主成分とするポリオレフィン（Y－1）の1種のみが含まれていてもよく、プロピレンの共重合成分や共重合組成などの異なる2種以上のプロピレンを主成分とするポリオレフィン（Y－1）が含まれていてもよい。

[0042] 本発明の樹脂組成物には、本発明の水素化ブロック共重合体（X）とプロピレンを主成分とするポリオレフィン（Y－1）以外にも、必要に応じて他

の樹脂成分、各種添加剤などを含んでいてもよい。また、水素化ブロック重合体（X）とポリオレフィン（Y-1）を含む樹脂組成物において、他の樹脂成分、各種添加剤などの含有量は、本発明の効果、特に透明性及びガスバリア性を得るために、樹脂組成物中の含有量として30質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることが更に好ましい。

[0043] [水素化ブロック共重合体（X）と非晶性ポリオレフィン（Y-2）の樹脂組成物]

ポリオレフィン樹脂の中でも、非晶性ポリオレフィン（Y-2）は、本発明の水素化ブロック共重合体との相溶性も良好であり、プロピレンとの樹脂組成物としても、透明性を損なうことが、非晶性ポリオレフィン（Y-2）との樹脂組成物としても非晶性ポリオレフィン（Y-2）本来の耐衝撃性を損なうことがなく、また、水素化ブロック共重合体（X）と非晶性ポリオレフィン（Y-2）は、屈折率が近似しているため、透明性に優れた樹脂組成物とすることができる。このため、柔軟で成形性に優れる上に、耐衝撃性、透明性、ガスバリア性に優れた樹脂組成物を提供することができる。

[0044] <非晶性ポリオレフィン（Y-2）>

本発明の樹脂組成物に含まれる非晶性ポリオレフィン（Y-2）は、エチレンと環状オレフィンの共重合体（y1）（以下、「共重合体（y1）」と称す場合がある。）、及び環状オレフィンの開環重合体の水素添加物（y2）（以下、「水添開環重合体（y2）」と称す場合がある。）から選ばれる非晶性（すなわち、DSC測定により融点を実質的に観測されない性質）を有するポリオレフィン（Y-2）である。なお、共重合体（y1）は、エチレンと環状オレフィンとからなる共重合体に限らず、エチレンと環状オレフィンとエチレン以外のオレフィンとの共重合体であってもよい。

[0045] 非晶性ポリオレフィン（Y-2）の数平均分子量又は極限粘度数は、特に限定されることなく目的等に応じて適宜好適なものを採用することができるが、一般的には、数平均分子量が10000～500000の範囲内であるか、又はデカリン中135℃で測定した極限粘度数が0.01～20dL／

gの範囲内であることが好ましい。非晶性ポリオレフィン（Y-2）の数平均分子量又は極限粘度数が上記上限値以下であると成形性の観点から好ましく、上記下限値以上であると靱性の観点から好ましい。

[0046] 非晶性ポリオレフィン（Y-2）の好ましい具体例としては、例えば、後述の式（1）で表される繰り返し単位を有するポリマーや、後述の式（2）で表される繰り返し単位を有するポリマーが挙げられるが、本発明で用いる非晶性ポリオレフィン（Y-2）は、何ら以下のものに限定されるものではない。

[0047] <共重合体（y 1）>

共重合体（y 1）におけるエチレンの共重合成分の環状オレフィンとしては、例えば、ノルボルネン、ビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、5, 6-ジメチルビシクロ〔2. 2. 1〕-2-ヘプテン、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕-3-ードデセン、8-メチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕-3-ードデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕-3-ードデセン等のノルボルネン類が挙げられる。これらの環状オレフィンは、更にアルキル基、ハロゲン、エステル、ニトリル、ピリジル等の極性基等の置換基を有していてもよい。これらの環状オレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、ノルボルネン、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕-3-ードデセンが好ましい。

[0048] また、共重合体（y 1）がエチレン以外のオレフィンを共重合成分として含む場合、そのオレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数3～20の α -オレフィン等が挙げられる。これらのオレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] 共重合体（y 1）に含まれる単量体成分としてのエチレンと環状オレフィンの割合は、エチレン／環状オレフィンのモル比として、エチレン／環状オ

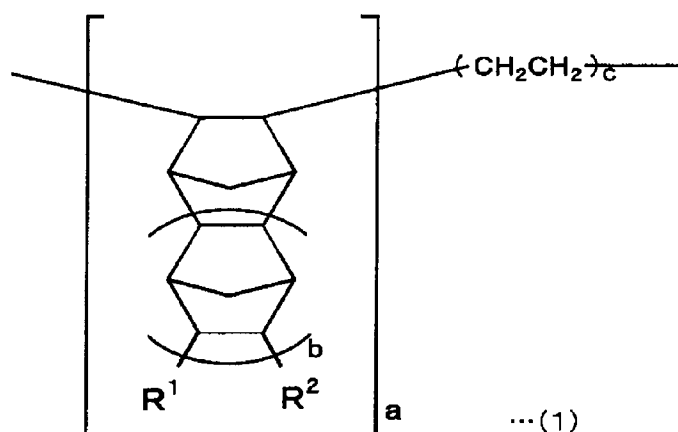
レフィン＝80／20～30／70の範囲であることが好ましい。この範囲においてエチレンが少ないほど共重合体（y 1）のガラス転移温度が高くなり耐熱性に優れたものとなる傾向にあり、また、この範囲において多いほど共重合体（y 1）の成形性が良好となる傾向にあり、また靱性が優れたものとなる傾向にある。

[0050] また、共重合体（y 1）が単量体成分としてエチレン以外のオレフィンを含む場合、エチレンと環状オレフィンとの共重合体としての特性を維持するために、エチレン以外のオレフィンの割合は、エチレンに対して50モル％以下、特に30モル％以下であることが好ましい。

[0051] このような共重合体（y 1）の製造方法は特に限定されることなく、公知の種々の製造方法を採用することができる。共重合体（y 1）は、例えば、エチレン及び環状オレフィン、又はそれらと必要に応じて用いられるエチレン以外のオレフィンを、液相で共重合させることによって製造することができる。該液相での共重合は、例えば、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒中で、 -50°C ～ 100°C の範囲内の温度、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の範囲内の圧力で行うことができる。

[0052] 共重合体（y 1）としては例えば下記式（1）で表される繰り返し単位を有するポリマーであることが好ましい。

[0053] [化1]



[0054] 上記式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、炭化水素残基、又はハロゲン、エステル、ニトリル、又はピリジル等の極性基を示す。また、 R^1 及び R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。 a は1以上の整数、 b は0以上の整数、 c は1以上の整数である。

[0055] 共重合体(y_1)は市販品として入手可能であり、その具体例としては、三井化学(株)製の商品名「アペル(登録商標)」、ポリプラスチック株式会社の商品名「トパス(登録商標)」等が挙げられる。

[0056] <水添開環重合体(y_2)>

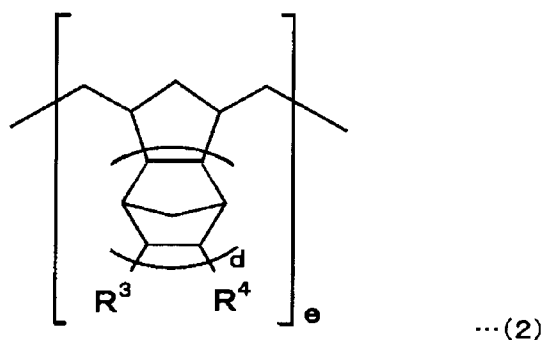
水添開環重合体(y_2)を構成する環状オレフィンとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-メチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5,6-ジメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン等のノルボルネン類などが挙げられる。これらの環状オレフィンは、更にアルキル基、ハロゲン、エステル、ニトリル、ピリジル等の極性基等の置換基を有していてもよい。これらの環状オレフィンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 水添開環重合体(y_2)の製造方法も特に限定されことなく、公知の種々の製造方法が採用可能である。水添開環重合体(y_2)は、例えば、環状オレフィンを開環重合した後、生成した重合体が有するオレフィン性不飽和結合部分を水素化することによって製造することができる。該開環重合は、例えば、環状オレフィンを、遷移金属化合物又は白金族金属化合物と有機アルミニウム化合物等の有機金属化合物を含む触媒系において、必要に応じて

脂肪族又は芳香族の第三級アミン等の添加剤の存在下に、 $-20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度、 $0\sim 50\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の範囲内の圧力で行うことができる。また該水素化は、通常の水素化触媒の存在下で行うことができる。

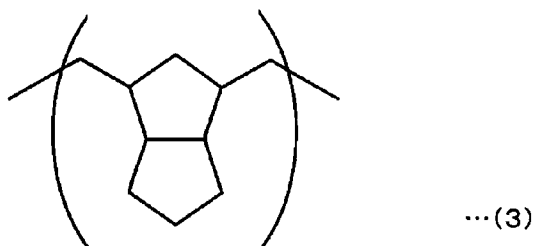
[0058] 水添開環重合体 (y 2) としては例えば下記式 (2) で表される繰り返し単位を有するポリマーであることが好ましい。

[0059] [化2]



