

(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  
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/125899 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 297/04 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C09J 153/02 (2006.01)  
C08F 8/04 (2006.01) D01F 6/28 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) D04H 1/4282 (2012.01)  
C08L 23/00 (2006.01) D04H 3/007 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053527
- (22) 国際出願日: 2016年2月5日(05.02.2016)
- (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 2015-022444 2015年2月6日(06.02.2015) JP  
特願 2015-122339 2015年6月17日(17.06.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP). アミリス, インコーポレイティド(AMYRIS, INC.) [US/US]; 94608 カリフォルニア州エメリービル, スイート 100, ホリス ストリート 5885 California (US).
- (72) 発明者: 上原 陽介(UEHARA, Yosuke); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐々木 啓光(SASAKI, Hiromitsu); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 小西 大輔(KONISHI, Daisuke); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 加藤 真裕(KATO, Masahiro); 〒3140197 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 片岡 誠(KATAOKA, Makoto); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門Eビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 水添ブロック共重合体

(57) Abstract: A hydrogenated block copolymer obtained by hydrogenating a block copolymer containing a polymer block (A) comprising structural units derived from an aromatic vinyl compound, a polymer block (B) comprising structural units derived from farnesene, and a polymer block (C) comprising structural units derived from a conjugated diene other than farnesene, wherein the block copolymer of the hydrogenated block copolymer contains at least two polymer blocks (A), at least one polymer block (B), and at least one polymer block (C); at least one polymer block (B) is at a terminal, and the hydrogenation rate of the carbon-carbon double bonds in the polymer block (B) and polymer block (C) is 50 mol% or higher.

(57) 要約: 芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロック(A)、ファルネセン由来の構造単位からなる重合体ブロック(B)、及びファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロック(C)を含むブロック共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体であって、前記ブロック共重合体が少なくとも2個の前記重合体ブロック(A)、少なくとも1個の前記重合体ブロック(B)、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック(C)を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック(B)が末端にあり、前記重合体ブロック(B)及び前記重合体ブロック(C)中の炭素-炭素二重結合の水素添加率が50mol%以上である水添ブロック共重合体。



WO 2016/125899 A1

## 明 細 書

**発明の名称：水添ブロック共重合体**

### 技術分野

[0001] 本発明は、ファルネセン由来の構造単位からなる重合体ブロックを含有する水添ブロック共重合体に関する。

### 背景技術

[0002] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロック、及び共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロックで構成されるブロック共重合体の水素添加物は、更に加硫することなく加硫ゴムと同等の特性を示し、制振性、柔軟性、ゴム弾性及び耐候性に優れることから、日用雑貨品、自動車用部品、各種工業用品等に広範囲に使われている。

このようなブロック共重合体の水素添加物は、例えば、芳香族ビニル化合物、及びイソプレン、ブタジエン等の共役ジエンを逐次重合して得られるブロック共重合体を水素添加することで得られる（例えば、特許文献1～3参照）。

なお、特許文献4，5には、 $\beta$ -ファルネセンの重合体が記載されているが、実用的な物性については十分に検討されていない。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0003] 特許文献1：特許第2777239号公報  
特許文献2：特開2010-090267号公報  
特許文献3：国際公開第2013/183570号公報  
特許文献4：特表2012-502135号公報  
特許文献5：特表2012-502136号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1，2で開示されているブロック共重合体の水素添加物は、成形

加工性に優れるが、なお改善の余地がある。

しかして、本発明は、成形加工性が一層優れる新規な水添ブロック共重合体、及びその製造方法、並びに前記水添ブロック共重合体を含む水添ブロック共重合体組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、前記水添ブロック共重合体、又は前記水添ブロック共重合体組成物を用いた成形体、積層体、フィルム、繊維、不織布、粘接着剤、及び伸縮性部材を提供することを課題とする。

更に、前記積層体又は前記フィルムからなる保護フィルム、前記積層体、前記フィルム、前記繊維、又は前記不織布を含む加飾成形用材料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

[0005] 本発明は、下記 [1] ~ [12] を要旨とする。

[1] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロック (A)、ファルネセン由来の構造単位からなる重合体ブロック (B)、及びファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロック (C) を含むブロック共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体であって、前記ブロック共重合体が少なくとも 2 個の前記重合体ブロック (A)、少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (B)、及び少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (C) を含み、かつ少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (B) が末端にあり、前記重合体ブロック (B) 及び前記重合体ブロック (C) 中の炭素-炭素二重結合の水素添加率が 50 mol% 以上である水添ブロック共重合体。

[2] 前記重合体ブロック (B)、前記重合体ブロック (A)、及び前記重合体ブロック (C) をこの順に製造することによりブロック共重合体を得る工程、及び得られたブロック共重合体を水素添加する工程を含む、前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体の製造方法。

[0006] [3] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体と、ポリオレフィン樹脂、粘着付与樹脂、及び軟化剤から選ばれる少なくとも 1 種とを含む水添ブロック共重合体組成物。

[4] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体、及び前記 [3] に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた成形体。

[5] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体、及び前記 [3] に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた層を含む積層体。

[0007] [6] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体、及び前記 [3] に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いたフィルム。

[7] 前記 [5] に記載の積層体、又は前記 [6] に記載のフィルムからなる保護フィルム。

[8] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体、及び前記 [3] に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた繊維。

[0008] [9] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体、及び前記 [3] に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた不織布。

[10] 前記 [5] に記載の積層体、前記 [6] に記載のフィルム、前記 [8] に記載の繊維、又は前記 [9] に記載の不織布を含む加飾成形用材料。

[11] 前記 [1] に記載の水添ブロック共重合体、及び前記 [3] に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた粘接着剤。

[0009] [12] 水添ブロック共重合体 (1) を含有する熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる伸縮性部材であって、

前記水添ブロック共重合体 (1) は、

芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含む重合体ブロック (a) と、ファルネセン由来の構造単位 (b1) を 1~100 質量%含有し、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位 (b2) を 99~0 質量%含有する重合体ブロック (b) と、ファルネセン由来の構造単位 (b1) の含有量が 1 質量%未満であり、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位 (b2) の含有量が 1~100 質量%である重合体ブロック (c) とを含み、

少なくとも 2 個の前記重合体ブロック (a)、少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (b)、及び少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (c) を含み、かつ少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (b) が末端に存在し、

前記重合体ブロック (a) と前記重合体ブロック (b) との質量比 [ (a) / (b) ] が 1 / 99 ~ 70 / 30 であり、前記重合体ブロック (a) と、前記重合体ブロック (b) と前記重合体ブロック (c) の合計量との質量比 [ (a) / ( (b) + (c) ) ] が 1 / 99 ~ 70 / 30 であるブロック共重合体 (P) の水素添加物であって、

前記ブロック共重合体 (P) 中に存在するファルネセンに由来する炭素-炭素二重結合及びファルネセン以外の共役ジエンに由来する炭素-炭素二重結合の合計のうち 50 mol% 以上が水素添加されてなるものであり、

前記熱可塑性エラストマー組成物を 240℃、10MPa 荷重で 3 分間圧縮成形してなる、厚さ 0.5mm のシートから幅 25mm、長さ 150mm の短冊状に打ち抜いて得られた試験片を、温度 23℃ において 100% 伸張させた後、収縮させる変形及び回復の 1 サイクルにおけるヒステリシスロス率が 20% 以下である、伸縮性部材。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、成形加工性が一層優れる新規な水添ブロック共重合体、及びその製造方法、並びに前記水添ブロック共重合体を含む水添ブロック共重合体組成物を提供することができる。

また、本発明は、前記水添ブロック共重合体、又は前記水添ブロック共重合体組成物を用いた成形体、積層体、フィルム、繊維、不織布、粘接着剤、及び伸縮性部材を提供することができる。

更に、前記積層体又は前記フィルムからなる保護フィルム、前記積層体、前記フィルム、前記繊維、又は前記不織布を含む加飾成形用材料を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] [水添ブロック共重合体]

本発明の水添ブロック共重合体は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロック (A)、ファルネセン由来の構造単位からなる重合体ブロック (B)、及びファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位からな

る重合体ブロック（C）を含むブロック共重合体（以下「ブロック共重合体（P）」ともいう。）を水素添加した水添ブロック共重合体であって、前記ブロック共重合体が少なくとも2個の前記重合体ブロック（A）、少なくとも1個の前記重合体ブロック（B）、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック（C）を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック（B）が末端にあり、前記重合体ブロック（B）及び前記重合体ブロック（C）中の炭素-炭素二重結合の水素添加率が50mol%以上である水添ブロック共重合体（以下、「水添ブロック共重合体（HP）」ともいう。）である。

[0012] <重合体ブロック（A）>

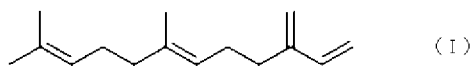
前記重合体ブロック（A）は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位で構成される。かかる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン及びジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレンがより好ましく、スチレンが更に好ましい。

[0013] 重合体ブロック（A）は、芳香族ビニル化合物以外の単量体、例えば、後述する重合体ブロック（B）を構成する共重合性単量体、重合体ブロック（C）を構成する共重合性単量体、及び／又はその他の共重合性単量体等に由来する構造単位を含んでもよい。ただし、重合体ブロック（A）中の芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましい。

## [0014] &lt;重合体ブロック (B)&gt;

前記重合体ブロック (B) は、ファルネセン由来の構造単位で構成される。ここで、「ファルネセン由来の構造単位で構成される」とは、ファルネセン由来の構造単位の含有量が30質量%を超えることを指す。かかるファルネセンとしては、 $\alpha$ -ファルネセン、又は下記式 (1) で表される $\beta$ -ファルネセンのいずれでもよいが、ブロック共重合体 (P) の製造容易性の観点から、 $\beta$ -ファルネセンが好ましい。なお、 $\alpha$ -ファルネセンと $\beta$ -ファルネセンとは組み合わせて用いてもよい。

## [0015] [化1]



[0016] 重合体ブロック (B) は、ファルネセン以外の単量体、例えば、重合体ブロック (A) を構成する共重合性単量体、後述する重合体ブロック (C) を構成する共重合性単量体、及び／又はその他の共重合性単量体等に由来する構造単位を含んでいてもよい。ただし、重合体ブロック (B) 中のファルネセンの含有量は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましい。

## [0017] &lt;重合体ブロック (C)&gt;

前記重合体ブロック (C) は、ファルネセン以外の共役ジエンに由来する構造単位で構成される。かかる共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、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、1,3-オクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3,7-オクタトリエン、ミルセン及びクロロプレン等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。中でも、ブタジエン、イソプレン及びミルセンがより好ましい。なお、該重合体ブロック (C) はファルネセン由来の構造単位の含有量が30質量%以下であることが必要であり、ファルネセン由来の構造単位の含有量

の違いにより、重合体ブロック（B）と（C）とは明確に区別される。

重合体ブロック（C）は、「ファルネセン以外の共役ジエン」以外の単量体、例えば、重合体ブロック（A）を構成する共重合性単量体、重合体ブロック（B）を構成する共重合性単量体、及び／又はその他の共重合性単量体等に由来する構造単位を含んでいてもよい。ただし、重合体ブロック（C）中のファルネセン以外の共役ジエンの含有量は、50質量%を超えるものが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上が更に好ましく、80質量%以上がより更に好ましい。

[0018] <その他の共重合性単量体>

前記重合体ブロック（A）、重合体ブロック（B）及び重合体ブロック（C）は、本発明の効果を阻害しない限り、その他の共重合性単量体として下記の共重合性単量体を含んでもよい。

かかる共重合性単量体としては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等の不飽和炭化水素化合物；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-メタクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等の官能基含有不飽和化合物；等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。

[0019] 前記ブロック共重合体（P）がその他の共重合性単量体を含有する場合、その含有量は、成形加工性の観点から、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。

[0020] <ブロック共重合体（P）の特性>

前記重合体ブロック (A)、前記重合体ブロック (B) 及び前記重合体ブロック (C) の合計に対する前記重合体ブロック (A) の質量比  $[(A) / \{(A) + (B) + (C)\}]$  は、成形加工性、特にフィルム成形性、及び得られる保護フィルムや粘着フィルムの粘着力、得られる不織布の機械強度の観点から、 $5/100 \sim 80/100$  が好ましく、 $10/100 \sim 50/100$  がより好ましく、 $12/100 \sim 40/100$  が更に好ましい。

また、前記重合体ブロック (B) に対する前記重合体ブロック (C) の質量比  $[(C) / (B)]$  は、成形加工性、特にフィルム成形性、及び得られる保護フィルムや粘着フィルムの粘着力の観点から、 $5/95 \sim 95/5$  が好ましく、 $10/90 \sim 70/30$  がより好ましく、 $20/80 \sim 60/40$  が更に好ましく、 $30/70 \sim 50/50$  がより更に好ましい。

[0021] <水添ブロック共重合体 (HP) の特性>

水添ブロック共重合体 (HP) は、少なくとも 2 個の前記重合体ブロック (A)、少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (B)、及び少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (C) を含むブロック共重合体 (P) の水素添加物であり、重合体ブロック (A) を 2 個以上、重合体ブロック (B) を 2 個以上、重合体ブロック (C) を 1 個以上含むブロック共重合体 (P) の水素添加物であることが好ましい。

[0022] また、本発明の水添ブロック共重合体は、少なくとも 1 個の前記重合体ブロック (B) が末端にあるブロック共重合体 (P) の水素添加物である。少なくとも 1 個の重合体ブロック (B) がポリマー鎖の末端にあることにより成形加工性が向上する。なお、本発明において、重合体ブロック (A)、重合体ブロック (B) 及び重合体ブロック (C) の結合形態は特に制限されず、直線状、分岐状、放射状、又はそれらの 2 つ以上の組み合わせであってもよい。本発明の水添ブロック共重合体が直線状である場合は、その両末端に重合体ブロック (B) が存在することが好ましく、本発明の水添ブロック共重合体が分岐状、又は放射状である場合、末端に存在する重合体ブロック (B) の数は、2 個以上が好ましく、3 個以上がより好ましい。

