(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6716612号
(P6716612)

(45)発行日　令和2年7月1日(2020.7.1)　(24)登録日　令和2年6月12日(2020.6.12)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 8/04	(2006.01)	C08F	8/04
C08F 297/04	(2006.01)	C08F	297/04
C08L 53/02	(2006.01)	C08L	53/02

請求項の数 8　(全 37 頁)

(21)出願番号　特願2017-562807(P2017-562807)
(86)(22)出願日　平成29年1月16日(2017.1.16)
(86)国際出願番号　PCT/JP2017/001233
(87)国際公開番号　WO2017/126469
(87)国際公開日　平成29年7月27日(2017.7.27)
審査請求日　平成30年6月1日(2018.6.1)
(31)優先権主張番号　特願2016-8245(P2016-8245)
(32)優先日　平成28年1月19日(2016.1.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

前置審査

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉　良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫　敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口　昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤　和彦
(72)発明者　亀井　雄太
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水添共重合体、組成物及び成形体

(57)【特許請求の範囲】
【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(１Ｈｚ)により得られるｔａｎδピークが－４０℃～２０℃の範囲にあり、
前記ｔａｎδピークの値が０．８以上であり、
前記ｔａｎδピークの半値幅が２２℃以下であり、
前記動的粘弾性測定の条件が以下のとおりである、
測定サンプルサイズ：厚み２．０ｍｍ、幅１２．６ｍｍ、長さ４０ｍｍ
実効測定長さ：２２ｍｍ
ひずみ：０．５％
周波数：１Ｈｚ
測定温度範囲：－１００～１５０℃
昇温速度：３℃／分
水添共重合体であって、
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％以上であり、
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であり、
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７５％以上であり、
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）$_n$であり、
［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
Ｘ：カップリング剤の残基又は多官能開始剤残基］
前記共役ジエン単量体が、ブタジエン及び／又はイソプレンであり、
前記ビニル芳香族化合物単量体が、スチレン及び／又はα－メチルスチレンである、
前記水添共重合体（ただし、ｔａｎδピークが－４０℃～２０℃の範囲に２つ以上ある水添共重合体を除く）。
【請求項２】
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に記載の水添共重合体。
【請求項３】
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、
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】
重量平均分子量が５～２０万である、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】
請求項１乃至５のいずれか一項に記載の水添共重合体を含有する、組成物。
【請求項７】
請求項１乃至５のいずれか一項に記載の水添共重合体を含有する、成形体。
【請求項８】
請求項１乃至５のいずれか一項に記載の水添共重合体を含有する、表面保護フィルム。
【発明の詳細な説明】
【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(１Ｈｚ)により得られるｔａｎδピークが－４０℃～２０℃の範囲にあり、
前記ｔａｎδピークの値が０．８以上であり、
前記ｔａｎδピークの半値幅が２２℃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〕のいずれか一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〕のいずれか一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〕のいずれか一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〕のいずれか一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〕のいずれか一に記載の水添共重合体。
〔９〕
前記〔１〕乃至〔８〕のいずれか一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〕のいずれか一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〕のいずれか一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が得られる。
【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ｔａｎδピークが－４０℃～２０℃の範囲にあり、
前記ｔａｎδピークの値が０．８以上であり、
前記ｔａｎδピークの半値幅が２２℃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ハイドロパーオキサイ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．Ｋｏｌｔｈｏｆｆ，ｅｔａｌ．，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．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、異なっていてもよい。

また、Ｘに結合しているポリマー鎖の構造は同一でも、異なっていてもよい。

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（Ｍｗ）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より好ましい。

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。ｔａｎδ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ｔａｎδ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、ｔａｎδ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。ｔａｎδ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ｔａｎδ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。
ｔａｎδ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ｔａｎδ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ｔａｎδ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ｔａｎδ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、ｔａｎδ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ｔａｎδ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０～１５０℃であり、２０～１２０℃であることが好ましく、４０～１００℃であることがより好ましく、４０～８０℃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、ｔａｎδピークの存在する温度範囲及び当該ｔａ

ｎδピークの値、半値幅を制御する観点から４０～７０℃が好ましく、５０～６５℃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、ｔａｎδ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℃以下であることが好ましく、より好ましくは１５℃以下であり、さらに好ましくは１０℃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、ｔ－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０．０１～０．５ｐｈｍ（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、０．０３～０．３ｐｈｍの範囲であることがより好ましく、０．０５～０．１５ｐｈｍ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以下がさらにより好ましい。