[0060] 上記式 (2) 中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素原子、炭化水素残基、またはハロゲン、エステル、ニトリル、又はピリジル等の極性基を示す。なお、 R^3 と R^4 はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。 e は 1 以上の整数、 d は 0 または 1 以上の整数である。なお、水添開環重合体 (y 2) は上記式 (2) で表される構造のうち、異なる構造のものが複数含まれていてもよい。また、上記式 (2) で表されるものの中でも、下記式 (3) で表されるものを含むことが好ましく、より具体的には、分子中に下記式 (3) で表されるものが 30 モル% 以上含まれることが好ましい。

[0061] [化3]



[0062] 水添開環重合体 (y 2) は市販品として入手可能であり、その具体例とし

ては、日本ゼオン（株）製の水添重合体 商品名「Zeonor（登録商標）」、JSR（株）製の商品名「ARTON（登録商標）」等が挙げられる。

[0063] [水素化ブロック共重合体（X）と非晶性ポリオレフィン（Y-2）の含有割合]

本発明の樹脂組成物において、本発明の水素化ブロック共重合体（X）と非晶性ポリオレフィン（Y-2）の含有割合は、水素化ブロック共重合体（X）が5～90質量%で、非晶性ポリオレフィン（Y-2）が95～100質量%であることが好ましい。（X）の含有割合が上記下限値以上であると、水素化ブロック共重合体（X）を配合することによる柔軟性と透明性、ガスバリア性のバランスが良好となる傾向にあり、水素化ブロック共重合体（X）の含有割合が上記上限値以下であると非晶性ポリオレフィン（Y-2）を配合することによるガスバリア性の向上効果が良好となる傾向にあり、この効果をより良好なものとする観点から、より好ましい含有割合は、水素化ブロック共重合体（X）が5～80質量%、非晶性ポリオレフィン（Y-2）が95～100質量%で、特に好ましくは水素化ブロック共重合体（X）が10～60質量%、成分が90～40質量%である。

[0064] なお、本発明の樹脂組成物には、本発明の水素化ブロック共重合体（X）の1種のみが含まれていてもよく、前述のブロックAやブロックBの構成成分や組成、重量平均分子量や芳香環の水素化率などの異なる2種以上の水素化ブロック共重合体（X）が含まれていてもよい。同様に非晶性ポリオレフィン（Y-2）についても、共重合体（y1）又は水添開環重合体（y2）の1種のみが含まれていてもよく、共重合成分や共重合組成などの異なる2種以上の共重合体（y1）や水添開環重合体（y2）の2種以上が含まれていてもよい。また、共重合体（y1）の1種又は2種以上と水添開環重合体（y2）の1種又は2種以上が含まれていてもよい。

[0065] 本発明の樹脂組成物には、本発明の水素化ブロック共重合体（X）と非晶性ポリオレフィン（Y-2）以外にも、必要に応じて他の樹脂成分、各種添

加剤などを含んでいてもよい。また、他の樹脂成分、各種添加剤などの含有量は、本発明の効果、特に透明性及び水蒸気透過性（ガスバリア性）を得るために、樹脂組成物中の含有量として30質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることが更に好ましい。

[0066] [水素化ブロック共重合体（X）と水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）の樹脂組成物]

水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）中でも、水素化ビニル芳香族重合体（y3）及び／又は水素化ビニル芳香族重合体ブロックaと水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbとを有する水素化ブロック共重合体（y4）（以下、単に「水素化ブロック共重合体（y4）」と称する場合がある。）を用いることで、特に、優れた透明性を有すると共に、柔軟性、透明性、ガスバリア性及び水蒸気非透過性に優れるため、各種容器やフィルム、その他の製品の成形材料として幅広い用途に用いることができる。

[0067] [水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）]

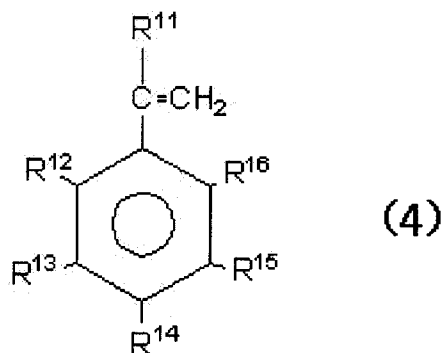
本発明の樹脂組成物に含まれる水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）のうち、水素化ビニル芳香族重合体（y3）は、ビニル芳香族類の重合体を水素化してなるものであり、水素化ブロック共重合体（y4）は、ビニル芳香族重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体のブロックとを有するブロック共重合体を水素化してなるものである。

なお「共役ジエンを主体とする重合体のブロック」とは、共役ジエンを重合体のブロックの全重量の50質量%より多く含有するものを意味する。

[0068] 水素化ビニル芳香族重合体（y3）の水素化前のビニル芳香族重合体、及び水素化ブロック共重合体（y4）の水素化前のビニル芳香族重合体ブロックの単量体成分としてのビニル芳香族類は、芳香環を有し且つ重合性のビニル基を有する化合物であればいずれのものを用いてもよい。ビニル芳香族類の代表例としては、以下の式（4）で表されるものが挙げられる。

[0069]

[化4]



[0070] (上記式(4)中、 R^{11} は、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^{12} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。)

[0071] 式(1)中の R^{11} のアルキル基は、好ましくは水素原子又は炭素原子数1～5個の低級アルキル基であり、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基などが挙げられる。 $R^{12} \sim R^{16}$ としては、好ましくは水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは水素原子又は R^{11} と同様の低級アルキル基である。 $R^{12} \sim R^{16}$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0072] ビニル芳香族類の具体例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -*t*-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノフルオロスチレン等を挙げることができる。

[0073] これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -*t*-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチル

スチレン、5-tert-ブチル-2-メチルスチレンなどが好ましく、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -プロピルスチレン、 α -イソプロピルスチレン、 α -tert-ブチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-tert-ブチルスチレンが特に好ましく、特にスチレンが好ましい。なお、水素化物において、スチレンのセグメントはシクロヘキシルエチルセグメントとなる。

[0074] これらのビニル芳香族類は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0075] 一方、水素化ブロック共重合体(y 4)の水素化前の共役ジエンを主体とする重合体ブロックの単量体成分としての共役ジエンとしては、例えば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、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの炭素数4~5の共役ジエンが挙げられ、好ましくは、1,3-ブタジエンである。なお、1,3-ブタジエンの重合は、1,4結合様式と1,2結合様式が存在するが、水素化物において、1,4結合様式はテトラメチレン連鎖に、1,2結合様式はブチレン連鎖となる。

[0076] これらの共役ジエンは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0077] なお、水素化ビニル芳香族重合体(y 3)、及び水素化ブロック共重合体(y 4)の水素化ビニル芳香族重合体ブロックaは、通常、単量体として水素化されたビニル芳香族類のみで構成されるが、本発明の目的を損なうことのない範囲において、例えば水素化ビニル芳香族重合体又は水素化ビニル芳香族重合体ブロックaの全重量の50質量%以下の割合でビニル芳香族類以外の単量体成分を含んでいてもよい。

[0078] また、水素化ブロック共重合体(y 4)における水素化共役ジエンを主体とする重合体ブロックbは、単量体成分として水素化共役ジエンを、水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbの全重量の50質量%より多く、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好まし

くは70質量%以上、特に好ましくは80~100質量%含有するものであり、上記の範囲において、他の単量体が共重合されていてもよい。水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックb中に単量体成分として水素化共役ジエンを上記の範囲で含むことにより、透明性と靱性のバランスに優れた水素化ブロック共重合体(y4)が得られる。水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbが共役ジエン以外の他の単量体成分を含む場合、他の単量体としては、共役ジエンとアニオン重合が可能な単量体であれば特に限定されないが、例えば、上記のビニル芳香族類、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネン等の1種又は2種以上が挙げられる。

[0079] 水素化ブロック共重合体(y4)は、好ましくは、2以上のセグメントa(水素化ビニル芳香族重合体ブロックa)と1以上のセグメントb(水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックB)を有し、その組合せによって、 $a-(b-a)_n$ 、 $(a-b)_m$ 、 $b-a-(b-a)_n-b$ などの構造を有するものが挙げられるが(ただし、nは1以上の整数、mは2以上の整数を表す)、これらのうち、 $a-(b-a)_n$ 、特に $a-b-a$ のトリブロック構造、または $a-b-a-b-a$ のペンタブロック構造を有するものが好ましい。

[0080] ただし、水素化ブロック共重合体(y4)は、1つのセグメントa(水素化ビニル芳香族重合体ブロックa)と1つのセグメントb(水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックb)を有するもの、すなわち $a-b$ であってもよい。

[0081] 水素化ブロック共重合体(y4)の水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbの含有量は、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは20質量%以上であり、一方、好ましくは80質量%以下であり、より好ましくは70質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下であり、特に好ましくは50質量%以下である。水素化ブロック共重合体(y4)水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbの含有量が上記上限値以下であることにより、透明性に優れる傾向

にあり、一方、上記下限値以上であることにより、靱性が良好なものとなる傾向にある。即ち、水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）は、水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbを有するものであることが好ましく、従って、本発明において、水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）としては水素化ブロック共重合体（y4）を用いることが好ましい。

[0082] なお、水素化ブロック共重合体（y4）は、水素化ビニル芳香族重合体ブロックaと、水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbを有するものであればよく、水素化ビニル芳香族重合体ブロックaと水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックb以外の他の重合体又は共重合体ブロックcを有していてもよい。この場合、他のブロックcとしては、例えば、水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbにおいて、水素化共役ジエンの含有量が50質量%未満である重合体又は共重合体ブロックや、脂肪族オレフィン類、ジエン類、ビニルエーテル類、 β -ピネンの1種又は2種以上よりなる重合体又は共重合体ブロックが挙げられる。