- [0023] 中でも、成形加工性の観点から、各ブロックが直線状に結合した形態が好ましく、例えば、重合体ブロック（A）をA、重合体ブロック（B）をB、重合体ブロック（C）をCで表したときに、 $[B-A-C-A]$ で表されるテトラブロック共重合体、 $[B-A-C-A-B]$ で表されるペンタブロック共重合体、 $[B-A-(C-A)_l-B]$ 、 $[B-A-(C-A-B)_m]$ 、 $[B-(A-C-A-B)_n]$ （ $l$ 、 $m$ 、 $n$ はそれぞれ独立して2以上の整数を表す）で表されるポリブロック共重合体、及びその混合物が挙げられる。中でもポリマー鎖の両末端に重合体ブロック（B）が存在する形態がより好ましい。
- [0024] ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが2価のカップリング剤等を介して直線状に結合している場合、結合している重合体ブロック全体は一つの重合体ブロックとして取り扱われる。これに従い、本来厳密には $[A-X-A]$ （ $X$ はカップリング剤残基を表す）と表記されるべき重合体ブロックは、全体としてAと表示される。本明細書においては、カップリング剤残基を含むこの種の重合体ブロックを上記のように取り扱うので、例えば、カップリング剤残基を含み、厳密には $[B-A-C-X-C-A-B]$ と表記されるべきブロック共重合体は、 $[B-A-C-A-B]$ と表記され、ペンタブロック共重合体の一例として取り扱われる。
- [0025] また、ブロック共重合体（P）が有する2個以上の重合体ブロック（A）は、それぞれ同じ構造単位からなる重合体ブロックであっても、異なる構造単位からなる重合体ブロックであってもよい。同様に、ブロック共重合体（P）が、重合体ブロック（B）を2個以上又は重合体ブロック（C）を2個以上有する場合には、それぞれの重合体ブロックは、同じ構造単位からなる重合体ブロックであっても、異なる構造単位からなる重合体ブロックであってもよい。
- [0026] また、本発明の水添ブロック共重合体は、成形加工性の観点から、前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、及び前記重合体ブロック（C）をこの順に有する構造（すなわち、 $B-A-C$ の構造）を含む共重合

体であることが好ましく、前記構造を有する直線状の共重合体であることがより好ましい。

水添ブロック共重合体（HP）のピークトップ分子量（Mp）は、成形加工性の観点から、10,000～1,500,000が好ましく、50,000～1,200,000がより好ましく、70,000～1,100,000が更に好ましく、75,000～900,000がより更に好ましく、80,000～600,000がより更に好ましい。

なお、水添ブロック共重合体（HP）のピークトップ分子量（Mp）は、後述する実施例に記載した方法で測定することができる。

[0027] 前記重合体ブロック（A）のピークトップ分子量は、成形加工性の観点から、2,000～100,000が好ましく、4,000～50,000がより好ましく、5,000～30,000が更に好ましい。

[0028] また、前記重合体ブロック（B）のピークトップ分子量は、成形加工性の観点から、2,000～200,000が好ましく、3,000～150,000がより好ましく、4,000～100,000が更に好ましい。

[0029] 更に、前記重合体ブロック（C）のピークトップ分子量は、成形加工性の観点から、4,000～200,000が好ましく、4,500～150,000がより好ましく、5,000～100,000が更に好ましい。

[0030] 水添ブロック共重合体（HP）の分子量分布（Mw/Mn）は、1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましい。分子量分布が前記範囲内であると、成形加工性がより向上する。

[0031] 水添ブロック共重合体（HP）の動的粘弾性測定により求めた秩序－無秩序転移温度（ODT）は、290℃以下が好ましく、280℃以下がより好ましく、260℃以下が更に好ましい。秩序－無秩序転移温度（ODT）が前記範囲内であると、成形加工性が優れたものとなり低い温度で成形可能となるため、特にメルトブロー成形において、成形中の劣化が抑制され、得られるメルトブロー不織布の強度が向上し、変色、異臭が抑制される。

なお、水添ブロック共重合体（HP）の秩序－無秩序転移温度（ODT）

は、後述する実施例に記載した方法で測定することができる。

[0032] [水添ブロック共重合体 (HP) の製造方法]

水添ブロック共重合体 (HP) は、例えばブロック共重合体 (P) をアニオン重合により得る重合工程、及び該ブロック共重合体 (P) における重合体ブロック (B) 及び重合体ブロック (C) 中の炭素-炭素二重結合を 50 mol% 以上水素添加する工程により好適に製造できる。

[0033] <重合工程>

ブロック共重合体 (P) は、溶液重合法により好適に製造することができ、例えば、アニオン重合やカチオン重合等のイオン重合法、ラジカル重合法を適用できる。中でも、アニオン重合法が好ましい。アニオン重合法としては、溶媒、アニオン重合開始剤、及び必要に応じてルイス塩基の存在下、芳香族ビニル化合物、ファルネセン、及びファルネセン以外の共役ジエンを逐次添加して、ブロック共重合体 (P) を得る。

アニオン重合開始剤としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属；前記アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド系希土類金属を含有する化合物等が挙げられる。中でもアルカリ金属及びアルカリ金属を含有する化合物、有機アルカリ金属化合物が好ましい。

[0034] このような有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、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等の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等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムがより好ましく、*sec*-ブチルリチウムが特に好ましい。なお、有機アルカリ金属化合物は、ジイソプロピルアミン、ジブチルア

ミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして用いてもよい。

重合に用いる有機アルカリ金属化合物の使用量は、求めるブロック共重合体（P）の分子量によっても異なるが、使用する共重合性単量体の総量に対して0.01～3質量%の範囲である。

[0035] 溶媒としては、アニオン重合反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは1種を単独で、又は2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量には特に制限はない。

[0036] ルイス塩基は、ファルネセン由来の構造単位及びファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位におけるミクロ構造を制御する役割がある。かかるルイス塩基としては、例えばジブチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；ピリジン；N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；カリウム-*t*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物等が挙げられる。ルイス塩基を使用する場合、その量は、アニオン重合開始剤1モルに対して0.01～1000モル当量の範囲であることが好ましい。

[0037] 重合反応の温度は、通常、-80～150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合反応の形式は回分式でも連続式でもよい。重合反応系中の芳香族ビニル化合物、ファルネセン、ファルネセン以外の共役ジエンの存在量が特定範囲になるように、重合反応液中に各単量体を連続的あるいは断続的に供給するか、また、重合反応液中で各単量体が特定比となるように順次重合することで、ブロック共重合体（P）を製造できる。

重合反応は、メタノール、イソプロパノール等のアルコールを重合停止剤

として添加して停止できる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いでブロック共重合体（P）を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することによりブロック共重合体（P）を単離できる。

[0038] 本発明の水添ブロック共重合体は、前述のとおり、前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、及び前記重合体ブロック（C）をこの順に有する構造を含むことが好ましいことから、前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、及び前記重合体ブロック（C）をこの順に製造することによりブロック共重合体を得る工程、及び得られたブロック共重合体を水素添加する工程を含む、本発明の水添ブロック共重合体の製造方法により製造することがより好ましい。なお、本発明の水添ブロック共重合体が、ポリマー鎖の片方の末端にのみ重合体ブロック（B）を有する場合には、直線状に結合するように他の各重合体ブロックを重合させた後で、最後に重合体ブロック（B）を製造する方法により得てもよい。

[0039] また、本発明の水添ブロック共重合体は、少なくとも2個の前記重合体ブロック（A）、少なくとも1個の前記重合体ブロック（B）、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック（C）を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック（B）が末端にあるブロック共重合体（P）を水素添加したものである。このようなブロック共重合体（P）を製造する方法としては、前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、前記重合体ブロック（C）、及び前記重合体ブロック（A）をこの順に重合する方法、又は前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、及び前記重合体ブロック（C）をこの順に重合し、前記重合体ブロック（C）の末端同士をカップリング剤を用いてカップリングすることにより製造する方法等が挙げられる。本発明においては、効率的に製造する観点から、カップリング剤を用いる後者の方法が好ましい。

前記カップリング剤としては、例えば、ジビニルベンゼン；エポキシ化1，2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、テトラグリシジル-1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の多価エポキシ化合物；四塩化錫、テトラ

クロロシラン、トリクロロシラン、トリクロロメチルシラン、ジクロロジメチルシラン、ジブロモジメチルシラン等のハロゲン化物；安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等のエステル化合物；炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル等の炭酸エステル化合物；ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラキス（2-エチルヘキシルオキシ）シラン、ビス（トリエトキシシリル）エタン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0040] {変性共重合体}

本重合工程では、前記のように未変性のブロック共重合体（P）を得てもよいが、以下のように変性したブロック共重合体（P）を得てもよい。

後述の水素添加工程の前に、前記ブロック共重合体（P）を変性してもよい。導入可能な官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、メルカプト基、イソシアネート基、酸無水物等が挙げられる。

ブロック共重合体の変性方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジクロロジメチルシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン等の重合末端変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。また、単離後の共重合体に無水マレイン酸等をグラフト化して用いることもできる。

官能基が導入される位置はブロック共重合体（P）の重合末端でも、側鎖でもよい。また上記官能基は1種又は2種以上を組み合わせてもよい。上記変性剤は、アニオン重合開始剤に対して、0.01～10モル当量の範囲であることが好ましい。

[0041] <水素添加工程>

前記方法により得られたブロック共重合体（P）を水素添加する工程に付すことにより、水添ブロック共重合体（HP）を得ることができる。水素添加する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、水素添加反応に影響を及ぼさない溶媒にブロック共重合体（P）を溶解させた溶液に、チーグラ系触媒；カーボン、シリカ、けいそう土等に担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム金属触媒；コバルト、ニッケル、パラジウム、ロジウム、ルテニウム金属を有する有機金属錯体等を、水素添加触媒として存在させて水素化反応を行う。水素添加工程においては、前記したブロック共重合体（P）の製造方法によって得られたブロック共重合体（P）を含む重合反応液に水素添加触媒を添加して水素添加反応を行ってもよい。本発明においては、パラジウムをカーボンに担持させたパラジウムカーボンが好ましい。

水素添加反応において、水素圧力は0.1～20MPaが好ましく、反応温度は100～200℃が好ましく、反応時間は1～20時間が好ましい。

[0042] 水添ブロック共重合体（HP）における重合体ブロック（B）及び重合体ブロック（C）中の炭素-炭素二重結合の水素添加率は、耐熱性、耐候性に優れる水添ブロック共重合体（HP）を得る観点から50mol%以上であり、70mol%以上が好ましく、90mol%以上がより好ましい。なお、水素添加率は後述する実施例に記載の方法により算出できる。

[0043] [水添ブロック共重合体組成物]

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、本発明の水添ブロック共重合体と、ポリオレフィン樹脂、粘着付与樹脂、及び軟化剤から選ばれる少なくとも1種とを含むものである。本発明の水添ブロック共重合体組成物は、本発

明の水添ブロック共重合体を含有するため、成形加工性に優れている。なお、本明細書においては、本発明の水添ブロック共重合体組成物を「熱可塑性エラストマー組成物」という場合がある。

本発明の水添ブロック共重合体組成物中の水添ブロック共重合体の含有量は、成形加工性の観点から、1～99質量%が好ましい。

[0044] <ポリオレフィン樹脂>

ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン（例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、6-メチル-1-ヘプテン、イソオクテン、イソオクタジエン、デカジエン等）の1種又は2種以上との共重合体、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体（EPDM）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が好ましく用いられる。

[0045] なお、前記ポリオレフィン樹脂は、極性基含有ポリオレフィン系重合体であってもよい。前記極性基含有ポリオレフィン系重合体の極性基としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アクリルアミド、不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物に由来する極性基が挙げられる。

中でも、不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物に由来する極性基が好ましい。不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸等が挙げられる。極性基含有ポリオレフィン系重合体は、これらの極性基を1種又は2種以上有していてもよい。

前記極性基含有ポリオレフィン系重合体の入手方法に特に制限はなく、例えば、市販のポリオレフィンに対し、極性基含有化合物を反応させて変性し

たもの、オレフィン及び極性基含有共重合性単量体を、公知の方法でランダム共重合、ブロック共重合又はグラフト共重合することによって得られたもの、ポリオレフィン系樹脂を公知の方法で酸化又は塩素化等の反応に付することによって得られたもの等を使用できる。

オレフィンと極性基含有共重合性単量体との共重合体としては、例えば、エチレンー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂（アイオノマー）等が挙げられる。

[0046] 本発明の水添ブロック共重合体組成物において、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は、10／90～95／5が好ましく、30／70～95／5がより好ましく、40／60～90／10が更に好ましい。

[0047] <粘着付与樹脂>

粘着付与樹脂としては、例えばロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、芳香族炭化水素樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂又はこれらの水素添加物等が挙げられる。これらの粘着付与樹脂は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

前記粘着付与樹脂の軟化点は、成形加工性の観点から、85～160℃が好ましく、100～150℃がより好ましく、105～145℃が更に好ましい。

本発明の水添ブロック共重合体組成物において、粘着付与樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／粘着付与樹脂〕は、10／90～95／5が好ましく、30／70～95／5がより好ましく、40／60～90／10が更に好ましい。

[0048] <軟化剤>

軟化剤としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系、芳香族系等の炭化

水素系油；落花生油、ロジン等の植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソプレン又はその水素添加物、液状ポリブタジエン又はその水素添加物、等の炭化水素系合成油等の公知の軟化剤を用いることができる。これらは、単独でもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。中でも、軟化剤としては、パラフィン系の炭化水素系油やエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合オリゴマー等の炭化水素系合成油が好ましく使用される。

軟化剤の40℃における動粘度は、成形加工性の観点から、5~1,000 mm<sup>2</sup>/sが好ましく、5~800 mm<sup>2</sup>/sがより好ましく、30~600 mm<sup>2</sup>/sが更に好ましい。

本発明の水添ブロック共重合体組成物において、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体/軟化剤〕は、5/95~95/5が好ましく、10/90~90/10がより好ましく、20/80~90/10が更に好ましい。

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、オイルゲルとして用いることも可能であり、この場合において、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体/軟化剤〕は、5/95~95/5が好ましく、10/90~95/5がより好ましく、20/80~95/5が更に好ましい。

#### [0049] <その他の樹脂>

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で他の樹脂を含有してもよい。他の樹脂としては、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム等の共役ジエン系樹脂；ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のスチレン系樹脂；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ポリエステル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリビニルアセタール、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アセタール系樹脂；ポリメチルメタアクリレート系樹脂等のアクリル系樹脂等が挙げられる。