【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以下がさらにより好ましく、０．０５以下がよりさらに好ましい。
【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［（オクチルチオ）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（ノニルフェニル）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－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－ブタジエンゴム、エチレン－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－イソブチレンゴム、ポリペンテ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、単軸スクリュー押出機、２軸スクリュー押出機、コニー

ダ、多軸スクリュー押出機等の一般的な混和機を用いた溶融混練方法、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、真空成型、熱成型又は加熱成型、及び押出成形といった、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、１．０μｍ以上１００μｍ以下が好ましく、５．０μｍ以上１００μｍがより好ましい。

粘着剤層の厚さが１００μｍ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、１μｍ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、５．０ｍｍ以下が好ましく、より好ましくは３．０ｍｍ以下、さらに好ましくは１．０ｍｍ以下であり、３００μｍ以下がさらにより好ましく、１０μｍ以上２００μｍ以下がよりさらに好ましい。一般的に、厚みが３００μｍ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しうる熱可塑性樹脂等の成分とを、溶融共押出機にて、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：５０ｍｇ／ｍＬ
観測周波数：４００ＭＨｚ
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，ｅｔａｌ．，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：ＴＡＫｇｅｌＧＭＨＸＬ　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ー株式会社製、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ｔａｎδのピーク高さ（最大値）、当該最大値を与える温度（ｔａｎδ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２．０ｍｍ、幅１２．６ｍｍ、長さ４０ｍｍ
実効測定長さ：２２ｍｍ
ひずみ：０．５％
周波数：１Ｈｚ
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：１．１μｍ）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、ギアーオーブン内で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：１．１μｍ）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（１ｍ^2）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（１ｍ^2）に対して、目視で観察できる気泡が１点のもの

×：剥離面積（１ｍ^2）に対して、目視で観察できる気泡が２点以上のもの

【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、ギアーオーブン内で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：１．１μｍ）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、ギアーオーブン内で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：１．１μｍ）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、ギアーオーブン内で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（１m^2）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（１m^2）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（１m^2）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（η５－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－Ｌｉ１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－Ｌｉ１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－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネートを共重合体１００質量部に対して０．３質量部添加し、（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（Ｃ１－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５０℃に調整した後、全モノマー１００質量部に対してＢｕ－Ｌｉ０．０７６質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して１．３モル、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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℃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℃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℃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。
【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℃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Ｂｕ－Ｌｉ０．０７６質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して１．３モルと、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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、ＴＭＥＤＡ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１Ｌ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－Ｌｉ０．０７９質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して１．５モルと、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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－Ｌｉ０．０７９質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して０．９モルと、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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℃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℃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。
【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℃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１２）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－Ｌｉ０．０７３質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して１．５モルと、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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５０℃に調整した後、全モノマー１００質量部に対してＢｕ－Ｌｉ０．０８０質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して１．５モルと、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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℃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℃にコントロールし、重合温度差は１８℃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℃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Ｂｕ－Ｌｉ０．１質量部と、テトラヒドロフランをＢｕ－Ｌｉ１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Ｂｕ－Ｌｉ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Ｂｕ－Ｌｉ０．０７５質量部と、ＴＭＥＤＡをＢｕ－Ｌｉ１モルに対して１．５モルと、ＮａＯＡｍをＢｕ－Ｌｉ１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
tanδピークがある温度(℃)	-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
tanδ 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
tanδ ピーク 半値幅(℃)	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
ビニル結合量(%)	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	85.0
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】

ポリマー	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
tanδピークがある温度(℃)	-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
tanδ 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
tanδ ピーク 半値幅(℃)	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
ビニル結合量(%)	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「ＰＣ６８４Ｓ」、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出し、基材層厚さ４０μｍ、粘着剤層厚さ１０μｍ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
密着性	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	○	◎
初期粘着性	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎
粘着昇進性	◎	◎	○	○	◎	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	○
糊残り性	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○
ストップマーク	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
粘着面同士の易剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○

【０１６１】
【表４】

	比較例			16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
	1	2	3											
ポリマー	27	28	29	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
密着性	○	○	○	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎
初期粘着性	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	×	○	◎	◎	◎	◎
粘着昇進性	×	×	×	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	○	×	×	○
糊残り性	×	×	×	◎	◎	○	×	◎	◎	◎	×	×	○	○
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ｔａｎδ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。

フロントページの続き

(72)発明者　保科　敏和
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　草ノ瀬　康弘
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者　藤原　正裕
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

審査官　中村　英司

(56)参考文献　国際公開第２０１０／０１８７４３（WO，Ａ１）
特開２００６－２２５４７７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２５５８８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１８４２５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　　８／０４
Ｃ０８Ｆ　２９７／０４
Ｃ０８Ｌ　　５３／０２