ただし、水素化ブロック共重合体（y4）中の他のブロックcの含有量が多過ぎると、水素化ビニル芳香族重合体ブロックaと水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックbとを含有することによる水素化ブロック共重合体（y4）の効果が損なわれるため、水素化ブロック共重合体（y4）が他のブロックcを含有する場合、その含有量は、水素化ブロック共重合体（y4）の全重量に対して40質量%以下、特に20質量%以下であることが好ましい。

[0083] なお、水素化ビニル芳香族重合体（y3）、水素化ブロック共重合体（y4）の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

[0084] 本発明で用いる水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）の水素化ビニル芳香族重合体（y3）、水素化ブロック共重合体（y4）の製造方法としては、上記の構造が得られるものであればどのような製造方法を用いて

もよいが、通常は、水素化前のビニル芳香族重合体又はビニル芳香族重合体ブロックと共役ジエンを主体とする重合体ブロックとを有するブロック共重合体を製造し、これを水素化することにより製造される。

[0085] 上記水素化前の重合体又はブロック共重合体の重合又は共重合（以下、「（共）重合」と記載し、「重合体又はブロック共重合体」を「（共）重合体」と記載する。）に用いられる開始剤としては、有機アルカリ金属からなるものや、有機アルカリ金属とルイス塩基との組み合わせからなるもの等が挙げられ、分子量分布を狭くするためには、有機アルカリ金属とルイス塩基との組み合わせからなるものが好適である。

[0086] 該有機アルカリ金属としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、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などのモノ有機リチウム化合物；ジリチオメタン、1, 4-ジリチオブタン、1, 4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリリチオベンゼンなどの多官能性有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも、有機リチウム化合物が好ましく、モノ有機リチウム化合物が特に好ましい。

[0087] これらの有機アルカリ金属は、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。有機アルカリ金属の使用量は、要求される生成（共）重合体の分子量によって適宜選択され、通常、単量体100質量部当り、通常0.05～100ミリモル、好ましくは0.10～50ミリモル、より好ましくは0.15～20ミリモルの範囲である。

[0088] ルイス塩基は分子量分布の狭い（共）重合体を得る上で有用である。ルイス塩基としては、溶液重合で通常使用されるものであれば特に制限はなく、例えば、エーテル化合物；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、ピリジンなどの第3級アミン化合物；カリウム-*tert*-アミルオキシド、カリウム-*tert*-ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド化合物；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物などが挙げられる。これらの中でも、特にエーテル化合物が、得られる（共）重合体

の分子量分布 (M_w/M_n) を十分に狭くできるので好適である。

[0089] エーテル化合物としては、特に限定はないが、炭素数が通常2～100、好ましくは4～50、より好ましくは4～20のものが好適に用いられる。具体例としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテルなどの脂肪族モノエーテル類；アニソール、フェネトール、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテルなどの芳香族モノエーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどの環状モノエーテル類；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メチルエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジアミルエーテル、エチレングリコールジオクチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、イソプロピレングリコールジメチルエーテル、イソプロピレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールジエチルエーテル、ブチレングリコールジブチルグリコールなどのアルキレングリコールジアルキルエーテル類；エチレングリコールメチルフェニルエーテルなどのアルキレングリコールアルキルアリールエーテル類；エチレングリコールジフェニルエーテルなどのアルキレングリコールジアリールエーテル類；エチレングリコールジベンジルエーテルなどのアルキレングリコールジアラルキルエーテル類などが挙げられる。

[0090] これらのルイス塩基は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのルイス塩基の使用量は、開始剤として用いる有機アルカリ金属1モルに対して通常0.001～10.0ミリモル、好ましくは0.01～5.0ミリモル、より好ましくは0.1～2.0ミリモ

ルの範囲である。

[0091] (共) 重合反応において用いられる炭化水素系溶媒としては、生成する (共) 重合体を溶解できるものであって開始剤を失活させないものであれば格別な制限はなく、例えば、*n*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*s*o*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*s*o*-オクタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂環式炭化水素類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類；などが挙げられる。これらの中でも、脂肪族炭化水素類や脂環式炭化水素類を用いると、水素添加反応をそのまま行うことができるので好ましい。これらの炭化水素系溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ、通常、原料の単量体濃度が1～30質量%になる量比で用いられる。

[0092] (共) 重合反応は、等温反応、断熱反応のいずれでもよく、通常は0～150℃、好ましくは20～120℃の重合温度範囲で行われる。反応時間は、通常0.01～20時間、好ましくは0.1～10時間の範囲である。

[0093] 反応後は、スチームストリッピング法、直接脱溶媒法、アルコール凝固法等の公知の方法で(共) 重合体を回収することができる。また、反応時に水素添加反応に不活性な溶媒を用いた場合は、反応溶液から(共) 重合体を回収せず、そのまま水素添加工程に供することができる。

[0094] このようにして得られたビニル芳香族(共) 重合体の水素化方法は、芳香環の水素化率が高く、且つ(共) 重合体鎖切断の少ない水素化方法であれば格別な制限はない。例えば、有機溶媒中で、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1種の金属を含む水素化触媒を用いて行う方法を挙げることができる。前記水素化触媒の中でも、特にニッケル触媒は、 M_w/M_n の小さい水素添加物を得ることができるので好適である。水素化触媒は、不均一系触媒、均一系触媒のいずれでもよい。

[0095] 不均一系触媒は、金属又は金属化合物のまま、又は適当な担体に担持して

用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素等が挙げられる。これらの中でも、ケイソウ土を使用すると、分子量分布をより狭くすることができて好適である。この場合の担体上の上記金属の担持量は、通常0.01～80質量%の範囲、好ましくは0.05～60質量%の範囲である。

[0096] 均一系触媒として、ニッケル、コバルト、チタン又は鉄の化合物と、有機アルミニウム化合物や有機リチウム化合物等の有機金属化合物とを組み合わせた触媒；ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体等を用いることができる。均一系触媒に用いられるニッケル、コバルト、チタン又は鉄の化合物としては、例えば、各種金属のアセチルアセトン塩、ナフテン酸塩、シクロペンタジエニル化合物、シクロペンタジエニルジクロロ化合物等が挙げられる。有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のハロゲン化アルキルアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライド等の水素化アルキルアルミニウム；などが挙げられる。有機金属錯体の例としては、上記各金属の γ -ジクロロ- π -ペンゼン錯体、ジクロロートリス（トリフェニルホスフィン）錯体、ヒドリッド-ジクロロートリス（トリフェニルホスフィン）錯体等が挙げられる。

[0097] これらの水素化触媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0098] 水素化触媒の使用量は、水素化に供する（共）重合体100質量部当り、通常0.03～50質量部、好ましくは0.16～33質量部、より好ましくは0.33～15質量部の範囲である。

[0099] 水素化方法において用いられる有機溶媒としては、例えば、前記脂肪族炭化水素類；前記脂環式炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アルコール類；エステル類などが挙げられる。これらの有機溶媒

は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができる。有機溶媒は、水素化に供する(共)重合体の濃度が、通常1～50質量%、好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～30質量%の範囲で用いられる。

[0100] 水素化反応は、温度を通常10～250℃、好ましくは50～200℃、より好ましくは80～180℃の範囲にし、水素圧力を、通常1～300 kg/cm²、好ましくは10～250 kg/cm²、より好ましくは20～200 kg/cm²の範囲にして行われる。

[0101] 水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)の水素化ビニル芳香族重合体(y3)及び水素化ブロック共重合体(y4)の芳香環の水素化率は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。水素化率が上記下限値以上であることにより、耐熱性に優れたものとなる傾向にある。芳香環の水素化率は例えば、¹H-NMRにより、0.5～2.5 ppm付近の脂肪族由来のピークと6.0～8.0 ppm付近の芳香環由来のピークの積分値から算出することができる。

[0102] 上記水素化反応終了後に水素化ビニル芳香族重合体(y3)又は水素化ブロック共重合体(y4)を回収する方法は、特に限定されない。回収方法としては、通常、濾過、遠心分離等の方法により水素化触媒残渣を除去した後、水素化ビニル芳香族重合体(y3)又は水素化ブロック共重合体(y4)が溶解した溶液から、スチームストリッピングにより溶媒を除去するスチーム凝固法、減圧加熱下で溶媒を除去する直接脱溶媒法、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等の、水素化ビニル芳香族重合体(y3)又は水素化ブロック共重合体(y4)の貧溶媒中に溶液を注いで水素化ビニル芳香族重合体(y3)又は水素化ブロック共重合体(y4)を析出、凝固させる凝固法などの公知の方法を採用することができる。

[0103] 水素化ビニル芳香族重合体(y3)又は水素化ブロック共重合体(y4)は、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグ

ラフィー（GPC）により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）が、通常5万以上、好ましくは6万以上、より好ましくは7万以上である、通常50万以下、好ましくは30万以下、より好ましくは20万以下である。水素化ビニル芳香族重合体（y3）又は水素化ブロック共重合体（y4）の M_w が上記下限値以上であることにより、得られる成形体の靱性が良好なものとなり、上記上限値以下であることにより、加工時の溶融粘度が下がり、成形性が良好なものとなる。