[0050] <その他の水添ブロック共重合体>

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、本発明の水添ブロック共重合体以外のその他の水添ブロック共重合体を含有してもよい。

その他の水添ブロック共重合体としては、例えば、前記芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロック（A）と、前記ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロック（C）とを含むブロック共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体が挙げられる。なお、その他の水添ブロック共重合体における重合体ブロック（A）、重合体ブロック（C）、及び水素添加率等の好適態様は、本発明の水添ブロック共重合体における各重合体ブロック及び水素添加率の好適態様と同じである。

本発明の水添ブロック共重合体組成物が、その他の水添ブロック共重合体を含有する場合、その含有量は、本発明の水添ブロック共重合体100質量部に対して、好ましくは100質量部以下である。

[0051] [成形体]

本発明の成形体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

成形体の形状としては、例えば、ペレット、シート、プレート、パイプ、チューブ、棒状体、粒状体等種々の形状が挙げられる。この成形体の製造方法は特に制限はなく、従来からの各種成形法、例えば射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形等が挙げられる。本発明の水添ブロック共重合体、及び水添ブロック共重合体組成物は成形加工性に優れるため、ハイサイクルの射出成形により、好適に成形体を得ることができる。

[0052] [積層体]

本発明の積層体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いた層を含むものである。

積層体の形状は特に限定されず、フィルム状、シート状、チューブ状等の形状が挙げられ、中でもフィルム状の積層体が好ましい。

本発明の積層体は、例えば、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体を用いたフィルムと、その他の樹脂からなる層とを積層して得ることができる。

かかるその他の樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、天然ゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、ブチルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ウレタンゴム等を挙げることができる。ポリオレフィン系樹脂としては、例えばポリプロピレン（ホモプロピレン、ブロックプロピレン、ランダムプロピレン）、プロピレン-エチレン共重合体、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）が挙げられる。

[0053] 本発明の積層体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いた層と布帛との層であってもよい。この場合における本発明の積層体の製造方法に特に制限はないが、例えば、インサート射出成形法、二色射出成形法、サンドイッチ射出成形法等の射出成形方法；Tダイラミネート成形法、共押出成形法、押出被覆法等の押出成形法；カレンダー成形法；プレス成形法；圧縮成形法等の溶融を伴う成形法を採用し、水添ブロック共重合体組成物のシートを製造し、布帛と重ね合わせて圧縮成形法によって積層させる方法を挙げることができる。

[0054] 前記布帛の生地の種類に特に制限はないが、例えば織物、編物、フェルト、不織布等が挙げられる。

また、布帛の素材としては、天然繊維であってもよいし、合成繊維であってもよいし、天然繊維と合成繊維とからなるものであってもよい。天然繊維としては、綿、絹（シルク）、麻及び毛から選ばれる1種又は2種以上が挙

げられる。

また、合成繊維としては、ポリエステル繊維、アクリル繊維（ポリアクリロニトリル）、ポリウレタン繊維、ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維及びビニロン繊維から選択される少なくとも1種であることが好ましい。ポリアミド繊維としては、ナイロン6、ナイロン6・6等が挙げられる。ポリオレフィン繊維としては、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等が挙げられる。

ただし、接着力の一層の向上効果を見込めるという観点から、天然繊維を10質量%以上含有することが好ましく、20質量%以上含有することがより好ましく、30質量%以上含有することがより好ましく、40質量%以上含有することがより好ましく、70質量%以上含有することが更に好ましく、80質量%以上含有することが特に好ましく、90質量%以上含有することが最も好ましい。

[0055] 本発明の積層体は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いた層（以下、「層（1）」という。）及び布帛の層（以下、「布帛（2）」ともいう。）のみからなる2層であってもよいし、これらからなる3層以上であってもよい。これらからなる3層以上である場合、「層（1）／布帛（2）／層（1）」、「層（1）／層（1）／布帛（2）」（但し、2つの層（1）は異なる成分からなる。）等の層構造が挙げられる。

更に、本発明の積層体は、上記層（1）及び布帛（2）以外にも、その他の層（3）を有していてもよい。その他の層（3）を有する場合、該層（3）は、層（1）上に有していてもよいし、布帛（2）上に有していてもよいが、布帛（2）を表層とする観点からは、その他の層（3）は層（1）上に有している、つまり、「布帛（2）／層（1）／層（3）」の層構造となっていることが好ましい。

なお、その他の層（3）は、1層からなってもよいし、2層以上からなってもよい。

- [0056] その他の層（3）の成分に特に制限はないが、例えば熱可塑性樹脂、各種金属、各種皮革、各種ガラス、各種木材等が挙げられる。中でも熱可塑性樹脂、各種皮革を用いるのが好ましい。
- [0057] 本発明の積層体においては、層（1）に発泡剤を含有させることにより発泡させてもよい。この場合に用いることができる発泡剤としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類等の無機系発泡剤；N，N′-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N，N′-ジメチル-N，N′-ジニトロソテレフタルアミド等のN-ニトロソ系化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン等のフッ化アルカン、パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホン-3，3′-ジスルホニルヒドラジド、4，4′-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アリルビス（スルホニルヒドラジド）等のスルホニルヒドラジン系化合物、p-トルイレンスルホニルセミカルバジド、4，4′-オキシビス（ベンゼンスルホニルセミカルバジド）等のスルホニルセミカルバジド系化合物、5-モルホリル-1，2，3，4-チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物等の有機系発泡剤；イソブタン、ペンタン等の加熱膨張性化合物が、塩化ビニリデン、アクロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の熱可塑性樹脂からなるマイクロカプセルに封入された熱膨張性微粒子等を挙げるができる。
- [0058] 熱膨張性微粒子の市販品としては、松本油脂製薬株式会社製の「マイクロスフェア」（商品名、エポキシ樹脂内包マイクロカプセル）、日本フィライト株式会社製の「フィライト」（商品名、無機系マイクロバルーン）、AKZO NOBEL社製の「EXPANCEL」（商品名、有機系マイクロバルーン）等が挙げられる。上記発泡剤の中でも、人体に対する安全性の観点から、無機系発泡剤、アゾ系化合物又はスルホニルヒドラジン系化合物が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] 発泡剤を用いる場合、その含有量は、水添ブロック共重合体組成物全体の質量に対して0.1～3.0質量%が好ましく、0.3～2.8質量%がより好ましい。発泡剤の含有量が0.1質量%未満では、得られる発泡成形体の発泡倍率が不十分となってゴム弾性が乏しくなる場合があり、3.0質量%を超えると、発泡セルが肥大化して適度な独立発泡セルを有する成形体が得られない可能性がある。

[0060] 発泡剤を用いる場合における発泡方法に特に制限はないが、発泡剤の分解又は反応により発泡させる化学的方法、又は前記化学的方法と超臨界発泡や水発泡等の物理的方法を併用してもよい。

[0061] 本発明の積層体は、水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物からなる層を粘着層に用い、その他の樹脂からなる層を基材層に用いた積層体として使用することもできる。

基材層としては、特に制限はないが、積層体の性能や価格の観点からポリオレフィン系樹脂及びポリエステル系樹脂が好ましい。

基材層の構成は、一層でもよく、二層以上の多層構成でもよい。二層以上からなる場合、材質の異なる2種類以上の樹脂を用いてもよい。

基材層の厚みは500 $\mu$ m以下が好ましく、200 $\mu$ m以下がより好ましく、100 $\mu$ m以下が更に好ましい。

[0062] 前記その他の樹脂からなる層には、本発明の目的を損なわない範囲内で、必要に応じて添加剤、例えば熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、撥水剤、防水剤、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、摺動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤等を更に添加してもよい。

[0063] 本発明の積層体の製造方法は特に限定はなく、例えば、多層Tダイ法、多層インフレーション法、押出しラミネーション法等の共押し成形法、ウェットラミネーション、ドライラミネーション、プレス成形等の一般的な多層シート又はフィルム成形法、コインジェクションブロー等の多層インジェク

ションブロー、多層ダイレクトブロー等のブロー成形法、カレンダー成形法等を採用することができる。また、成形された積層体は、未延伸のまま、あるいは一軸、二軸延伸して用いることもできる。すなわち、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を、共押出Tダイ法、インフレーション法、ラミネーション法、溶剤塗工法、カレンダー成形法により基材層に積層する方法等によって得ることができる。

[0064] 共押出Tダイ法又はラミネーション法により、Tダイより加熱溶融した水添ブロック共重合体又は水添ブロック共重合体組成物や基材を押出する方法としては、フィードブロック法（シングルマニフォールド法）、マルチマニフォールド法等が挙げられる。

溶剤塗工により積層体を製造する場合、有機溶媒中に本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を溶解させて溶液を作製し、この溶液を基材層に塗布した後、乾燥することにより、積層体を得ることができる。

[0065] 有機溶媒は、特に制限はないが、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、トルエン-エタノール混合溶媒、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、又は2種以上を併用してもよい。

溶剤塗工により積層体を製造する場合、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物の溶液中の濃度は、塗工容易性、溶液の製造容易性、乾燥容易性の観点から、5～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、5～30質量%が更に好ましい。

[0066] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を積層体に用いる場合であって、前記水添ブロック共重合体組成物がポリオレフィン樹脂を含有する場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は10／90～90／10が好ましく、20／80～90／10がより好ましい。また、粘着付与樹脂を含有する場合は、

粘着付与樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／粘着付与樹脂〕は40／60～95／5が好ましく、60／40～95／5がより好ましい。更に、軟化剤を含有する場合は、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／軟化剤〕は30／70～95／5が好ましく、50／50～90／10がより好ましい。

[0067] [フィルム]

本発明のフィルムは、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものであり、単一の層からなるものである。

本発明のフィルムは、種々の方法により成形することができ、その形状は特に限定されない。成形法としては、例えば、ブロー成形、プレス成形、押出成形、又は上述の積層体の製造方法で挙げられた成形法等が挙げられる。

[0068] 本発明の水添ブロック共重合体組成物をフィルムに用いる場合であって、前記水添ブロック共重合体組成物がポリオレフィン樹脂を含有する場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は10／90～90／10が好ましく、20／80～90／10がより好ましい。また、粘着付与樹脂を含有する場合は、粘着付与樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／粘着付与樹脂〕は40／60～95／5が好ましく、60／40～95／5がより好ましい。更に、軟化剤を含有する場合は、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／軟化剤〕は30／70～95／5が好ましく、50／50～90／10がより好ましい。

[0069] [保護フィルム]

本発明の保護フィルムは、本発明の積層体、又は本発明のフィルムからなるものである。保護フィルムは、必要に応じて、粘着面（粘着層のうち被着体に貼り付けられる側の面）を保護する目的で、該粘着面に剥離ライナーを貼り合わせた形態（剥離ライナー付き保護フィルムの形態）で提供されうる。

剥離ライナーとしては、紙、合成樹脂フィルム等を使用することができ、表面平滑性に優れる点から合成樹脂フィルムが好適に用いられる。剥離ライナーの厚みは、例えば $5\ \mu\text{m}$ ～ $200\ \mu\text{m}$ とすることができ、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ が好ましい。剥離ライナーのうち粘着層に貼り合わされる面には、従来公知の離型剤（例えば、シリコン系、フッ素系、長鎖アルキル系、脂肪酸アミド系等）あるいはシリカ粉等を用いて、離型又は防汚処理が施されていてもよい。

[0070] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を保護フィルムに用いる場合であって、前記水添ブロック共重合体組成物がポリオレフィン樹脂を含有する場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は $50/50$ ～ $95/5$ が好ましく、 $70/30$ ～ $90/10$ がより好ましい。また、粘着付与樹脂を含有する場合は、粘着付与樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／粘着付与樹脂〕は $50/50$ ～ $95/5$ が好ましく、 $70/30$ ～ $95/5$ がより好ましい。更に、軟化剤を含有する場合は、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／軟化剤〕は $60/40$ ～ $95/5$ が好ましく、 $70/30$ ～ $90/10$ がより好ましい。

[0071] [繊維、不織布]

本発明の繊維、及び不織布は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

本発明の繊維、及び不織布の製造方法に特に制限はないが、繊維及び不織布の強度、不織布の緻密性、品質、コストの観点から、メルトブロー法又はスパンボンド法が好ましく、細繊維化、薄膜化、不織布の緻密性の観点から、メルトブロー法がより好ましい。

また、高い均一性（目付斑、開繊性）、通気性、毛羽立ちの少なさ、切断面のほつれにくさ、生産性の観点からは、スパンボンド法が好ましい。

[0072] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を繊維又は不織布に用いる場合であって、前記水添ブロック共重合体組成物がポリオレフィン樹脂を含有する場

合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は30／70～95／5が好ましく、40／60～90／10がより好ましい。また、粘着付与樹脂を含有する場合は、粘着付与樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／粘着付与樹脂〕は30／70～95／5が好ましく、40／60～90／10がより好ましい。更に、軟化剤を含有する場合は、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／軟化剤〕は20／80～95／5が好ましく、30／70～90／10がより好ましい。

[0073] また、本発明の繊維又は不織布を伸縮性能が求められる用途に用いる場合であって、前記水添ブロック共重合体組成物がポリオレフィン樹脂を含有する場合、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は30／70～95／5が好ましく、40／60～90／10がより好ましい。ポリオレフィン樹脂製の不織布で触感改良が求められる場合は、〔水添ブロック共重合体／ポリオレフィン樹脂〕は5／95～50／50が好ましく、10／90～30／70がより好ましい。

[0074] 本発明の不織布において、不織布を構成する繊維の繊維径は100 $\mu$ m未満が好ましく、3～30 $\mu$ mがより好ましく、5～20 $\mu$ mがより更に好ましく、7～15 $\mu$ mがより更に好ましい。繊維径が3 $\mu$ m以上であると、紡糸中に糸切れが起こることを防ぐことができ、3 $\mu$ m未満であると得られる不織布の緻密性、強度が不足するおそれがある。

不織布の目付は、5～1000 $g/m^2$ が好ましく、10～500 $g/m^2$ がより好ましい。目付が5 $g/m^2$ 以上であると、強度が高い不織布を得ることができ、1000 $g/m^2$ 以下であると、低コストで不織布を製造することができる。