[0104] 水素化ビニル芳香族重合体（y3）又は水素化ブロック共重合体（y4）の分子量分布は、使用目的に応じて適宜選択できるが、上記のGPCにより測定されるポリスチレン換算の M_w と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）で、水素化ビニル芳香族重合体（y3）は、好ましくは10以下、より好ましくは7以下、特に好ましくは5以下である。 M_w/M_n が上記上限値以下であると、成形性と靱性のバランスなどに優れる成形体を得やすくなる傾向にある。一方、水素化ブロック共重合体（y4）の分子量分布は、好ましくは4以下、より好ましくは3以下、特に好ましくは2以下である。 M_w/M_n が上記上限値以下であると、成形性と靱性のバランスなどに優れる成形体を得やすくなる傾向にある。

[0105] 水素化ビニル芳香族重合体（y3）は、240℃、49N（ノズル径2mm）のメルトフローレート（MFR）の下限値が、通常1.0g/分以上、好ましくは2.0g/分以上、より好ましくは3.0g/分以上、最も好ましくは5.0g/分以上であり、該MFRの上限値が通常100g/分以下、好ましくは50g/分以下、より好ましくは30g/分以下、最も好ましくは20g/分以下である。MFRが上記下限値以上であることにより、成形及び製造に適した粘度で製造が容易となり、上記上限値以下であることにより、加工時の成形性が良好となり、製品の機械物性が十分なものとなる。水素化ブロック共重合体（y4）は、240℃、49N（ノズル径2mm）のメルトフローレート（MFR）の下限値が、通常0.1g/分以上、好ましくは0.5g/分以上、より好ましくは1.0g/分以上、最も好ましく

は2.0 g／分以上であり、該MFRの上限値が通常200 g／分以下、好ましくは100 g／分以下、より好ましくは50 g／分以下、最も好ましくは30 g／分以下である。MFRが上記下限値以上であることにより、成形及び製造に適した粘度で製造が容易となり、上記上限値以下であることにより、加工時の成形性が良好となり、製品の機械物性が十分なものとなる傾向となる。

[0106] [水素化ブロック共重合体(X)と水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)の含有割合]

本発明の樹脂組成物において、本発明の水素化ブロック共重合体(X)と水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)の水素化ビニル芳香族重合体(y3)及び／又は水素化ブロック共重合体(y4)の含有割合は、水素化ブロック共重合体(X)が5～95質量%で、水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)の水素化ビニル芳香族重合体(y3)及び／又は水素化ブロック共重合体(y4)が95～5質量%であることが好ましい。水素化ブロック共重合体(X)の含有割合が上記下限値以上であると、水素化ブロック共重合体(X)を配合することによる柔軟性、靱性、ガスバリア性等の改善効果を十分に得られるために好ましく、水素化ブロック共重合体(X)の含有割合が上記上限値以下であると水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)を配合することによる耐熱性の効果を十分に得やすくなるために好ましい。これらの効果をより良好なものとする観点から、より好ましい含有割合は、水素化ブロック共重合体(X)が10～90質量%、水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)が90～10質量%で、特に好ましくは水素化ブロック共重合体(X)が20～80質量%、水素化ビニル芳香族ブロック共重合体(Y-3)が80～20質量%である。

[0107] なお、本発明の樹脂組成物には、水素化ブロック共重合体(X)の1種のみが含まれていてもよく、前述のブロックAやブロックBの構成成分や組成、重量平均分子量や芳香環の水素化率などの異なる2種以上の水素化ブロック共重合体(X)が含まれていてもよい。同様に水素化ビニル芳香族ブロッ

ク共重合体（Y-3）についても、水素化ビニル芳香族重合体（y3）又は水素化ブロック共重合体（y4）の1種のみが含まれていてもよく、水素化ビニル芳香族重合体（y3）の2種以上又は水素化ブロック共重合体（y4）の2種以上が含まれていてもよく、水素化ビニル芳香族重合体（y3）の1種又は2種以上と水素化ブロック共重合体（y4）の1種又は2種以上が含まれていてもよい。

[0108] 本発明の樹脂組成物には、本発明の水素化ブロック共重合体（X）と水素化ビニル芳香族ブロック共重合体（Y-3）以外にも、必要に応じて他の樹脂成分、各種添加剤などを含んでもよい。また、他の樹脂成分、各種添加剤などの含有量は、本発明の効果、特に透明性及びガスバリア性を得るために、樹脂組成物中の含有量として30質量%以下とすることが好ましく、15質量%以下とすることが更に好ましい。

[0109] [樹脂組成物の添加剤]

本発明の樹脂組成物が含んでも良い添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、フィラーなどの充填剤、中和剤、滑剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、スリップ剤、分散剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、導電性付与剤、架橋剤、架橋助剤、金属不活性化剤、分子量調整剤、防菌剤、防黴材、蛍光増白剤、有機拡散剤や無機拡散剤等の光拡散剤等が挙げられる。

[0110] [樹脂組成物の製造方法]

本発明の樹脂組成物は、例えば上記の各成分を機械的に溶融混練する方法によって製造することができる。ここで用いることができる溶融混練機としては、例えば単軸押出機、二軸押出機、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダーブレンダー、ロールミル等を挙げることができる。混練温度の下限は、通常100℃、好ましくは145℃、より好ましくは160℃である。混練温度の上限は、通常350℃、好ましくは300℃、より好ましくは250℃である。混練に際しては、各成分を一括して混練しても、また任意の成分を混練した後、他の残りの成分を添加して混練する多段分割混練法を

用いてもよい。

[0111] [樹脂組成物の成形方法]

本発明の樹脂組成物は、例えば射出成形（インサート成形法、二色成形法、サンドイッチ成形法、ガスインジェクション成形法等）、押出成形法、インフレーション成形法、Ｔダイフィルム成形法、ラミネート成形法、ブロー成形法、中空成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法等の成形法により種々の成形体に加工することができる。成形体の形状には特に制限はなく、シート、フィルム、板状、粒子状、塊状体、繊維、棒状、多孔体、発泡体等が挙げられ、好ましくはシート、フィルム、板状である。また、成形されたフィルムは一軸あるいは二軸延伸することも可能である。延伸法としては、ロール法、テンター法、チューブラー法等が挙げられる。さらに、通常工業的に利用されるコロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、オゾン処理等の表面処理を施すこともできる。

[0112] [用途]

本発明の成形体の用途は特に限定されないが、一例として、下記のような用途を挙げることができる。すなわち、電気・電子部品分野における電線、コード類、ワイヤーハーネス等の被覆材料、絶縁シート、ＯＡ（Office Automation）機器のディスプレイやタッチパネル、メンブレンスイッチ、写真カバー、リレー部品、コイルボビン、ＩＣソケット、ヒューズケース、カメラ圧板、ＦＤＤコレット、フロッピーハブ、光学部品分野における光ディスク基板、光ディスク用ピックアップレンズ、光学レンズ、ＬＣＤ基板、ＰＤＰ基板、プロジェクションテレビ用テレビスクリーン、位相差フィルム、フォグランプレンズ、照光スイッチレンズ、センサースイッチレンズ、フルネルレンズ、保護メガネ、プロジェクションレンズ、カメラレンズ、サングラス、導光板、カメラストロボリフレクター、ＬＥＤリフレクター、自動車部品におけるヘッドランプレンズ、ウインカーランプレンズ、テールランプレンズ、樹脂窓ガラス、メーターカバー、外板、ドアハンドル、リアパネル、ホイールキャップ、バイザー、ルーフレール、サンルーフ

、インストルメントパネル、パネル類、コントロールケーブル被覆材、エアバッグ・カバー、マッドガード、バンパー、ブーツ、エアホース、ランプパッキン類、ガスケット類、ウィンドウモール等の各種モール、サイトシールド、ウェザーストリップ、グラスランチャネル、グロメット類、制震・遮音部材、建材分野における目地材、手すり、窓、テーブルエッジ材、サッシ、浴槽、窓枠、看板、照明カバー、水槽、階段腰板、カーポート、高速道路遮音壁、マルチウォールシート、鋼線被覆材、照明灯グローブ、スイッチブレーカー、工作機械の保護カバー、工業用深絞り真空成形容器、ポンプハウジング、家電、弱電分野における各種パッキン類、グリップ類、ベルト類、足ゴム、ローラー、プロテクター、吸盤、冷蔵庫等のガスケット類、スイッチ類、コネクタカバー、ゲーム機カバー、パチンコ台、OAハウジング、ノートPCハウジング、HDDヘッド用トレイ、計器類の窓、透明ハウジング、OA用ギア付きローラー、スイッチケーススライダー、ガスコックつまみ、時計枠、時計輪列中置、アンバーキャップ、OA機器用各種ロール類、ホース、チューブ等の管状成形体、異型押し出し品、レザー調物品、咬合具、ソフトな触感の人形類等の玩具類、ペングリップ、ストラップ、吸盤、時計、傘骨、化粧品ケース、ハブラシ柄等の一般雑貨類、ハウスウェア、タッパーウェア等の容器類、結束バンド、ブロー成形による輸液ボトル、食品用ボトル、ウォーターボトル、化粧品用等のパーソナルケア用のボトル等各種ボトル、医療用部品におけるカテーテル、シリンジ、シリンジガスケット、点滴筒、チューブ、ポート、キャップ、ゴム栓、ダイヤライザー、血液コネクタ、義歯、ディスポーザブル容器等、が挙げられ、また、発泡成形による用途にも適用可能である。

[0113] 本発明の成形体のフィルム・シート分野における用途は特に限定されないが、一例として、下記のような用途を挙げることができる。すなわち、包装用ストレッチフィルム、業務用又は家庭用ラップフィルム、パレットストレッチフィルム、ストレッチラベル、シュリンクフィルム、シュリンクラベル、シーラント用フィルム、レトルト用フィルム、レトルト用シーラントフィ

ルム、保香性ヒートシールフィルム、A-P-E-T用シーラント、冷凍食品用容器・蓋、キャップシール、熱溶着フィルム、熱接着フィルム、熱封緘用フィルム、バッグ・イン・ボックス用シーラントフィルム、レトルトパウチ、スタンディングパウチ、スパウトパウチ、ラミネートチューブ、重袋、繊維包装フィルム等の食品、雑貨等包装分野、ハウス用フィルム、マルチフィルム等の農業用フィルム分野、輸液バッグ、高カロリー輸液や腹膜透析用（CAPD）等の複室容器、腹膜透析用の排液バッグ、血液バッグ、尿バッグ、手術用バッグ、アイス枕、アンプルケース、PTP包装等の医療用フィルム・シート分野、土木遮水シート、止水材、マット、目地材、床材、ルーフィング、化粧フィルム、表皮フィルム、壁紙等の建材関連分野、レザー、天井材、トランクルーム内張、内装表皮材、制震シート、遮音シート等の自動車部品分野、ディスプレイカバー、バッテリーケース、マウスパッド、携帯電話ケース、ICカード入れ、フロッピーディスクケース、CD-ROMケース等の弱電分野、ハブラシケース、パフケース、化粧品ケース、目薬等医薬品ケース、ティッシュケース、フェイスパック等のトイレタリー又はサニタリー分野、文具用フィルム・シート、クリアファイル、ペンケース、手帳カバー、デスクマット、キーボードカバー、ブックカバー、バインダー等の事務用品関連分野、家具用レザー、ビーチボール等の玩具、傘、レインコート等の雨具、テーブルクロス、ブリスターパッケージ、風呂蓋、タオルケース、ファンシーケース、タグケース、ポーチ、お守り袋、保険証カバー、通帳ケース、パスポートケース、刃物ケース等の一般家庭用、雑貨分野、再帰反射シート、合成紙等が挙げられる。また、粘着剤組成物として、あるいは基材に粘着材が塗布されて粘着性が付与されたフィルム・シート分野として、キャリアテープ、粘着テープ、マーキングフィルム、半導体又はガラス用ダイシングフィルム、表面保護フィルム、鋼板・合板保護フィルム、自動車保護フィルム、包装・結束用粘着テープ、事務・家庭用粘着テープ、接合用粘着テープ、塗装マスキング用粘着テープ、表面保護用粘着テープ、シーリング用粘着テープ、防食・防水用粘着テープ、電気絶縁用粘着テープ、電子機

器用粘着テープ、貼布フィルム、バンソウコウ基材フィルム等医療・衛生材用粘着テープ、識別・装飾用粘着テープ、表示用テープ、包装用テープ、サージカルテープ、ラベル用粘着テープ等が挙げられる。

[0114] 本発明の成形体の繊維、不織布分野における用途は特に限定されないが、一例として、下記のような用途を挙げることができる。すなわち、連続紡糸、連続捲縮糸、短繊維、モノフィラメント等の繊維、フラットヤーン、メルトブロー法、スパンボンド法による不織布にすることにより、紙おむつ等の衛材、手術用衣服、手袋等の医療用、インナーグローブ、カーペット、その裏地、ロープ等の用途が挙げられる。また、これら不織布やモノフィラメント、フラットヤーン、スリットテープ等の編物と、フィルム・シートのラミネートによる、帆布、テント材、幌、フレキシブルコンテナ、レジャーシート、ターポリン等が挙げられる。

[0115] [フィルム]

本発明の樹脂組成物は、特にその優れた機械的強度及び透明性とガスバリア性から、上記の各種用途のうち、フィルムの成形材料として有用である。

[0116] 本発明の樹脂組成物を成形してなる本発明のフィルムは、本発明の樹脂組成物よりなる単層フィルムであってもよく、他の樹脂組成物との共押出により成形された2層以上の積層フィルムであってもよい。

このようなフィルムは、後述の容器に加工成形するための原反フィルムとして、或いは、電子機器や携帯電話、スマートフォン等の表示面の保護フィルム等として有用であり、その優れた透明性によりフィルム下の表示面の視認性を損なうことがなく、また、その優れた機械的強度とガスバリア性から機器類の保護効果に優れたものとなる。

[0117] [容器]

本発明の樹脂組成物は、特にその優れた機械的強度及び透明性とガスバリア性から、上記各種用途のうち、容器の成形材料として有用であり、その優れた透明性により内容物を容易に確認することができる。また、その優れたガスバリア性と機械的強度により、外部応力や、外気からの透過物、或いは

内容物の気散による内容物の劣化や組成変化を防止して内容物を安定に保存することができる。特に、プレフィルドシリンジやアンプル、輸液バッグ等の医薬品容器の接液部材、さらに、それらが多層で構成される積層体の場合は、その内層材、中間層材として最適である。

実施例

[0118] 以下、本発明について実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0119] 各種物性の測定は、下記の方法に従って行った。

(1) 分子量：

水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を使用し、下記条件で標準ポリスチレン換算にて求めた。

装置：日本ウォーターズ (株) 製 Waters 2690

検出器 (RI 検出)：日本ウォーターズ (株) 製 Waters 2410

カラム：昭和電気株式会社製 Shodex

KF-604・KF-603・KF-602.50 の各 1 本を 3 本直列に連結したものを用了。

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.7 mL/min

温度：40℃

[0120] (2) 水素化率：

水素化ブロック共重合体の芳香環の水素化率 (モル%) は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定して算出した。

[0121] (3) 全ヘーズ (射出成形性)：

水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体を射出成形して得られた試験片を用いて、JIS K7105 に準拠し、全ヘーズを測定して射出成形における表面平滑性を評価した。

[0122] (4) 内部ヘーズ (透明性) :

水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体を射出成形して得られた試験片にオイルを塗布し、表面凹凸の影響をなくして、J I S K 7 1 0 5 に準拠し、内部ヘーズを測定して透明性を評価した。

[0123] (5) A 硬度 :

水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体を射出成形して得られた試験片を用いて、J I S K 6 2 5 3 に準拠し、デュロ硬度 A を測定した。

[0124] (6) M F R :

水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体の M F R を J I S K 7 2 1 0 に準拠して、230℃、21.2N 荷重の条件で測定した。

[0125] (7) ガスバリア性 (水蒸気バリア性) :

水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体の厚さ 0.12mm のプレスシートを用いて、J I S K 7 1 2 9 B 法 (M O C O N 法) に準拠した赤外線センサー法にてガスバリア性 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$) を求めた。

[0126] <水素化ブロック共重合体又はブロック共重合体の評価>

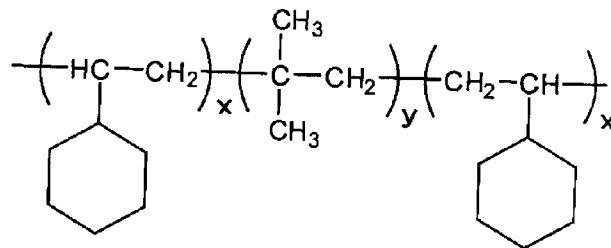
[実施例 1]

攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、ポリスチレンブロック含有率 (以下、P S 含有量と表すことがある) が 30 質量%で、重量平均分子量 (M_w) = 111000、数平均分子量 (M_n) = 82100 のスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体 (以下 (A-1) と表すことがある) 25 質量部及びテトラヒドロフラン 75 質量部からなる溶液と、水素化触媒として 5 質量%パラジウム担持活性炭触媒 4 質量部を入れて混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素ガスを供給し、温度 170℃、圧力 10MPa にて 4.5 時間水素化反応を行った。

[0127] 水素化反応終了後、反応液をテトラヒドロフラン 100 質量部で希釈し、その溶液を濾過して水素化触媒を除去した。濾液をメタノール 1200 質量部中へ攪拌しながら注ぎ、析出した水素化ブロック共重合体を濾過により分離後、減圧乾燥機により乾燥させた。

[0128] このようにして得られた水素化ブロック共重合体は、下記式で表され、重量平均分子量 (M_w) は 103000、数平均分子量 (M_n) は 78200 であった ($M_w/M_n = 1.3$)。また、水素化率は 97% であった。以下この水素化ブロック共重合体を (X-1) と表すことがある。

[0129] [化5]



[0130] 得られた水素化ブロック共重合体 (X-1) について、前記 (6)、(7) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体 (X-1) を、射出成形機 (DSM社 Xplore マイクロコンパウンダーに射出成形ユニットを接続した) を用いて、シリンダー温度 220℃、金型温度 40℃ にて射出成形して 80 mm × 30 mm、厚さ 2 mm の試験片を作製した。この試験片を用いて前記 (3) ~ (5) の測定方法に基づき評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0131] [実施例 2]