[0075] 不織布の厚みは、0.01～1.0mmが好ましく、0.05～0.8mmがより好ましい。厚みが0.01mm以上であると、強度が高い不織布を得ることができ、1.0mm以下であると柔軟性が高く、取り扱い性に優れ

る不織布を得ることができる。

[0076] [加飾成形用材料]

本発明の加飾成形用材料は、本発明の積層体、フィルム、繊維又は不織布を含むものである。

本発明の加飾成形用材料の厚さは適宜設定できるが、加飾成形用材料の強度及び接着力の観点から、 $10\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましい。

[0077] 本発明に加飾成形用材料は、成形加工性に優れているため、例えば、公知のプレス成形機を用いて成形することにより、容易に加飾成形品を製造することができる。加飾成形品の製造方法としては、例えば、成形機の上型と下型とを $80\sim 180^{\circ}\text{C}$ に加熱した後に、下型上に本発明の加飾成形用材料、及び熱硬化性成形材料を積層するようにしてチャージし、型を閉め、 $10\sim 120\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で30秒 $\sim$ 20分間熱圧成形し、樹脂を硬化させた後、脱型することにより加飾成形品を得る方法が挙げられる。

また、本発明の加飾成形用材料を金型内形状に沿うように予備成形して金型内面に密着させた後、射出樹脂を金型内に射出する方法によっても加飾成形品を得ることができる。

[0078] [粘接着剤]

本発明の粘接着剤は、本発明の水添ブロック共重合体、又は本発明の水添ブロック共重合体組成物を用いたものである。

被着体への塗布量は、被着体の種類及び接着雰囲気（温度、湿度等）等の各種の状況に応じて適宜設定できる。本発明の粘接着剤の被着体への塗布方法は、例えば、有機溶剤に粘接着剤を溶解させた溶液を刷毛又はロールにより塗工する方法（溶液塗工）、粘接着剤を加熱溶融させ、ホットガンより塗工する方法（ホットメルトコーティング）等が挙げられる。

[0079] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を粘接着剤に用いる場合であって、前記水添ブロック共重合体組成物がポリオレフィン樹脂を含有する場合は、ポリオレフィン樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比 [水添ブロック共重合体/ポリオレフィン樹脂] は $40/60\sim 95/5$ が好ましく、50

／50～90／10がより好ましい。また、粘着付与樹脂を含有する場合は、粘着付与樹脂に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／粘着付与樹脂〕は10／90～95／5が好ましく、30／70～90／10がより好ましい。更に、軟化剤を含有する場合は、軟化剤に対する水添ブロック共重合体の質量比〔水添ブロック共重合体／軟化剤〕は10／90～90／10が好ましく、20／80～80／20がより好ましい。

[0080] [造形用素材]

本発明の水添ブロック共重合体組成物は、造形用素材としても用いることができる。具体的には、いわゆる3Dプリンター用の素材である熱融解積層方式三次元造形用素材として好適に用いることができる。

造形用素材の形状は特に制限されるものではないが、フィラメント、ペレット及びパウダー等が挙げられる。

熱融解積層方式三次元造形機器（3Dプリンター）用フィラメントは通常公知の押出成形により得ることができ、フィラメントの太さは、使用される3Dプリンターに適合するよう自由に調整すればよく、一般的に、直径1.5～2.0mmのフィラメントが好適に使用される。

[0081] [伸縮性部材]

本実施の形態に係る伸縮性部材は、水添ブロック共重合体（1）を含有する熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる伸縮性部材であって、

前記水添ブロック共重合体（1）は、

芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含む重合体ブロック（a）と、ファルネセン由来の構造単位（b1）を1～100質量%含有し、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位（b2）を99～0質量%含有する重合体ブロック（b）と、ファルネセン由来の構造単位（b1）の含有量が1質量%未満であり、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位（b2）の含有量が1～100質量%である重合体ブロック（c）とを含み、

少なくとも2個の前記重合体ブロック（a）、少なくとも1個の前記重合体ブロック（b）、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック（c）を含み

、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック（b）が末端に存在し、  
前記重合体ブロック（a）と前記重合体ブロック（b）との質量比〔（a）／（b）〕が1／99～70／30であり、前記重合体ブロック（a）と、前記重合体ブロック（b）と前記重合体ブロック（c）の合計量との質量比〔（a）／（（b）＋（c））〕が1／99～70／30であるブロック共重合体（P）の水素添加物であって、

前記ブロック共重合体（P）中に存在するファルネセンに由来する炭素－炭素二重結合及びファルネセン以外の共役ジエンに由来する炭素－炭素二重結合の合計のうち50mol％以上が水素添加されてなるものであり、

前記熱可塑性エラストマー組成物を240℃、10MPa荷重で3分間圧縮成形してなる、厚さ0.5mmのシートから幅25mm、長さ150mmの短冊状に打ち抜いて得られた試験片を、温度23℃において100%伸張させた後、収縮させる変形及び回復の1サイクルにおけるヒステリシスロス率が20%以下である、伸縮性部材である。

[0082] <熱可塑性エラストマー組成物>

本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物は、水添ブロック共重合体（I）を含有する。

また、当該熱可塑性エラストマー組成物は、水添ブロック共重合体（I）以外の任意成分を含有していてもよい。当該任意成分としては、例えば、ポリスチレン樹脂（II）、軟化剤（III）等が挙げられる。

[0083] [水添ブロック共重合体（I）]

本実施の形態に係る水添ブロック共重合体（I）は、

芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含む重合体ブロック（a）と、ファルネセン由来の構造単位（b1）を1～100質量%含有し、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位（b2）を99～0質量%含有する重合体ブロック（b）と、ファルネセン由来の構造単位（b1）の含有量が1質量%未満であり、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位（b2）の含有量が1～100質量%である重合体ブロック（c）とを含み、

少なくとも2個の前記重合体ブロック (a)、少なくとも1個の前記重合体ブロック (b)、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック (c) を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック (b) が末端に存在し、

前記重合体ブロック (a) と前記重合体ブロック (b) との質量比 [ (a) / (b) ] が  $1/99 \sim 70/30$  であり、前記重合体ブロック (a) と、前記重合体ブロック (b) と前記重合体ブロック (c) の合計量との質量比 [ (a) / ( (b) + (c) ) ] が  $1/99 \sim 70/30$  であるブロック共重合体 (P) の水素添加物であって、

前記ブロック共重合体 (P) 中に存在するファルネセンに由来する炭素-炭素二重結合及びファルネセン以外の共役ジエンに由来する炭素-炭素二重結合の合計のうち50mol%以上が水素添加されてなるものである。

[0084] 前記重合体ブロック (a) は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含む。

かかる芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -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、4-プロピルスチレン、4-t-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-4-アミノエチルスチレン、ビニルピリジン、4-メトキシスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン及びジビニルベンゼン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。中でも、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレンがより好ましく、スチレンが更に好ましい。

[0085] 当該重合体ブロック (a) は、芳香族ビニル化合物由来の構成単位の他に、微量単位又は不純物単位として、本発明の効果を阻害しない程度に他の構成単位を含んでいてもよいが、含んでいないことが好ましい。

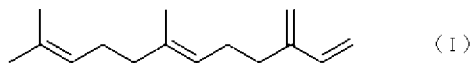
重合体ブロック（a）中における他の構成単位の含有量は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

また、重合体ブロック（a）中における芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは99質量%以上である。

[0086] 重合体ブロック（a）のピークトップ分子量（M<sub>p</sub>）は、成形加工性の観点から、1,000～200,000が好ましく、5,000～150,000がより好ましく、6,000～100,000が更に好ましく、7,000～60,000がより更に好ましい。なお、本明細書におけるピークトップ分子量（M<sub>p</sub>）は後述する実施例に記載した方法で測定した値を意味する。

[0087] 前記重合体ブロック（b）はファルネセン由来の構造単位（b1）を1～100質量%含有し、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位（b2）を99～0質量%含有する。構造単位（b1）は、 $\alpha$ -ファルネセン又は下記式（1）で表される $\beta$ -ファルネセン由来の構造単位のいずれでもよいが、ブロック共重合体（P）の製造容易性の観点から、 $\beta$ -ファルネセン由来の構造単位であることが好ましい。なお、 $\alpha$ -ファルネセンと $\beta$ -ファルネセンとは組み合わせて用いてもよい。

[0088] [化2]



[0089] ファルネセン以外の共役ジエンに由来する構造単位（b2）を構成する共役ジエンとしては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、2-フェニルブタジエン、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、1,3-オクタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3,7-オクタトリエン、ミルセン及びクロロプレン等が挙げられる。これらは

1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。中でもブタジエン、イソプレン及びミルセンから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、ブタジエン及び／又はイソプレンが更に好ましく、ブタジエンが最も好ましい。

[0090] 重合体ブロック (b) はファルネセン由来の構造単位 (b 1) を1~100質量%含有し、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位 (b 2) を99~0質量%含有する。ここで、「構造単位 (b 2) を0質量%含有する」とは、構造単位 (b 2) を含有しないことを意味する。

重合体ブロック (b) 中におけるファルネセンに由来する構造単位 (b 1) の含有量 ( (b 1) / (b) ) が1質量%未満であると、弾性回復性に優れた伸縮性部材を得ることができない。重合体ブロック (b) 中の構造単位 (b 1) の含有量は30~100質量%が好ましく、45~100質量%がより好ましく、50~100質量%が更に好ましく、55~100質量%がより更に好ましく、例えば100質量% (重合体ブロック (b) が構成単位 (b 1) のみからなる) が好ましい。

また、重合体ブロック (b) がファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位 (b 2) を含有する場合には、構造単位 (b 2) の含有量は70質量%以下が好ましく、55質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、45質量%以下がより更に好ましい。

重合体ブロック (b) 中における構造単位 (b 1) 及び構造単位 (b 2) の合計含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、99質量%以上がより更に好ましく、100質量%がより更に好ましい。

[0091] ブロック共重合体 (P) は、上記重合体ブロック (a) 及び上記重合体ブロック (b) の他に、ファルネセン由来の構造単位 (b 1) の含有量が1質量%未満であり、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位 (b 2) の含有量が1~100質量%である重合体ブロック (c) を含むものである。

これら構造単位 (b 1) の由来成分であるファルネセン及び (b 2) の由来成分である共役ジエンについては、前述したとおりである。

[0092] 前述の重合体ブロック (b) に加えて、重合体ブロック (c) を含むことにより、成形加工性に優れるという利点がある。

ここで、重合体ブロック (c) 中における「ファルネセン由来の構造単位 (b 1) の含有量が 1 質量%未満」とは、構造単位 (b 1) の含有量が 0 質量%、すなわち、構造単位 (b 1) を含有しない場合も含まれる。構造単位 (b 1) は、好ましくは 0 質量%である。

重合体ブロック (c) 中における構造単位 (b 2) の含有量は、好ましくは 60~100 質量%、より好ましくは 80~100 質量%、更に好ましくは 90~100 質量%、より更に好ましくは 99 質量%超かつ 100 質量%、より更に好ましくは 100 質量%である。

重合体ブロック (c) 中における構造単位 (b 1) 及び構造単位 (b 2) の合計含有量は、80 質量%以上が好ましく、90 質量%以上がより好ましく、95 質量%以上が更に好ましく、99 質量%以上がより更に好ましく、100 質量%がより更に好ましい。

[0093] 複数の重合体ブロックの結合形態は特に制限されず、直線状、分岐状、放射状又はそれらの 2 つ以上の組み合わせであってもよい。中でも、各ブロックが直線状に結合した形態が好ましい。

[0094] 本実施の形態に係る水添ブロック共重合体 (I) は、重合体ブロック (a)、重合体ブロック (b) 及び重合体ブロック (c) を含むものであって、重合体ブロック (b)、重合体ブロック (a)、及び重合体ブロック (c) の順にブロックを有する構造であることが好ましい。すなわち、重合体ブロック (a) を a、重合体ブロック (b) を b、重合体ブロック (c) を c で表したときに、 $b-a-c-a-b$  で表されるペンタブロック共重合体、 $b-a-c-a$  で表されるテトラブロック共重合体、 $b-a-(c-a)_l-b$ 、 $b-a-(c-a-b)_m$ 、 $b-(a-c-a-b)_n$  ( $l$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれ独立して 2 以上の整数を表す) が好ましく、 $b-a-c-a-b$  で表されるペンタブロック共重合体がより好ましい。

また、ブロック共重合体 (P) が重合体ブロック (a) を 2 個以上、重合

体ブロック (b) を 2 個以上、又は (c) を 2 個以上有する場合には、それぞれの重合体ブロックは、同じ構造単位からなる重合体ブロックであっても、異なる構造単位からなる重合体ブロックであってもよい。

[0095] ブロック共重合体 (P) 中の重合体ブロック (a) と重合体ブロック (b) との質量比  $[(a) / (b)]$  は  $1 / 99 \sim 70 / 30$  である。当該範囲内であると、弾性回復性に優れた伸縮性部材を得ることができる。当該観点から、重合体ブロック (a) と重合体ブロック (b) との質量比  $[(a) / (b)]$  は、 $1 / 99 \sim 60 / 40$  が好ましく、 $10 / 90 \sim 55 / 45$  がより好ましく、 $10 / 90 \sim 50 / 50$  が更に好ましく、 $15 / 85 \sim 50 / 50$  がより更に好ましい。

[0096] ブロック共重合体 (P) 中の重合体ブロック (b) 及び重合体ブロック (c) に対する重合体 (a) の質量比  $[(a) / ((b) + (c))]$  は、好ましくは  $1 / 99 \sim 70 / 30$  である。当該範囲内であると、弾性回復性に優れた伸縮性部材を得ることができる。当該観点から、当該質量比  $[(a) / ((b) + (c))]$  は、 $1 / 99 \sim 60 / 40$  がより好ましく、 $10 / 90 \sim 40 / 60$  が更に好ましく、 $10 / 90 \sim 30 / 70$  がより更に好ましく、 $15 / 85 \sim 25 / 75$  がより更に好ましい。

[0097] ブロック共重合体 (P) 中の重合体ブロック (b) 及び重合体ブロック (c) の総量中における構成単位 (b1) の含有量  $[(b1) / ((b) + (c))]$  は、好ましくは  $30 \sim 99$  質量% である。当該範囲内であると、弾性回復性に優れた伸縮性部材を得ることができる。当該観点から、当該質量比  $[(b1) / ((b) + (c))]$  は、 $30 \sim 90$  質量% が好ましく、 $40 \sim 80$  質量% がより好ましく、 $45 \sim 70$  質量% が更に好ましく、 $50 \sim 70$  質量% がより更に好ましい。

ここで、質量比  $[(b1) / ((b) + (c))]$  中における構成単位 (b1) は、重合体ブロック (b) 中に含まれる構成単位 (b1) と重合体ブロック (c) 中に含まれる構成単位 (b1) との合計量である。

[0098] ブロック共重合体 (P) 中における、重合体ブロック (a)、重合体ブロ

ック (b) 及び重合体ブロック (c) の合計含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、99質量%以上がより更に好ましく、100質量%がより更に好ましい。

[0099] 水添ブロック共重合体 (1) のピークトップ分子量 ( $M_p$ ) は、成形加工性の観点から4,000~500,000が好ましく、9,000~450,000がより好ましく、30,000~400,000が更に好ましく、50,000~380,000がより更に好ましい。なお、本明細書におけるピークトップ分子量 ( $M_p$ ) は後述する実施例に記載した方法で測定した値を意味する。

[0100] 水添ブロック共重合体 (1) の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は1~4が好ましく、1~3がより好ましく、1~2が更に好ましい。分子量分布が前記範囲内であると、水添ブロック共重合体 (1) の粘度のばらつきが小さく、取り扱いが容易である。

[0101] ブロック共重合体 (P) は、前記重合体ブロック (a)、重合体ブロック (b) 及び重合体ブロック (c) のほか、本発明の効果を阻害しない限り、他の単量体で構成される重合体ブロック (d) を含有していてもよい。

かかる他の単量体としては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等の不飽和炭化水素化合物；アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-メタクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等の官能基含有不飽和化合物；等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

ブロック共重合体（P）が重合体ブロック（d）を有する場合、その含有量は50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。

[0102] 例えば、一態様に係る水添ブロック共重合体（I）は、前記重合体ブロック（a）、前記重合体ブロック（b）及び重合体ブロック（c）を含むブロック共重合体（P）の水素添加物であり、前記重合体ブロック（c）は、（b1）の含有量が1質量%未満であり、ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位（b2）の含有量が1～100質量%である重合体ブロックであり、前記重合体ブロック（a）と、前記重合体ブロック（b）と前記重合体ブロック（c）の合計量との質量比  $[(a) / ((b) + (c))]$  が  $1 / 99 \sim 70 / 30$  であり、前記水添ブロック共重合体（I）は、少なくとも2個の前記重合体ブロック（a）、少なくとも1個の前記重合体ブロック（b）、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック（c）を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック（b）が末端に存在するブロック共重合体（P）の水素添加物である。

[0103] ここで、ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）のみからなる重合体ブロックをF、ポリスチレンのみからなる重合体ブロックをSt、ポリイソプレンのみからなる重合体ブロックをIp、ポリブタジエンのみからなる重合体ブロックをBd、 $\beta$ -ファルネセンとイソプレンのみからなる重合体ブロックをF/Ip、 $\beta$ -ファルネセンとブタジエンのみからなる重合体ブロックをF/Bd、と表記する。

この場合、F、St、Bd、St、Fがこの順に結合してなるペンタブロック共重合体（F-St-Bd-St-F）の水素添加物及び、F、St、Ip、St、Fがこの順に結合してなるペンタブロック共重合体（F-St-  
Ip-St-F）の水素添加物が好ましい。

[0104] [水添ブロック共重合体（I）の製造方法]

水添ブロック共重合体（I）は、例えばブロック共重合体（P）をアニオン重合により得る重合工程、及び該ブロック共重合体（P）中に存在するフ

アルネセンに由来する炭素-炭素二重結合及びファルネセン以外の共役ジエンに由来する炭素-炭素二重結合を水素添加する工程により好適に製造できる。

[0105] [重合工程]

ブロック共重合体 (P) は、溶液重合法又は特表 2012-502135 号公報、特表 2012-502136 号公報に記載の方法等により製造することができる。中でも溶液重合法が好ましく、例えば、アニオン重合やカチオン重合等のイオン重合法、ラジカル重合法等の公知の方法を適用できる。中でもアニオン重合法が好ましい。アニオン重合法としては、溶媒、アニオン重合開始剤、及び必要に応じてルイス塩基の存在下、芳香族ビニル化合物、ファルネセン及び／又はファルネセン以外の共役ジエンを逐次添加して、ブロック共重合体 (P) を得る。

アニオン重合開始剤としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド系希土類金属；前記アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド系希土類金属を含有する化合物等が挙げられる。中でもアルカリ金属及びアルカリ金属を含有する化合物が好ましく、有機アルカリ金属化合物がより好ましい。

[0106] 前記有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、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等の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等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムがより好ましく、*sec*-ブチルリチウムが特に好ましい。なお、有機アルカリ金属化合物は、ジソプロピルアミン、ジブチルアミン、

ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして用いてもよい。

重合に用いる有機アルカリ金属化合物の使用量は、ブロック共重合体（P）の分子量によっても異なるが、通常、芳香族ビニル化合物、ファルネセン及びファルネセン以外の共役ジエンの総量に対して0.01～3質量%の範囲である。

[0107] 溶媒としてはアニオン重合反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量には特に制限はない。

[0108] ルイス塩基はファルネセン由来の構造単位及びファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位におけるミクロ構造を制御する役割がある。かかるルイス塩基としては、例えばジブチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；ピリジン；N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；カリウム*t*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物等が挙げられる。ルイス塩基を使用する場合、その量は、通常、アニオン重合開始剤1モルに対して0.01～1000モル当量の範囲であることが好ましい。

[0109] 重合反応の温度は、通常、-80～150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは10～90℃の範囲である。重合反応の形式は回分式でも連続式でもよい。重合反応系中の芳香族ビニル化合物、ファルネセン及び／又はファルネセン以外の共役ジエンの存在量が特定範囲になるように、重合反応液中に各単量体を連続的あるいは断続的に供給するか、又は重合反応液中で各単量体が特定比となるように順次重合することで、ブロック共重合体（P）を製造できる。

重合反応は、メタノール、イソプロパノール等のアルコールを重合停止剤として添加して停止できる。得られた重合反応液をメタノール等の貧溶媒に注いでブロック共重合体（P）を析出させるか、重合反応液を水で洗浄し、分離後、乾燥することによりブロック共重合体（P）を単離できる。

[0110] 本重合工程では、前記のように未変性のブロック共重合体（P）を得てもよいが、後述の水素添加工程の前に、前記ブロック共重合体（P）に官能基を導入して、変性したブロック共重合体（P）を得てもよく、水添ブロック共重合体（I）の時点で官能基を導入して、変性したブロック共重合体を得てもよい。導入可能な官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、メルカプト基、イソシアネート基、酸無水物等が挙げられる。

ブロック共重合体（P）の変性方法としては、例えば、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1，3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2，4-トリレンジイソシアネート、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン等の変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。また、単離後の共重合体に無水マレイン酸等をグラフト化して用いることもできる。

官能基が導入される位置はブロック共重合体（P）の重合末端でも、側鎖でもよい。また上記官能基は1種を単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。上記変性剤は、アニオン重合開始剤に対して、通常、0.01～10モル当量の範囲であることが好ましい。

[0111] [水素添加工程]

前記方法により得られたブロック共重合体（P）又は変性されたブロック共重合体（P）を水素添加する工程に付すことにより、水添ブロック共重合体（I）を得ることができる。水素添加する方法は公知の方法を用いること

ができる。例えば、水素添加反応に影響を及ぼさない溶媒にブロック共重合体（P）を溶解させた溶液に、チーグラ系触媒；カーボン、シリカ、けいそう土等に担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム又はロジウム金属触媒；コバルト、ニッケル、パラジウム、ロジウム又はルテニウム金属を有する有機金属錯体等を、水素添加触媒として存在させて水素化反応を行う。水素添加工程においては、前記したブロック共重合体（P）の製造方法によって得られたブロック共重合体（P）を含む重合反応液に水素添加触媒を添加して水素添加反応を行ってもよい。本発明においては、パラジウムをカーボンに担持させたパラジウムカーボンが好ましい。

水素添加反応において、水素圧力は0.1～20MPaが好ましく、反応温度は100～200℃が好ましく、反応時間は1～20時間が好ましい。

[0112] 重合体ブロック（b）及び重合体ブロック（c）中に存在するファルネセンに由来する炭素-炭素二重結合及びファルネセン以外の共役ジエンに由来する炭素-炭素二重結合の合計の水素添加率は、弾性回復性に優れる伸縮性部材を得る観点から、50～100モル%である。当該水素添加率は、70～100モル%が好ましく、80～100モル%がより好ましく、90～100モル%が更に好ましい。

なお、水素添加率は、ブロック共重合体（P）及び水素添加後の水添ブロック共重合体（I）の<sup>1</sup>H-NMRを測定することにより算出できる。

[0113] [ポリスチレン樹脂（I1）]

本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物は、水添ブロック共重合体（I）の他に、ポリスチレン樹脂（I1）を含有していてもよい。ポリスチレン樹脂（I1）を含有することにより、伸縮性部材の強度が向上する。

ポリスチレン樹脂（I1）の重量平均分子量は、好ましくは100,000～400,000、より好ましくは120,000～350,000、更に好ましくは150,000～300,000である。ポリスチレン樹脂（I1）の重量平均分子量が100,000以上であると耐熱性が向上し、400,000以下であると成形加工性が向上する。

[0114] 本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物がポリスチレン樹脂（ $11$ ）を含有する場合、その含有量は水添ブロック共重合体（ $1$ ） $100$ 質量部に対して、ポリスチレン樹脂（ $11$ ）は $1\sim70$ 質量部の範囲が好ましい。ポリスチレン樹脂（ $11$ ）がこの範囲内であると、熱可塑性エラストマー組成物の強度がより向上する。当該観点から、ポリスチレン樹脂（ $11$ ）の含有量は、水添ブロック共重合体（ $1$ ） $100$ 質量部に対して、 $1\sim50$ 質量部がより好ましく、 $5\sim50$ 質量部が更に好ましく、 $10\sim50$ 質量部がより更に好ましく、 $15\sim50$ 質量部がより更に好ましい。

[0115] [軟化剤（ $111$ ）]

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、更に軟化剤（ $111$ ）を含有していてもよい。軟化剤（ $111$ ）としては、一般にゴム、プラスチックに用いられる軟化剤を使用できる。例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸誘導体；ホワイトオイル；ミネラルオイル；エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの液状コオリゴマー；流動パラフィン；ポリブテン；低分子量ポリイソブチレン；液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状ポリイソプレン／ブタジエン共重合体、液状スチレン／ブタジエン共重合体、液状スチレン／イソプレン共重合体等の液状ポリジエン及びその水添物等が挙げられる。中でも、水添ブロック共重合体（ $1$ ）との相容性の観点から、パラフィン系プロセスオイル；エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの液状コオリゴマー；流動パラフィン；低分子量ポリイソブチレン及びその水添物が好ましく、パラフィン系プロセスオイルの水添物がより好ましい。

軟化剤（ $111$ ）は、 $1$ 種を単独で用いてもよいし、 $2$ 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0116] 本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物が軟化剤（ $111$ ）を含有する場合、その含有量は水添ブロック共重合体（ $1$ ） $100$ 質量部に対して、軟化剤（ $111$ ）は $1\sim150$ 質量部の範囲が好ましい。軟化剤（ $111$ ）がこの範囲内であると、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性、成形加

工性がより向上する。当該観点から、軟化剤（ⅠⅠⅠ）の含有量は、水添ブロック共重合体（Ⅰ）100質量部に対して、より好ましくは5～150質量部、更に好ましくは10～150質量部、より更に好ましくは15～120質量部である。

[0117] 〔その他の水添ブロック共重合体〕

本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物は、水添ブロック共重合体（Ⅰ）以外のその他の水添ブロック共重合体を含有してもよい。

水添ブロック共重合体（Ⅰ）以外のその他の水添ブロック共重合体としては、例えば、前記重合体ブロック（a）と、前記重合体ブロック（c）とを含むブロック共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体が挙げられる。なお、その他の水添ブロック共重合体における重合体ブロック（a）、重合体ブロック（c）、及び水素添加率等の好適態様は、水添ブロック共重合体（Ⅰ）における各重合体ブロック及び水素添加率の好適態様と同じである。

熱可塑性エラストマー組成物が、その他の水添ブロック共重合体を含有する場合、その含有量は、水添ブロック共重合体（Ⅰ）100質量部に対して、好ましくは100質量部以下である。

[0118] 〔その他の任意成分〕

本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、他の熱可塑性重合体、無機充填材、粘着性付与樹脂、酸化防止剤、滑剤、光安定剤、加工助剤、顔料や色素等の着色剤、難燃剤、帯電防止剤、艶消し剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、発泡剤、抗菌剤、防カビ剤、香料を含有してもよい。

他の熱可塑性重合体を含有させる場合、その含有量は、水添ブロック共重合体（Ⅰ）100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

[0119] 前記無機充填材は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の耐熱性、耐候性等の物性の改良、硬度調整、増量剤としての経済性の改善等を目的として

含有させることができる。無機充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、マイカ、クレー、天然ケイ酸、合成ケイ酸、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム、ガラスバルーン、ガラス繊維等が挙げられる。無機充填材は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

無機充填材を含有させる場合、その含有量は、熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性が損なわれない範囲であることが好ましく、水添ブロック共重合体(1)100質量部に対して、好ましくは100質量部以下、より好ましくは70質量部以下、更に好ましくは30質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

[0120] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法に特に制限はなく、水添ブロック共重合体(1)、並びに必要に応じてポリスチレン樹脂(11)、軟化剤(111)、その他の成分を均一に混合し得る方法であればいずれの方法で製造してもよく、溶融混練法が好ましく用いられる。溶融混練は、例えば、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、バッチミキサー、ローラー、バンバリーミキサー等の溶融混練装置を用いて行うことができ、好ましくは170~270℃で溶融混練することにより、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。