ポリスチレンブロック含有率が 30 質量% で、重量平均分子量 (M_w) = 70000、数平均分子量 (M_n) = 57000 のスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体 (A-2) を用い、水素化反応時間を 3.5 時間に変更した以外は実施例 1 と同様にして水素化ブロック共重合体を得た。得られた水素化ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 66000、数平均分子量 (M_n) は 54000 であった ($M_w/M_n = 1.2$)。また、水素化率は 96% であった。

[0132] 得られた水素化ブロック共重合体について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体を、実施例 1 と同様の射出成形機

を用いて、シリンダー温度 180℃、金型温度 40℃にて射出成形して、80mm×30mm、厚さ 2mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0133] [実施例 3]

ポリスチレンブロック含有率が 15 質量%で、重量平均分子量 (M_w) = 112000、数平均分子量 (M_n) = 93600 のスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体 (以下、A-3 と表すことがある) を用い、水素化反応時間を 4 時間に変更した以外は実施例 1 と同様にして水素化ブロック共重合体を得た。得られた水素化ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 108000、数平均分子量 (M_n) は 89800 であった ($M_w/M_n = 1.2$)。また、水素化率は 96% であった。

[0134] 得られた水素化ブロック共重合体について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体を、実施例 1 と同様の射出成形機を用いて、シリンダー温度 190℃、金型温度 40℃にて射出成形して、80mm×30mm、厚さ 2mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の測定方法に基づき評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0135] [実施例 4]

ポリスチレンブロック含有率が 50 質量%で、重量平均分子量 (M_w) = 67400、数平均分子量 (M_n) = 46200 のスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体 (以下、A-4 と表すことがある) を用いた以外は実施例 1 と同様にして水素化ブロック共重合体を得た。得られた水素化ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 59100、数平均分子量 (M_n) は 41500 であった ($M_w/M_n = 1.4$)。また、水素化率は 94% であった。

[0136] 得られた水素化ブロック共重合体について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体を、実施例 1 と同様の射出成形機を用いて、シリンダー温度 190℃、金型温度 40℃にて射出成形して、80mm×30mm、厚さ 2mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の測定方法に基づき評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0137] [比較例 1]

実施例 1 のスチレンーイソブチレンーstyrene共重合体 (A-1) について、前記 (6)、(7) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、スチレンーイソブチレンーstyrene共重合体 (A-1) の水素化を行わず、(A-1) をそのままシリンダー温度 220℃、金型温度 40℃にて射出成形した以外は実施例 1 と同様に射出成形をおこなった。しかし、流動性が悪く成形できなかったため、シリンダー温度を 250℃に変更して射出成形を行い、80mm×30mm、厚さ 2mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の測定方法に基づき評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0138] [比較例 2]

実施例 2 のスチレンーイソブチレンーstyrene共重合体 (A-2) について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、スチレンーイソブチレンーstyrene共重合体 (A-2) の水素化を行わず、(A-2) をそのままシリンダー温度 200℃、金型温度 40℃にて射出成形した以外は実施例 2 と同様に射出成形を行ない、80mm×30mm、厚さ 2mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

[0139] [比較例 3]

実施例 3 のスチレンーイソブチレンーstyrene共重合体 (A-3) について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、スチレンーイソブチレンーstyrene共重合体 (A-3) の水素化を行わず、(A-3) をそのままシリンダー温度 220℃、金型温度 40℃に

て射出成形した以外は実施例3と同様に射出成形を行い、80mm×30mm、厚さ2mmの試験片を作製した。得られた試験片について、前記(3)～(5)の評価を行なった。結果を表1に示す。

[0140] [比較例4]

実施例4のスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体(A-4)について、前記(6)の測定方法に基づき評価を行なった。

また、スチレン-イソブチレン-スチレン共重合体(A-4)の水素化を行わず、(A-4)をそのままシリンダー温度210℃、金型温度40℃にて射出成形した以外は実施例4と同様に射出成形を行い、80mm×30mm、厚さ2mmの試験片を作製した。得られた試験片について、前記(3)～(5)の評価を行なった。結果を表1に示す。

[0141] [比較例5]

攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、ポリスチレンブロック含有率が30質量%で、重量平均分子量(Mw)=70600、数平均分子量(Mn)=65000のスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(以下、B-1と表すことがある)25質量部及びテトラヒドロフラン75質量部からなる溶液と、水素化触媒として5質量%パラジウム担持活性炭触媒6質量部を入れて混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素ガスを供給し、温度170℃、圧力10MPaにて5.5時間水素化反応を行った。なお、上記ブチレンは、n-ブチレンを指し、特に記載が無ければ本実施例に記載のブチレンは、n-ブチレンを指す。

[0142] 水素化反応終了後、得られた水素化ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)は68200、数平均分子量(Mn)は63000であった(Mw/Mn=1.1)。また、水素化率は99%であった。得られた水素化ブロック共重合体について、前記(6)、(7)の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体を、シリンダー温度220℃、金

型温度 40℃にて射出成形した以外は実施例 1 と同様に、80 mm×30 mm、厚さ 2 mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の測定方法に基づき評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0143] [比較例 6]

比較例 5 のスチレン-エチレン・ブチレン-スチレン共重合体 (B-1) について、前記 (6)、(7) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、スチレン-エチレン・ブチレン-スチレン共重合体 (B-1) の水素化を行わず、(B-1) をそのままシリンダー温度 270℃、金型温度 40℃にて射出成形した以外は実施例 1 と同様に、80 mm×30 mm、厚さ 2 mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0144] [比較例 7]

攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、ポリスチレンブロック含有率が 30 質量%で、重量平均分子量 (M_w) = 94300、数平均分子量 (M_n) = 86500 のスチレン-エチレン・ブチレン-スチレン共重合体 (以下、B-2 と表すことがある) 23 質量部及びテトラヒドロフラン 77 質量部からなる溶液と、水素化触媒として 5 質量%パラジウム担持活性炭触媒 6 質量部を入れて混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素ガスを供給し、温度 170℃、圧力 10 MPa にて 7 時間水素化反応を行った。

[0145] 水素化反応終了後、得られた水素化ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 90500、数平均分子量 (M_n) は 82400 であった ($M_w/M_n = 1.1$)。また、水素化率は 92% であった。得られた水素化ブロック共重合体について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体を、シリンダー温度 240℃、金型温度 40℃にて射出成形した以外は実施例 1 と同様に 80 mm×30 mm、厚さ 2 mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ～ (5) の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0146] [比較例 8]

比較例 7 のスチレンーエチレン・ブチレンースチレン共重合体 (B-2) について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なったが、流動性が悪く、測定できなかった。

また、スチレンーエチレン・ブチレンースチレン共重合体 (B-2) の水素化を行わず、(B-2) をそのままシリンダー温度 270℃、金型温度 40℃にて射出成形したが、流動性が悪く成形できなかった。

[0147] [比較例 9]

攪拌装置を備えたステンレス鋼製オートクレーブに、ポリスチレンブロック含有率が 30 質量%で、重量平均分子量 (M_w) = 73900、数平均分子量 (M_n) = 69100 のスチレンーエチレン・プロピレンースチレン共重合体 (以下、B-3 と表すことがある) 25 質量部及びテトラヒドロフラン 75 質量部からなる溶液と、水素化触媒として 5 質量%パラジウム担持活性炭触媒 6 質量部を入れて混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素ガスを供給し、温度 170℃、圧力 10 MPa にて 5 時間水素化反応を行った。

[0148] 水素化反応終了後、得られた水素化ブロック共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 71000、数平均分子量 (M_n) は 66000 であった ($M_w/M_n = 1.1$)。また、水素化率は 97% であった。得られた水素化ブロック共重合体について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、得られた水素化ブロック共重合体を、シリンダー温度 210℃、金型温度 40℃にて射出成形した以外は実施例 1 と同様に 80 mm × 30 mm、厚さ 2 mm の試験片を作製した。得られた試験片について、前記 (3) ~ (5) の評価を行なった。結果を表 2 に示す。

[0149] [比較例 10]

比較例 9 のスチレンーエチレン・プロピレンースチレン共重合体 (B-3) について、前記 (6) の測定方法に基づき評価を行なった。

また、スチレンーエチレン・プロピレンースチレン共重合体 (B-3) の

水素化を行わず、(B-3)をそのままシリンダー温度260℃、金型温度40℃にて射出成形した以外は実施例1と同様にして、80mm×30mm、厚さ2mmの試験片を作製した。得られた試験片について、前記(3)～(5)の評価を行なった。結果を表2に示す。

[0150] [表1]

原料	種類	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
		A-1	A-2	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4	A-1	A-1	A-2	A-2	A-3	A-3	A-4	A-4
水素化物	PS含量(質量%)	30	30	30	30	15	15	50	50	30	30	30	30	15	15	50	50
	Mw	111000	70000	70000	70000	112000	112000	67400	67400	111000	111000	70000	70000	112000	112000	67400	67400
	Mn	82100	57000	57000	57000	93600	93600	46200	46200	82100	82100	57000	57000	93600	93600	46200	46200
	Mw	103000	66000	66000	66000	108000	108000	59100	59100	—	—	—	—	—	—	—	—
水素化率(%)	Mn	78200	54000	54000	54000	89800	89800	41500	41500	—	—	—	—	—	—	—	—
	全ヘーズ(%)	97	96	96	96	96	96	94	94	未水添	未水添	未水添	未水添	未水添	未水添	未水添	未水添
	内部ヘーズ(%)	3.5	9.5	9.5	9.5	21.1	21.1	10.3	10.3	96.4	96.4	84.8	84.8	97	97	43.8	43.8
	MFR(g/10分)	3.8	5.2	5.2	5.2	5.0	5.0	4.8	4.8	13.1	13.1	9.3	9.3	8.1	8.1	33.7	33.7
ガスバリア性 (水蒸気バリア性) (g/(m ² ・24h))	A硬度	6.2	101	101	101	25.0	25.0	51.7	51.7	0.06	0.06	5.9	5.9	0.3	0.3	11.8	11.8
		74	65	65	65	37	37	97	97	67	67	56	56	39	39	96	96
		2.3	—	—	—	—	—	—	—	5.5	5.5	—	—	—	—	—	—