[0121] [熱可塑性エラストマー組成物の物性]

本実施の形態に係る熱可塑性エラストマー組成物は、当該熱可塑性エラストマー組成物を240℃、10MPa荷重で3分間圧縮成形してなる、厚さ0.5mmのシートから幅25mm、長さ150mmの短冊状に打ち抜いて得られた試験片を、温度23℃において100%伸張させた後、収縮させる変形及び回復の1サイクルにおけるヒステリシスロス率(1サイクル目のヒステリシスロス率)が20%以下である。従って、当該熱可塑性エラストマー組成物の物性を成形してなる伸縮性部材は、弾性回復性に優れる。当該ヒステリシスロス率は、好ましくは19%以下、より好ましくは17%以下、更に好ましくは16%以下である。

[0122] 同様の観点から、前記試験片を、温度23℃において速度100mm/分で100%伸張させた後、速度100mm/分で収縮させる操作を2サイクル行ったときの、前記変形及び回復の2サイクル目のヒステリシスロス率は、好ましくは15%以下、より好ましくは14%以下、更に好ましくは13%以下、より更に好ましくは12%以下である。

[0123] また、伸縮性部材を複数回にわたり伸縮させたときに、ヒステリシスロス率に大きな変化が無いことが好ましい場合がある。例えば、伸縮性部材をおむつのギャザーに用いる場合に、おむつを穿かせる前と後とにおいて、使用感に大きな変化が無いことが好ましい。この観点からは、1サイクル目におけるヒステリシスロス率( $L_1$ )に対する2サイクル目におけるヒステリシスロス率( $L_2$ )の比( $L_2/L_1$ )は、好ましくは0.40以上、より好ましくは0.50以上、更に好ましくは0.60以上、より更に好ましくは0.70以上である。

[0124] 更に、前記試験片の1サイクル目のヒステリシスロス率の測定において、試験片を、温度23℃において100%伸張させたときの引張応力(100%モジュラス)は、伸縮性部材の強度の観点から、好ましくは0.02MPa以上、より好ましくは0.05MPa以上、更に好ましくは0.10MPa以上である。

[0125] <伸縮性部材の形態>

本実施の形態に係る伸縮性材料の形態は特に制限されず、用途、使用形態等に応じて、それぞれに適した形態とすることができる。例えば、当該伸縮性材料は、フィルム、不織布、ストランド、又は帯状体の形態にしておくことが好ましい。

前述の伸縮性材料からなるフィルムである場合は、その厚さや幅は特に制限されず、適宜選択することができる。一般的には、フィルムの厚みは15 $\mu$ m~200 $\mu$ m程度の厚さにしておくことが好ましい。

前述の伸縮性材料からなる不織布である場合も、不織布を構成する繊維の繊維度、不織布の目付等を各々の用途等に適したものにすることができる。一

一般的には、不織布状の伸縮性材料では、不織布を構成する繊維は織度の均一な長繊維であることが、力学的特性に優れることから好ましい。また、該不織布の目付は、 $5 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 程度であるのが、取り扱い性等の点から好ましい。該不織布の平均繊維径は、好ましくは $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

[0126] また、伸縮性材料がストランドの場合は、断面が円形、楕円形、方形又はそれら以外の断面形状の線状体や紐状体等の形態にしておくことができる。伸縮性材料が帯状体である場合も、その厚さや幅は特に制限されず、適宜選択することができる。一般的には帯状体の厚みは $200 \mu\text{m} \sim 2 \text{ mm}$ 程度であるのが好ましい。そして、伸縮性材料が不織布である場合も、不織布を構成する繊維の織度、不織布の目付等を各々の用途等に適したものにすることができる。一般的には、不織布状の伸縮性材料では、不織布を構成する繊維は織度の均一な長繊維であることが、力学的特性に優れることから好ましい。また、該不織布の目付は、 $5 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 程度であるのが、取り扱い性等の点から好ましい。

[0127] 前述の熱可塑性エラストマー組成物を伸縮性材料に成形する方法は、伸縮性材料の形態に応じて適宜選択することができるが、例えば、伸縮性材料がフィルム、ストランド又は不織布の形態である場合は、熱可塑性重合体材料をフィルム、ストランド又は不織布に成形する際に一般に使用される成形加工方法が好適に採用される。

例えば、フィルム及びストランドに賦形する場合は、単軸又は2軸押出成形機を用いて、それぞれフィルム形状又はストランド形状に成形することができる。

また、不織布に賦形する方法としては、例えば、通常の本ルトブローン不織布製造装置によって熱可塑性エラストマー組成物を熔融紡糸し、その繊維群を捕集面上で繊維ウェブを形成させることで本ルトブローン不織布を製造することができる。また、スパンボンド法によっても不織布状の伸縮性材料を製造することができる。

本実施の形態に係る伸縮性材料は、そのまま伸縮性部材として用いることができるが、少なくとも一つの方向に伸長し得る伸長性布帛及びヒダ付き布帛から選ばれる少なくとも1種の伸び可能な布帛と積層して接着することにより形状安定性が向上し、紙おむつ、トイレットトレーニングパンツ、生理用品等の衛生材料や、湿布材の基材、伸縮性テープ、外科用包帯、手術着等のメディカル用材料に必要な複雑な形態の伸縮性部材を得ることができる。

## 実施例

[0128] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、 $\beta$ -ファルネセン（純度97.6質量% Amyris Biotechnology社製）は、3 Åのモレキュラーシーブにより精製し、窒素雰囲気下で蒸留することで、ジンギベレン、ピサボレン、ファルネセンエポキシド、ファルネソール異性体、E, E-ファルネソール、スクアレン、エルゴステロール及びファルネセンの数種の二量体等の炭化水素系不純物を除き、以下の重合に用いた。

[0129] (1) 重量平均分子量、分子量分布、及びピークトップ分子量 ( $M_p$ ) の測定

実施例1～3、比較例1～4及び参考例1, 2で得られた水添ブロック共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により標準ポリスチレン換算分子量で求め、分子量分布のピークの頂点の位置からピークトップ分子量 ( $M_p$ ) を求めた。また、各重合体ブロックのピークトップ分子量は、各ブロックを構成するモノマーの添加前後で重合液を採取し、得られたサンプルのGPC測定により得られたピークトップ分子量の差分からその値を算出した。測定装置及び条件は、以下のとおりである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製GPC装置「GPC8020」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「TSK gel G4000HXL」
- ・検出器 : 東ソー株式会社製「RI-8020」

- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 1.0 ml / 分
- ・サンプル濃度 : 5 mg / 10 ml
- ・カラム温度 : 40 °C

[0130] (2) 水素添加率の測定方法

実施例1～3、比較例1～4及び参考例1, 2において、ブロック共重合体(P)及び水素添加後の水添ブロック共重合体(HP)をそれぞれ重クロロホルム溶媒に溶解し、日本電子株式会社製「Lambda-500」を用いて50°Cで<sup>1</sup>H-NMRを測定した。水添ブロック共重合体(HP)中の重合体ブロック(B)及び(C)の水素添加率は、得られたスペクトルの4.5～6.0 ppmに現れる炭素-炭素二重結合が有するプロトンのピークから、下記式により算出した。

水素添加率 = { 1 - (水添ブロック共重合体(HP) 1 molあたりに含まれる炭素-炭素二重結合のmol数) / (ブロック共重合体(P) 1 molあたりに含まれる炭素-炭素二重結合のmol数) } × 100 (mol%)

[0131] (3) 秩序-無秩序転移温度(ODT)

実施例1～3、比較例1～4及び参考例1, 2で得られた水添ブロック共重合体を200°C、1.0 MPaにて3分間圧縮成形することによって、シート状の成形体(縦150 mm、横150 mm、厚さ1 mm)を得た。このシートから直径25 mm、高さ1 mmの円柱状試験片を打ち抜き、Rheometric Scientific社製「RDA3粘弾性測定装置」を用い、JIS K7244-10に準拠する方法で、測定温度100～350°C、周波数1 Hz、歪み5%の条件にて、せん断貯蔵弾性率G'を測定した。その結果得られたチャートにおいて、ベースラインと、せん断貯蔵弾性率G'の低下し始めの接線との交点にあたる温度を秩序-無秩序転移温度(ODT)とした。

[0132] (4) 共押出成形性

実施例4～10及び比較例5～12で得られた水添ブロック共重合体及び

水添ブロック共重合体組成物をTダイ押出法にて共押しする際に、粘着層に亀裂が生じ、均一な積層体が成形できないものを〔1〕、積層体にはなるものの厚みムラが生じ、均一な積層体が得られないものを〔2〕、均一な膜厚の積層体が得られたものを〔3〕として共押し成形性を評価した。

[0133] (5-1) 剥離強度 (i)

平滑なアクリル樹脂板（株式会社クラレ製「コモグラスP」、厚さ3mm）に、実施例4～10及び比較例5～12で得られた積層体を幅25mmに裁断したものを、粘着層がアクリル樹脂板と接着するように貼り付け、試験片とした。この試験片の基材層側から、2kgゴムローラーを用いて、20mm/分の速度で転圧した後、23±1℃、湿度50±5%の雰囲気下で24時間放置した。その後、JIS Z0237に準拠し、180°剥離強度を300mm/分の剥離速度で測定した。

[0134] (5-2) 剥離強度 (ii)

・水添ブロック共重合体組成物を用いたフィルムの作製

実施例11～16, 24, 25及び比較例13～19, 28, 29で得られた水添ブロック共重合体組成物を、株式会社新藤金属工業所製圧縮プレス成形機「NF-37」を使用して、テフロン（登録商標）コーティング金属枠をスペーサーとして用い、230℃、100kgf/cm<sup>2</sup>の荷重で5分間、圧縮プレス成形した後、18℃、15kgf/cm<sup>2</sup>の荷重で1分間、圧縮プレス成形することで厚さ1mmの水添ブロック共重合体組成物のフィルムを得た。

[0135] ・測定用試料（積層体）の作製

<水添ブロック共重合体組成物のフィルムとポリカーボネート（PC）板との積層体>

長さ75mm×幅25mm×厚さ1mmのポリカーボネート（PC）板の両面の表面を界面活性剤水溶液、蒸留水をこの順に用いて洗浄した後、乾燥させた。該ポリカーボネート板と、前記水添ブロック共重合体組成物のフィルムと、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート（PET）シートとを

この順で重ね、外寸200mm×200mm、内寸150mm×150mm、厚さ2mmの金属製スペーサーの中央部に配置した。

この重ねたシートと金属製スペーサーとをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、更に外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、160℃の温度条件下、荷重20kgf/cm<sup>2</sup> (2N/mm<sup>2</sup>) で3分間圧縮成形することで、PET/水添ブロック共重合体組成物/ポリカーボネート板からなる積層体を得た。

[0136] <その他の積層体の作製>

ポリカーボネート (PC) 板にかえて、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 板、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 (ABS) 板、ナイロン6 (PA6) 板、ポリプロピレン (PP) 板、又はアルミニウム板を用いたこと以外は前述の方法と同様の方法により積層体を得た。

なお、積層体の作成に用いた各板の詳細は以下のとおりである。

- ・ポリカーボネート (PC) 板：三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製、ユーピロンS-3000R
- ・ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 板：EVONIC社製、Plexiglas 6N
- ・アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂板：東レ株式会社製、トヨラック700
- ・ナイロン6板：宇部興産株式会社製、UBE Nylon6 1013B
- ・ポリプロピレン板：日本ポリプロ社製、ノバテックPP MA3

[0137] ・剥離強度測定方法

インストロン社製「インストロン5566」を使用して、JIS K6854-2に準じて、剥離角度180°、引張速度100mm/minの条件で剥離接着強さ試験を行い、剥離強度を測定した。

[0138] (6) ドローレゾナンス及び溶融延展性

実施例4~29及び比較例5~32で得られた水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体組成物の溶融延展性及びドローレゾナンスは次のように測定した。キャピログラフ1D (株式会社東洋精機製作所製) を用い、長

さ10mm、直径1.0mmのダイより、下記各温度で、押出速度を10mm/分として押し出された熔融樹脂を、引取速度を10mm/分として引取った際の張力を30秒間測定して得た最大値から最小値を引いた差をドロレーゾナンスとし、また、引取速度を2mm/分から2分ごとに2mm/分ずつ増速させていき、熔融樹脂が切断した時の引取速度を熔融延展性とし、成形性の指標とした。

<ドロレーゾナンスの温度条件>

実施例4～21, 24, 25、比較例5～25 : 220℃

実施例22, 23, 26～29、比較例26, 27, 30～32 : 120℃

[0139] (7) 押出フィルム成形性

実施例11～16, 24, 25及び比較例13～19, 28, 29で得られた水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体組成物をTダイ押出法にて押出しする際に、フィルムに亀裂が生じて成形できないものを〔1〕、フィルムにはなるものの厚みムラが生じ、均一な積層フィルムが得られないものを〔2〕、均一な膜厚のフィルムが得られたものを〔3〕として押出フィルム成形性を評価した。

[0140] (8) メルトブロー成形性

実施例17～21及び比較例20～25で得られた水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体組成物をメルトブロー成形する際に、得られた不織布を構成する繊維の繊維径が100μm以上であったものを〔1〕、100μm未満であるものを〔2〕としてメルトブロー成形性を評価した。

[0141] (9) ホットメルト塗工性

実施例22, 23, 26～29及び比較例26, 27, 30～32で得られた水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体組成物をホットメルト塗工し、得られた粘接着剤層の厚みを3点測定し、その平均値が25±3μm以上であるものを〔1〕、25±3μm未満であるものを〔2〕としてホットメルト塗工性を評価した。

[0142] (10) 熔融粘度

実施例 22, 23, 26~29 及び比較例 26, 27, 30~32 で得られた水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体組成物について、160℃、180℃における溶融粘度をブルックフィールド社の B 型粘度計 (BR00 KFIELD ENGINEERING LABS. INC. 製) により測定した。

[0143] (11) 射出成形性

実施例 30~34 及び比較例 33~35 で得られた水添ブロック共重合体組成物のペレットを射出成形機 (「EC75SX」、東芝機械株式会社製) により射出成形して、縦 110mm、横 110mm、厚み 2mm のシート状試験片を作製した。得られたシートの外観 (フローマーク) を下記基準で評価した。