[0151]

[表2]

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
原料	種類	B-1	B-1	B-2	B-2	B-3	B-3
	PS含量(質量%)	30	30	30	30	30	30
	Mw	70600	70600	94300	94300	73900	73900
	Mn	65000	65000	86500	86500	69100	69100
水素化物	Mw	68200	—	90500	—	71000	—
	Mn	63000	—	82400	—	66000	—
水素化率(%)		99	未水添	92	未水添	97	未水添
全ヘーズ(%)		11.7	4.9	12.2	成形不可	7.3	95.3
内部ヘーズ(%)		6.3	3.6	15	成形不可	15.4	13
MFR(g/10分)		25.2	1.8	2.7	測定不可	35.6	1.2
A硬度		79	73	80	成形不可	73	73
ガスバリア性 (水蒸気バリア性) (g/(m ² ・24h))		16	25	—	—	—	—

[0152] 上記結果より、実施例1～4の水素化ブロック共重合体は水素化していないビニル芳香族系ブロック共重合体（比較例1～4）と比較して、射出成形性（全ヘーズ）、透明性（内部ヘーズ）が改善されており、耐熱性にも優れていた。

さらに、実施例1と比較例1を比較すると、水素化することによりガスバリア性も向上することがわかる。

また、イソブチレンブロックのかわりにエチレン・ブチレンブロックあるいはエチレン・プロピレンブロックを有する水素化ブロック共重合体（比較例5、7、9）と比較して、透明性、及びガスバリア性のバランスに優れていることがわかる。一方、イソブチレンブロックを有するブロック共重合体については、水素化することにより透明性が改善されるのに対し（実施例1～4、比較例1～4）、エチレン・ブチレンブロックあるいはエチレン・プロピレンブロックを有するブロック共重合体については、水素化することにより透明性が悪化することがわかる（比較例5、6、9、10）。

[0153] <樹脂組成物の評価> 以下に示す樹脂組成物の物性の測定は、下記の方法に従って行なった。

（9）ヘーズ及び全光線透過率

J I S K 7 1 0 5 に基づいて、全光線透過率及び拡散透過率を測定し、ヘーズを以下の式で算出した。ヘーズの値が小さいものほど、また、全光線透過率が大きいものほど透明性に優れたものと評価される。

$$[\text{ヘーズ}] = \{ [\text{拡散透過率}] / [\text{全光線透過率}] \} \times 100$$

[0154] (10) ガスバリア性

厚さ 0.1 mm 又は 0.12 mm のフィルムを用いて、J I S K 7 1 2 9 B 法 (M O C O N 法) に準拠した赤外線センサー法にてガスバリア性 (水蒸気バリア性) ($\text{g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$) を求めた。ガスバリア性の値が小さいものほどガスバリア性に優れたものと評価される。

[0155] (11) 引張弾性率

J I S K 7 1 1 3 に基づき、横方向が測定方向となるように長さ 400 mm、幅 10 mm、厚み 0.1 mm のフィルム試験片を作製し、島津製作所製オートグラフ A G - 1 0 0 0 を用いて、温度 23℃、引張速度 1 mm / m i n の条件で引張弾性率の測定を行った。なお、引張弾性率は柔軟性の指標であり、引張弾性率が小さい程柔軟性に優れたものと評価される。

[0156] [実施例 5] 実施例 1 で得られた水素化ブロック共重合体 (X-1) 50 質量部とプロピレン系樹脂 (三菱化学社製「Z E L A S (登録商標) 7 0 2 5」、エチレン含有量 7 質量% (10 モル%) のプロピレン-エチレン共重合体) 50 質量部とを、東洋精機製ラボプラストミル 20 C 200 型により 200℃、回転数 150 r p m にて 3 分間溶融混練して樹脂組成物のペレットを得た。以下、プロピレン系樹脂「Z E L A S (登録商標) 7 0 2 5」を (Z-1) と表すことがある。

[0157] 上記で得られた樹脂組成物のペレットを、神藤金属工業所製 N S F - 1 0 0 型単動圧縮成形機にて温度 200℃で予備加熱 2 分、プレス 5 分、冷却プレス 3 分の条件で圧縮成形し、厚み 0.2 mm 又は 0.12 mm のフィルムを成形した。

得られた厚み 0.2 mm のフィルムを用いて、前記 (9) の評価を行い、得られた厚み 0.12 mm のフィルムを用いて、前記 (10) の評価を行な

った。評価結果を表3に示した。

[0158] [比較例11]

実施例1で得られた水素化ブロック共重合体の替わりに、水素化していない比較例1のスチレンーイソブチレンーすチレン共重合体(A-1)を用い、そのままプロピレン系樹脂(Z-1)と溶融混練したこと以外は実施例5と同様にして樹脂組成物の調製とフィルム成形を行い、その評価結果を表3に示した。

[0159] [表3]

				実施例5	比較例11
樹脂組成物	(X-1)		質量部	50	—
	(Z-1)		質量部	50	50
	(A-1)		質量部	—	50
評価	透明性	全光線透過率	%	91	87
	ガスバリア性	水蒸気バリア性	g/m ² ・24h	4.0	4.2

[0160] 表3より、本発明の樹脂組成物は、透明性とガスバリア性に共に優れることが分かる。これに対して、水素化を行っていないブロック共重合体を用いた比較例11では、実施例5に比べて透明性もガスバリア性も劣る。

[0161] [実施例6]

実施例1で得られた水素化ブロック共重合体(X-1)15質量部と、前記式(2)で表される繰り返し単位を有するポリマー(R³及びR⁴がシクロペンチル環構造を形成しており、dは0であり、式(2)の繰り返し単位が前記式(3)で表されるジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物に相当しているもの)であって、前記式(3)で表されるジシクロペンタジエンの開環重合体の水素添加物を分子全体の85モル%含む化合物(日本ゼオン社製「Zeonor(登録商標)1020R」(MFR2.0g/分(230℃、21.2N))85質量部とを、テクノベル社製の、先端に幅150mm、リップ開度0.8mmのコートハンガータイプダイを設置した二軸押出し機KZW15(スクリュー径15mmφ、同方向2軸 L/D=45

）にて、設定温度 260℃、回転数 500 rpm で押し出し、150 mm φ の冷却ロールにてロール温度 10℃、ライン速度 5 m/min で引き取ることで 0.1 mm 厚のフィルムを得た。以下、「Zeonor（登録商標）1020R」を（Z-2）と表すことがある。

[0162] <評価>

得られたフィルムを用いて、前記（9）～（11）の評価を行い、結果を表 4 に示した。

[0163] [比較例 12]

実施例 6 において、実施例 1 で得られた水素化ブロック共重合体（X-1）の代わりに、水素化していない比較例 1 のスチレン-イソブチレン-スチレン共重合体（A-1）を用い、そのまま「Zeonor（登録商標）1020R」（Z-2）と溶融混練したこと以外は実施例 6 と同様にして樹脂組成物の調製とフィルム成形を行い、その評価結果を表 4 に示した。

[0164] [表 4]

				実施例 6	比較例 12
樹脂組成物	(X-1)		質量部	15	—
	(Z-2)		質量部	85	85
	(A-1)		質量部	—	15
評価	透明性	ヘーズ	%	4	17
		全光線透過率	%	91	89
	柔軟性	引張弾性率	MPa	1700	1700
	ガスバリア性	ガスバリア性	g/m ² ・24h	1.8	2.4

[0165] 表 4 より、本発明の樹脂組成物は、透明性及びガスバリア性に優れることが分かる。

これに対して、水素化を行っていないブロック共重合体を用いた比較例 12 では、実施例 6 に比べて透明性もガスバリア性も劣る。

[0166] [実施例 7]

実施例 1 で得られた水素化ブロック共重合体（X-1）20 質量部と、以下の水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体（Z-3）80 質量部と

を、シリンダー径30mmの二軸押出機（池貝社製PCM30型）を用いて設定温度250℃にて熔融混練してペレットを得た。

なお、以下の水素化スチレンーブタジエンブロック共重合体を（Z-3）と表すことがある。

＜水素化スチレンーブタジエンブロック共重合体＞

ポリスチレンブロック（PS）とポリブタジエンブロック（PB）とのPS-PB-PS-PB-PSの連鎖を有するペンタブロック共重合体の水素化物であり、MFR（240℃、49N）=96g/分、¹³C-NMRにより同定された構造が以下のものを用いた。

シクロヘキシルエチルセグメント：66モル%

テトラメチレンセグメント：31モル%

ブチレンセグメント：3モル%

[0167] 上記で得られた樹脂組成物のペレットを、型締め圧力130tの射出成形機（東芝機械製IS-130型）を用いて、ホッパー下温度175℃、シリンダー温度240℃、ノズル温度230℃、金型温度40℃にて、80mm×30mm、厚さ2mmの試験片を射出成形した。