<基準>

- フローマークなし ; 3
- フローマーク一部あり ; 2
- 全体にフローマークあり ; 1

[0144] (12) 成形保持率

前記射出成形性の評価において得られたシートの MD (縦) 方向、及び TD (横) 方向の長さを測定し、金型 (11×11cm) に対してのサイズの保持率を評価した。

[0145] (13) 引裂き強度

前記射出成形性の評価において得られたシートの MD 方向、及び TD 方向の引裂き強さを評価した。なお、測定は JIS K 6252 に準拠し、切込みなしアングル形引裂強さを評価した。

[0146] (14) 剥離強度 (対ポリウレタン)

インストロン社製「インストロン 5566」を使用して、JIS K 6854-2 に準じて、剥離角度 180°、引張速度 100mm/min の条件で剥離接着強さ試験を行い、接着強さ (剥離強度) を測定した。

なお、剥離試験用サンプルは下記方法で作成した。

まず、射出成形機 (東芝機械株式会社製「EC75SX」) によりポリウ

レタンの射出シートを作製し、このポリウレタンシートと実施例及び比較例で得られた射出シートとを25mm幅にカットした。次いで、プライマーを染み込ませた布を用いて各シートの表面にプライマーを塗布し、50℃で10分乾燥した。プライマー乾燥後、実施例及び比較例の各シートに接着剤を刷毛で塗布し、50℃で10分乾燥した。接着剤乾燥後、実施例及び比較例のシートとポリウレタンシートとを直ちにプレス機で圧着処理(20kgf/cm<sup>2</sup>×15秒:25℃)し、剥離試験用サンプルを得た。圧着後、24±2時間エージングした後、剥離強度を評価した。

評価基準は、剥離強度が50N/25mm以上を〔2〕とし、50N/25mm未満を〔1〕とした。

[0147] 前述の剥離試験用サンプルを作成するにあたって使用したポリウレタン、プライマー及び接着剤を以下に示す。

ポリウレタン: Elastollan 1190A (BASF社製)

プライマー : PE-120 (ノーテプ工業株式会社製) / デスマジュールRFE (ノーテプ工業株式会社製) = 95 / 5 (質量比)

ポリウレタン: SK-1 (ノーテプ工業株式会社製)

接着剤 : 5999 (ノーテプ工業株式会社製) / デスマジュールRFE (ノーテプ工業株式会社製) = 97 / 3 (質量比)

[0148] (15) 硬度の測定

JIS K 6253に準拠し、実施例35~38及び比較例36~39において、カレンダー成形加工で得られた積層前の水添ブロック共重合体組成物の約0.3mmのシートを20枚重ねて厚み6mm以上として硬度を測定した。硬度計はタイプAデュロメータを用い、測定値は瞬間の数値を記録した。タイプA硬度が好ましくは45以下、より好ましくは35以下、更に好ましくは30以下であると、得られる積層体又は発泡積層体は柔軟性に優れる。

[0149] (16) 接着力の測定

実施例35~38及び比較例36~39で得られた積層体又は発泡積層体

を、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 ( $50 \pm 5$ ) %の雰囲気下で30分放置した。その後、該積層体又は発泡積層体から、長さ80 mm、幅25 mmの短冊状試験片を打ち抜いた。該試験片を用いて、JIS K 6854に記載の「180°剥離試験」に準じて、300 mm/分の剥離速度で測定した。

接着力は、好ましくは10 N/25 mm以上、より好ましくは15 N/25 mm以上である。なお、試験の際に熱可塑性重合体組成物からなる層(1)が破壊された場合は、接着力が十分であることを示している。

[0150] (17) 軟化剤のブリードアウト抑制能力の評価

実施例35～38及び比較例36～39で得られた積層体又は発泡積層体を、 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 ( $50 \pm 5$ ) %の雰囲気下で放置し、軟化剤のブリードアウトの有無を目視で確認し、下記評価基準に従って評価した。なお、評価としては、好ましくはB以上であり、より好ましくはAである。

A：3ヶ月経過しても、軟化剤が布帛の表面にブリードアウトしていない。

B：1～3ヶ月の間で、軟化剤が布帛の表面にブリードアウトした。

C：1週間～1ヶ月未満の間で、軟化剤が布帛の表面にブリードアウトしていた。

D：積層体又は発泡積層体の製造後、すぐに布帛の表面に軟化剤がブリードアウトした。

[0151] (18) カレンダー成形加工性

実施例35～38及び比較例36～39において、カレンダー成形加工で得られた積層前の水添ブロック共重合体組成物のシートについて下記の基準で評価を行った。

A：得られたシートの厚みをランダムに10箇所測定し、すべての厚みは $0.3 \pm 0.02$  mmで均一である。

B：得られたシートの厚みをランダムに10箇所測定し、少なくとも1箇所の厚みは $0.3 \pm 0.02$  mm以上で不均一である。

[0152] (19) 発泡成形性

実施例 38 及び比較例 39 で得られた発泡積層体をカッターで高さ方向に半分にカットして、発泡セルサイズの均一性を目視で評価した。

A：セルサイズが均一で微細な独立発泡が分散していた。

B：カレンダー加工性が不十分であるため均一なシートが得られず、発泡セルサイズが著しく不均一であった。

[0153] (20) 柔軟性

190℃、10MPaにて3分間圧縮成形することによって、シート（縦80mm、横50mm、厚さ1.5mm）を得た。このシートを曲げた際の手の感覚について、下記の基準により評価した。

<基準>

A；柔軟で簡単に曲げることができる

B；曲げることができる

C；曲げることが困難

[0154] [製造例1]

<極性基含有ポリオレフィン系重合体>

ポリプロピレン「プライムポリプロF327」（MFR [230℃、荷重2.16kg (21N)]：7g/10分、株式会社プライムポリマー製）42g、無水マレイン酸160mg、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン42mgを、バッチミキサーを用いて180℃、スクリュウ回転数40rpmの条件下で熔融混練し、無水マレイン酸基を含有するポリプロピレンを得た。

得られた極性基含有ポリオレフィン系重合体のMFR [230℃, 21N] は6g/10分、無水マレイン酸基含有構造単位の割合は0.3質量%であり、融点は138℃であった。なお、該無水マレイン酸基含有構造単位の割合は、得られた極性基含有ポリオレフィン系重合体を水酸化カリウムのメタノール溶液を用いて滴定して得られた値である。また、融点は10℃/minで昇温した際の示差走査熱量測定曲線の吸熱ピークから読み取った値である。

## [0155] [製造例2]

## ＜ポリビニルアセタール樹脂＞

平均重合度500、けん化度99モル%のポリビニルアルコール樹脂を溶解した水溶液に、*n*-ブチルアルデヒド及び酸触媒（塩酸）を添加し、攪拌してアセタール化反応を行った。析出した樹脂をpHが6になるまで水洗し、次いで中和剤を添加して中和した後、中和により生じた塩を洗浄して除去した。脱水した後、生成物を揮発分が0.3%になるまで乾燥することにより、アセタール化度が80モル%のポリビニルアセタール樹脂を得た。

## [0156] [実施例1]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4kg、アニオン重合開始剤として*sec*-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）237.7g、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン500.2gを仕込み、50℃に昇温した後、 $\beta$ -ファルネセン7.91kgを加えて2時間重合を行い、引き続いてスチレン（1）3.12kgを加えて1時間重合させ、更にブタジエン4.57kgを加えて1時間重合を行った。続いてこの重合反応液にカップリング剤としてジクロロジメチルシラン25.2gを加え1時間反応させることで、ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）ペンタブロック共重合体（以下、「ブロック共重合体（P1）」という。）を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を前記ブロック共重合体（P1）に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）ペンタブロック共重合体の水素添加物（以下、「水添ブロック共重合体（HP1）」という。）を得た。水添ブロック共重合体（HP1）について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

## [0157] [実施例2]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)237.7 g、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン500.2 gを仕込み、50℃に昇温した後、 $\beta$ -ファルネセン7.02 kgを加えて2時間重合を行い、引き続いてスチレン(1)3.12 kgを加えて1時間重合させ、更にイソプレン5.46 kgを加えて1時間重合を行った。続いてこの重合反応液にカップリング剤としてジクロロジメチルシラン25.2 gを加え1時間反応させることで、ポリ( $\beta$ -ファルネセン)-ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリ( $\beta$ -ファルネセン)ペンタブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P2)」という。)を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を前記ブロック共重合体(P2)に対して5質量%添加し、水素圧力2 MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリ( $\beta$ -ファルネセン)-ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリ( $\beta$ -ファルネセン)ペンタブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP2)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP2)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

## [0158] [実施例3]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)300.3 g、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン600.2 gを仕込み、50℃に昇温した後、 $\beta$ -ファルネセン6.92 kgを加えて2時間重合を行い、引き続いてスチレン(1)4.68 kgを加えて1時間重合させ、更にブタジエン4.00 kgを加えて1時間重合を行った。続いてこの重合反応液にカップリング剤としてジクロロジメチルシラ

ン31.8gを加え1時間反応させることで、ポリ(β-ファルネセン)ーポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンーポリ(β-ファルネセン)ペンタブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P3)」という。)を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を前記ブロック共重合体(P3)に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリ(β-ファルネセン)ーポリスチレンーポリブタジエンーポリスチレンーポリ(β-ファルネセン)ペンタブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP3)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP3)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0159] [比較例1]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)53.5gを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン(1)1.40kgを加えて1時間重合させ、引き続いてβ-ファルネセン12.79kgを加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)1.40kgを加えて1時間重合することにより、ポリスチレンーポリ(β-ファルネセン)ーポリスチレントリブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P4)」という。)を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を前記ブロック共重合体(P4)に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリ(β-ファルネセン)ーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP4)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP4)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す

。

## [0160] [比較例2]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)122.3 gを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン(1)1.40 kgを加えて1時間重合させ、引き続いてβ-ファルネセン6.40 kgとイソプレン6.40 kgの混合物を加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)1.40 kgを加えて1時間重合することによりポリスチレン-ポリ(β-ファルネセン/イソプレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P5)」という。)を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)をブロック共重合体(P5)に対して5質量%添加し、水素圧力2 MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリ(β-ファルネセン/イソプレン)トリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP5)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP5)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

## [0161] [比較例3]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)81.5 gを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン(1)1.40 kgを加えて1時間重合させ、引き続いてβ-ファルネセン4.43 kgとイソプレン8.36 kgの混合物を加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)1.40 kgを加えて1時間重合することによりポリスチレン-ポリ(β-ファルネセン/イソプレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P6)」という。)を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジ

ウム担持量：5質量%)をブロック共重合体(P6)に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150°Cの条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリ(β-ファルネセン/イソプレン)トリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP6)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP6)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0162] [比較例4]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)122.3gを仕込み、50°Cに昇温した後、スチレン(1)1.40kgを加えて1時間重合させ、引き続いてβ-ファルネセン7.13kgとブタジエン5.66kgの混合物を加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)1.40kgを加えて1時間重合することによりポリスチレンーポリ(β-ファルネセン/ブタジエン)ーポリスチレントリブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P7)」という。)を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量：5質量%)をブロック共重合体(P7)に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150°Cの条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリ(β-ファルネセン/ブタジエン)トリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP7)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP7)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0163] [参考例1]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)163.1g、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン

360.3gを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン(1)2.08kgを加えて1時間重合させ、引き続いてイソプレン16.64kgを加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)2.08kgを加えて1時間重合することにより、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P8)」という。)を含む反応液を得た。該反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)をブロック共重合体(P8)に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP8)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP8)について、上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0164] [参考例2]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン62.4kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)210.6gを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン(1)1.88kgを加えて1時間重合させ、引き続いてイソプレン17.05kgを加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)1.88kgを加えて1時間重合することによりポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(P9)」という。)を含む反応液を得た。該反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)をブロック共重合体(P9)に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(HP9)」という。)を得た。水添ブロック共重合体(HP9)について、上

記の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0165] [表1]

	実施例			比較例				参考例	
	1	2	3	1	2	3	4	1	2
水添ブロック共重合体	(HP1)	(HP2)	(HP3)	(HP4)	(HP5)	(HP6)	(HP7)	(HP8)	(HP9)
シクロヘキサン	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4	62.4
使用量	0.2377	0.2377	0.3003	0.0535	0.1223	0.0815	0.1223	0.1631	0.2106
sec-ブチルチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)	3.12	3.12	4.68	1.40	1.40	1.40	1.40	2.08	1.88
スチレン(1)	-	-	-	1.40	1.40	1.40	1.40	2.08	1.88
スチレン(2)	7.91	7.02	6.92	12.79	6.40	4.43	7.13	-	-
β-フェルネセン	4.57	-	4.00	-	-	-	5.66	-	-
ブタジエン	-	5.46	-	-	6.40	8.36	-	16.64	17.05
イソプレン	0.5002	0.5002	0.6002	-	-	-	-	0.3603	-
テトラヒドロフラン	0.0252	0.0252	0.0318	-	-	-	-	-	-
ジクロロジメチルシラン	100	100	100	100	50	35	56	0	0
重合体ブロック(B)中のフェルネセンの量(質量%)	37/63	44/56	37/63	-	-	-	-	-	-
(C)/(B)[質量比]	20/100	20/100	30/100	18/100	18/100	18/100	18/100	20/100	18/100
(A)/((A)+(B)+(C))[質量比]	*1	*2	*1	*3	*4	*4	*5	*6	*6
ポリマー骨格	8,000	8,000	9,500	16,000	7,000	10,500	7,000	8,100	5,500
重合体ブロック(A)のビークトップ分子量	21,100	18,600	14,200	161,000	82,800	131,000	86,000	-	-
重合体ブロック(B)のビークトップ分子量	44,000	42,800	30,400	-	-	-	-	106,300	77,400
重合体ブロック(C)のビークトップ分子量	95,600	92,200	73,000	203,900	120,000	152,000	125,500	107,000	97,000
水添ブロック共重合体のビークトップ分子量[Mp]	1.32	1.28	1.24	1.23	1.05	1.08	1.08	1.07	1.03
水添ブロック共重合体の分子量分布[Mw/Mn]	92.8	93.5	93.5	92.8	98.7	99.4	99.0	85.1	99.0
水添ブロック共重合体の水素添加率(%)	230	220	280	335	315	300	320	320	220
水添ブロック共重合体の 秩序-無秩序転移温度(ODT)(°C)	*1:ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /ジエン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)ベンジ <sup>β</sup> ブロック共重合体 *2:ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)ベンジ <sup>β</sup> ブロック共重合体 *3:ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)ベンジ <sup>β</sup> ブロック共重合体 *4:ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)/イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)ベンジ <sup>β</sup> ブロック共重合体 *5:ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)/イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)ベンジ <sup>β</sup> ブロック共重合体 *6:ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /イソブレン-ホ <sup>β</sup> /スチレン-ホ <sup>β</sup> /(β-フェルネセン)ベンジ <sup>β</sup> ブロック共重合体								