[0168] 上記で得られた樹脂組成物のペレットを、神藤金属工業所製NSF-100型単動圧縮成形機にて温度230℃で予備加熱2分、プレス5分、冷却プレス3分の条件で圧縮成形し、厚み0.1mmのフィルムを成形した。

[0169] 得られた射出成形試験片を用いて、前記（9）の評価を行い、また、得られたフィルムを用いて前記（10）の評価を行い、結果を表5に示した。

[0170] [比較例13]

実施例7において、実施例1で得られた水素化ブロック共重合体（X-1）に替えて、水素化していない比較例1のスチレンーイソブチレンスチレン共重合体（A-1）を用い、（A-1）を水素化することなく、そのまま水素化スチレンーブタジエンブロック共重合体（Z-3）と熔融混練したこと以外は同様にして樹脂組成物の調製と射出成形及び圧縮成形を行い、その評価結果を表5に示した。

[0171] [比較例 1 4]

実施例 7 において、実施例 1 で得られた水素化ブロック共重合体 (X-1) に替えて、以下のスチレン-エチレン・ブチレン・スチレン-スチレン共重合体 (Z-4) を用いたこと以外は、同様にして樹脂組成物の調製と射出成形及び圧縮成形を行い、その評価結果を表 5 に示した。

なお、以下のスチレン-エチレン・ブチレン・スチレン-スチレン共重合体を (Z-4) と表すことがある。

<スチレン-エチレン・ブチレン・スチレン-スチレン共重合体>

クレイトン社製 A 1 5 3 6 H U スチレン含量 4 0 質量%、

重量平均分子量 (M_w) = 1 2 7 0 0 0

数平均分子量 (M_n) = 1 1 0 0 0 0

[0172]

[表5]

		実施例7	比較例13	比較例14
樹脂組成物	(X-1)	質量部 20	—	—
	(Z-3)	質量部 80	80	80
	(A-1)	質量部 —	20	—
	(Z-4)	質量部 —	—	20
評価	透明性	ヘーグ %	1.5	89
	ガスバリア性	全光線透過率 %	91	54
		ガスバリア性 g/m ² ・24h	2.7	3.5
				7.4

[0173] [実施例8]

実施例1で得られた水素化ブロック共重合体(X-1)80質量部と、実施例7において使用した水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体(Z-3)20質量部とを、テクノベル社製の、先端に幅150mmリップ開度0.8mmのコートハンガータイプダイを設置した二軸押し機KZW15(スクリー径15mmφ、同方向2軸 L/D=45)にて、設定温度2

60℃、回転数500rpmで押し出し、150mmφの冷却ロールにてロール温度10℃、ライン速度5m/minで引き取ることで0.1mm厚のフィルムを得た。

[0174] 得られたフィルムを用いて、前記(9)～(11)の評価を行い、結果を表6に示した。

[0175] [実施例9～11及び比較例15～18]

実施例8において、樹脂組成物の配合を表6に示すように変更した以外は実施例8と同様にして樹脂組成物のフィルム成形及び評価を行った。これらの結果を表6に示す。

[0176]

[表6]

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
		質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
樹脂組成物	(X-1)	20	40	60	80	—	—	—	—
	(Z-3)	80	60	40	20	80	60	80	60
	(A-1)	—	—	—	—	20	40	—	—
	(Z-4)	—	—	—	—	—	—	20	40
評価	透明性	2.1	2.5	1.7	4.3	17	29	5.4	9.2
	ヘーズ	92	91	92	92	89	86	90	88
	全光線透過率	2.8	2.6	2.5	2.4	3.5	4.1	7.4	13
	水蒸気透過度	1050	970	400	66	1170	880	1470	940
	ガスバリア性								
	柔軟性								
	引張り弾性率								

[0177] 表5より、本発明の樹脂組成物を用いた実施例7では、透明性及びガスバリア性に共に優れることが分かる。これに対して、水素化を行っていないブロック共重合体を用いた比較例13や、スチレン-エチレン・ブチレン・ス

チレンースチレン共重合体を用いた比較例 14 では、実施例 7 に比べて透明性もガスバリア性も劣る。特に透明性において、表 5 の評価においては厚さ 2 mm の成形片を用いたが、実施例 7 は比較例 13 及び 14 に対して格段に優れていることが分かる。

[0178] また、表 6 より、本発明の樹脂組成物を用いた実施例 8 ～ 11 は、比較例 15 ～ 18 に対し、広範な柔軟性の領域で透明性とガスバリア性に共に優れることが分かる。更には本発明の樹脂組成物はその配合の組み合わせにより柔軟性を広範囲で制御可能であるため、幅広い用途において好適に用いることができる。

[0179] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は 2011 年 9 月 29 日出願の日本特許出願（特願 2011-214648）、2012 年 7 月 18 日出願の日本特許出願（特願 2012-159631）、2012 年 7 月 18 日出願の日本特許出願（特願 2012-159632）、及び 2012 年 7 月 18 日出願の日本特許出願（特願 2012-159633）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。

請求の範囲

- [請求項1] 水素化ビニル芳香族重合体ブロック A と、イソブチレンを主体とする重合体のブロック B とを有する水素化ブロック共重合体。
- [請求項2] 重量平均分子量が 10000 以上、200000 以下である請求項 1 に記載の水素化ブロック共重合体。
- [請求項3] 前記水素化ビニル芳香族重合体ブロック A が、芳香環が水素化された水素化ポリスチレンブロックである請求項 1 または 2 に記載の水素化ブロック共重合体。
- [請求項4] 前記水素化ビニル芳香族重合体ブロック A の芳香環の水素化率が 50 モル%以上である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水素化ブロック共重合体。
- [請求項5] 前記イソブチレンを主体とする重合体のブロック B が、単量体成分として、イソブチレンを 70 質量%以上含有する請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の水素化ブロック共重合体。
- [請求項6] 前記水素化ビニル芳香族重合体ブロック A を 2 つと、前記イソブチレンを主体とする重合体のブロック B を 1 つ有する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水素化ブロック共重合体。
- [請求項7] 前記水素化ブロック共重合体の全質量に対する前記水素化ビニル芳香族重合体ブロック A の含有割合が、40 質量%以下である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水素化ブロック共重合体。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の水素化ブロック共重合体を含む樹脂組成物。
- [請求項9] 更に、プロピレンを主成分とするポリオレフィンを含む請求項 8 に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記プロピレンを主成分とするポリオレフィンが、プロピレンと、エチレン及び炭素数 4 から 8 のオレフィンのうち少なくとも一方との共重合体である請求項 9 に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記水素化ブロック共重合体の含有量が 10 ～ 90 質量%で、前記

プロピレンを主成分とするポリオレフィンの含有量が90～10質量%である請求項9又は10に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 更に、エチレンと環状オレフィンとの共重合体、及び環状オレフィンの開環重合体の水素添加物から選ばれる少なくとも1つの非晶性ポリオレフィンを含む請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 前記水素化ブロック共重合体の含有量が5～90質量%で、前記非晶性ポリオレフィンの含有量が95～10質量%である請求項12に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 更に、水素化ビニル芳香族重合体、及び水素化ビニル芳香族重合体ブロックと水素化共役ジエンを主体とする重合体のブロックとを有する水素化ブロック共重合体から選ばれる少なくとも1つの水素化ビニル芳香族ブロック共重合体を含む請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 請求項1～7のいずれか1項に記載の水素化ブロック共重合体の含有量が5～90質量%で、前記水素化ビニル芳香族ブロック共重合体の含有量が95～10質量%である請求項14に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 請求項8～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含むフィルム。

[請求項17] 請求項8～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む容器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F297/08 (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)

C08F297/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-534412 A (Dow Global Technologies Inc.), 18 November 2003 (18.11.2003), claims & US 2001/0048991 A1 & EP 1299428 A1 & WO 2001/090201 A2 & JP 2003-502470 A	1-17
A	JP 5-9389 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 January 1993 (19.01.1993), claims (Family: none)	1-17
A	WO 01/092412 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 December 2001 (06.12.2001), claims & JP 4277525 B & US 2003/0158307 A1 & EP 1291386 A1	1-17

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 December, 2012 (11.12.12)Date of mailing of the international search report
25 December, 2012 (25.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074950

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 2007-2886 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 January 2007 (11.01.2007), claims; paragraph [0012] (Family: none)	1-17
A	JP 2007-99846 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), claims (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F297/08 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F297/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CA/REGISTRY (STN)

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	JP 2003-534412 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレーテッド) 2003.11.18, 特許請求の範囲 & US 2001/0048991 A1 & EP 1299428 A1 & WO 2001/090201 A2 & JP 2003-502470 A	1 - 1 7
A	JP 5-9389 A (日本ゼオン株式会社) 1993.01.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 7
A	WO 01/092412 A1 (日本ゼオン株式会社) 2001.12.06, 特許請求の範囲 & JP 4277525 B & US 2003/0158307 A1 & EP 1291386 A1	1 - 1 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 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 2007-2886 A (三菱化学株式会社) 2007.01.11, 特許請求の範囲、 [0012] (ファミリーなし)	1 - 1 7
A	JP 2007-99846 A (株式会社クラレ) 2007.04.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 7