表1

[0166] 表1に示すとおり、実施例1～3の水添ブロック共重合体（HP1～3）はいずれもODTが290℃以下となった。一方、比較例1～4の水添ブロック共重合体（HP4～7）は、本発明のポリマー骨格と異なり、重合体ブロック（B）が末端にないことから、ODTが300℃以上という結果となった。

[0167] [実施例4]

基材層としてブロックポリプロピレン「PC684S」（サンアロマー株式会社製）を厚み30μm、粘着層として水添ブロック共重合体（HP1）を厚み10μmとなるように、Tダイ押出法にて共押し出し、積層体を得た。得られた積層体について上記の評価を行った。結果を表2に示す。

[0168] [実施例5, 6, 比較例5～8]

表2に示す水添ブロック共重合体（HP2）～（HP7）を粘着層に用いたこと以外は実施例4と同様の操作を行い、積層体を得た。得られた積層体について、上記の評価を行った。結果を表2に示す。

[0169] [実施例7～10]

水添ブロック共重合体（HP1）と、ランダムポリプロピレン「プライムポリプロF327」（株式会社プライムポリマー製）、粘着付与樹脂「アルコンP-125」（荒川化学工業株式会社製）、水添パラフィン系オイル「ダイアナプロセスオイルPW-90」（出光興産株式会社製）を、それぞれ表2に示す割合で配合し、二軸押出機を用いて200℃で熔融混練することで水添ブロック共重合体組成物を得た。

また前記水添ブロック共重合体組成物を粘着層に用いたこと以外は実施例4と同様の操作を行い、積層体を得た。得られた積層体について、上記の評価を行った。結果を表2に示す。

[0170] [比較例9～12]

水添ブロック共重合体（HP1）の代わりに水添ブロック共重合体（HP4）を用いたこと以外は実施例7～10と同様の操作を行い、積層体を得た。得られた積層体について、上記の評価を行った。結果を表2に示す。



[0172] 表2に示すように、本発明の範囲である水添ブロック共重合体（HP1～3）を用いた場合は、実施例4～6のように該水添ブロック共重合体を単独で用いても、実施例7～10のように他の成分を含有する水添ブロック共重合体組成物として用いても、共押出成形性、剥離強度、ドローレゾナンス、溶融延展性がいずれも優れた結果を示した。

一方、比較例5～12では、本発明のポリマー骨格を有しない水添ブロック共重合体（HP4～7）を用いたため、実施例4～10と比べて、上記各物性がいずれも非常に劣る結果となった。特に、比較例5，9～12については共押出成形性が非常に悪く、10m/分の条件とするまで溶融樹脂を引き取ることができなかつたため、ドローレゾナンスについては評価ができず、また、積層体の粘着層に亀裂が生じ、被着体に貼り付けることができなかつたため、剥離強度も評価できなかつた。

この結果から明らかなように、本発明の水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体を用いた水添ブロック共重合体組成物は、積層体、特に保護フィルムとして好適に使用できる。

[0173] <フィルムに関する実施例及び比較例>

[実施例11]

水添ブロック共重合体（HP1）を、厚み50 $\mu$ mになるようにTダイ押出法にて押出し、フィルムを得た。得られたフィルムについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

[0174] [実施例12，13、比較例13～16]

表3に示す水添ブロック共重合体（HP2）～（HP7）を用いたこと以外は実施例11と同様の操作を行い、フィルムを得た。得られたフィルムについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

[0175] [実施例14～16、24及び25]

水添ブロック共重合体（HP1）と、製造例1で得られた極性基含有ポリオレフィン系重合体、製造例2で得られたポリビニルアセタール樹脂、エチレン-アクリル酸メチル共重合体「エルバロイAC1820」（三井・デュ

ポンポリケミカル株式会社製)、及び水添ブロック共重合体(HP8)を、それぞれ表3に示す割合で配合し、二軸押出機を用いて230℃で熔融混練することで水添ブロック共重合体組成物を得た。

上記水添ブロック共重合体組成物を用いたこと以外は実施例11と同様の操作を行い、フィルムを得た。得られたフィルムについて、上記の評価を行った。結果を表3に示す。

[0176] [比較例17~19、28及び29]

水添ブロック共重合体(HP1)の代わりに水添ブロック共重合体(HP4)を用いたこと以外は実施例14~16、24及び25と同様の操作を行い、フィルムを得た。得られたフィルムについて、上記の評価を行った。結果を表3に示す。

[0177]

[表3]

表3

	実施例										比較例									
	11	12	13	14	15	16	24	25	25	25	13	14	15	16	17	18	19	28	29	
水添ブロック共重合体(HP1)	100																			
水添ブロック共重合体(HP2)	100																			
水添ブロック共重合体(HP3)		100																		
水添ブロック共重合体(HP4)										100					70	60	60	70	70	
水添ブロック共重合体(HP5)											100									
水添ブロック共重合体(HP6)												100								
水添ブロック共重合体(HP7)													100							
水添ブロック共重合体(HP8)								10	10									10	10	
極性基含有ポリオレフィン系重合体				10	10	10	20								10	10	10	20		
ポリオレフィン(メタロセンPP)										20									20	
エチレン-アクリル酸メチル共重合体				20	30	20									20	30	20			
ポリビニルアセタール樹脂						10											10			
押出フィルム成形性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	2	2	2	1	1	1	1	1	
ドロレゾナンス (mN)	1.3	1.6	2.5	1.1	0.8	1.5	1.1	1.2	1.1	1.2	-	4.0	3.6	4.1	-	-	-	-	-	
溶融延展性 (m/分)	20	20	16	24	24	24	24	24	24	24	<2	14	14	14	<2	<2	<2	<2	<2	
PC板	-	-	-	55	-	-	109	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	18	-	
PMMA板	-	-	-	30	-	-	39	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	26	-	
ABS板	-	-	-	20	-	-	27	-	-	-	-	-	-	-	31	-	-	13	-	
PA6板	-	-	-	56	-	-	60	-	-	-	-	-	-	-	21	-	-	17	-	
PP板	-	-	-	48	-	-	70	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	42	-	
アルミニウム板	-	-	-	90	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	64	-	

配合 (質量部)

評価

[0178] 表3に示すように、本発明の範囲である水添ブロック共重合体（HP1～3）を用いた場合は、実施例11～13のように水添ブロック共重合体を単独で用いても、実施例14～16のように他の成分を含有する水添ブロック共重合体組成物として用いても、押出フィルム成形性、ドローレゾナンス、溶融延展性はいずれも優れる結果となった。

一方、比較例13～19では、本発明のポリマー骨格を有しない水添ブロック共重合体（HP4～7）を用いたため、実施例11～16と比べて、上記各物性はいずれも非常に劣る結果となった。特に、比較例13, 17～19は押出成形性が非常に悪く、10m/分の条件とするまで溶融樹脂を引き取ることができなかつたためにドローレゾナンスについては評価できなかった。

実施例14及び比較例17は、いずれも各被着体へバランスよく接着しているが、比較例17は実施例14に比べてフィルム成形性に乏しいため、フィルムでの各被着体への接着は困難であり、加飾成形材料等に適していないことがわかる。

水添ブロック共重合体（HP8）を用いた実施例24は剥離強度（各被着体への接着強さ）が向上したが、同様に水添ブロック共重合体（HP8）を用いた比較例28においては剥離強度が向上しなかった。

[0179] <不織布に関する実施例及び比較例>

[実施例17]

水添ブロック共重合体（HP1）を押出機に投入して310℃で溶融し、孔径0.3mmの孔をピッチ0.75mmで一列に配列したメルトブローンノズルから吐出させ、同時にこの溶融樹脂に310℃の熱風を噴射させ、成形コンベア上にこのメルトブロー繊維を捕集し、メルトブロー不織布を得た。得られたメルトブロー不織布について、上記の評価を行った。結果を表4に示す。

[0180] [実施例18, 19, 比較例20～23]

表4に示す水添ブロック共重合体（HP2）～（HP7）を用いたこと以

外は実施例 17 と同様の操作を行い、メルトブロー不織布を得た。得られたメルトブロー不織布について、上記の評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0181] [実施例 20、21]

水添ブロック共重合体 (HP1) と、製造例 1 で得られた極性基含有ポリオレフィン系重合体、及びエチレン-アクリル酸メチル共重合体「エルバロイ AC1820」(三井・デュポンポリケミカル株式会社製) を、それぞれ表 4 に示す割合で配合し、二軸押出機を用いて 230℃ で溶融混練することで水添ブロック共重合体組成物を得た。

上記水添ブロック共重合体組成物を用いたこと以外は実施例 17 と同様の操作を行い、メルトブロー不織布を得た。得られたメルトブロー不織布について、上記の評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0182] [比較例 24、25]

水添ブロック共重合体 (HP1) の代わりに水添ブロック共重合体 (HP4) を用いたこと以外は実施例 20、21 と同様の操作を行い、メルトブロー不織布を得た。得られたメルトブロー不織布について、上記の評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0183]

[表4]

表4

	実施例							比較例							
	17	18	19	20	21	20	21	22	23	24	25	22	23	24	25
配合 (質量部)	100			75	75										
水添ブロック共重合体 (HP1)															
水添ブロック共重合体 (HP2)		100													
水添ブロック共重合体 (HP3)			100												
水添ブロック共重合体 (HP4)						100				75	75				
水添ブロック共重合体 (HP5)							100								
水添ブロック共重合体 (HP6)								100							
水添ブロック共重合体 (HP7)									100						
極性基含有ポリオレフィン系重合体				25	15									25	15
エチレン-アクリル酸メチル共重合体					10										10
評価	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
メルトブロー成形性															
ドロージンクス (mN)	1.3	1.6	2.5	0.7	0.9	-	4.0	3.6	4.1	-	-	-	-	-	-
溶融延展性 (m/分)	20	20	16	26	24	< 2	14	14	14	< 2	< 2	14	14	< 2	< 2

[0184] 表4に示すように、本発明の範囲である水添ブロック共重合体（HP1～3）を用いた場合は、実施例17～19のように水添ブロック共重合体を単独で用いても、実施例20～21のように他の成分を含有する水添ブロック共重合体組成物として用いても、メルトブロー成形性、ドローレゾナンス、溶融延展性がいずれも優れる結果となった。

一方、比較例20～25では、本発明のポリマー骨格を有しない水添ブロック共重合体（HP4～7）を用いたため、実施例17～21と比べて、上記各物性はいずれも非常に劣る結果となった。特に、比較例20、24、25は押出成形性が非常に悪く、10m/分の条件とするまで溶融樹脂を引き取ることができなかつたため、ドローレゾナンスについては評価できなかつた。

[0185] <粘接着剤に関する実施例及び比較例>

[実施例22、23及び26～29]

水添ブロック共重合体（HP1）と、粘着付与樹脂「アルコンP-125」（荒川化学工業株式会社製）、水添パラフィン系オイル「ダイアナプロセスオイルPW-90」（出光興産株式会社製）を、それぞれ表5に示す割合で配合し、二軸押出機を用いて200℃で溶融混練することで水添ブロック共重合体組成物を得た。該水添ブロック共重合体組成物（粘接着剤）について、ドローレゾナンス、溶融延展性を評価し、結果を表5に示す。

更に、上記水添ブロック共重合体組成物を、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名 テイジンテترونフィルムG2、帝人デュポンフィルム株式会社製）上に、180℃の条件でホットメルトコーターを使用して、25μmの厚さにホットメルト塗工し、ホットメルト塗工性を評価した。結果を表5に示す。

[0186] [比較例26、27及び30～32]

水添ブロック共重合体（HP1）の代わりに水添ブロック共重合体（HP4）を用いたこと以外は実施例22、23及び26～29と同様の操作を行い、水添ブロック共重合体組成物（粘接着剤）を得て、上記の評価を行った

。結果を表5に示す。

[0187] [表5]

	実施例						比較例					
	22	23	26	27	28	29	26	27	30	31	32	
水添ブロック共重合体(HP1)	70	60	40	25	25	50						
水添ブロック共重合体(HP4)							70	60	40		25	
水添ブロック共重合体(HP5)										40		
水添ブロック共重合体(HP9)						10						
粘着付与樹脂	10	10	40	50	25	10	10	10	40	40	50	
水添パラフィン系オイル	20	30	20	25	50	30	20	30	20	20	25	
ホットメルト塗工性	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	
ドロレゾナンス (mN)	0.8	0.7	-	-	-	0.7	2.2	2.1	2.0	-	-	
溶融延展性 (m/分)	22	22	-	-	-	26	4	6	8	-	-	
溶融粘度 (Pa·s) 160°C	84	51	6.5	1.3	0.4	55	>300	>300	>300	10	8.5	
溶融粘度 (Pa·s) 180°C	30	16	3.0	0.7	0.3	20	>300	>300	147	1.8	1.2	

表5

配合 (質量部)

評価

[0188] 表5に示すように、実施例22～23のように本発明の範囲である水添ブロック共重合体（HP1）を用いた場合は、得られた水添ブロック共重合体組成物（粘接着剤）のホットメルト塗工性、ドローレゾナンス、溶融延展性がいずれも優れる結果となった。

一方、比較例26～27では、本発明のポリマー骨格を有しない水添ブロック共重合体（HP4）を用いたため、実施例22～23と比べて、上記各物性がいずれも非常に劣る結果となった。

実施例26～28及び比較例31～32はドローダウンが激しくドローレゾナンス、及び溶融延展性を評価できなかった。

実施例29は水添ブロック共重合体（HP9）を添加することにより、ドローレゾナンス及び溶融延展性が向上し、成形性が向上した。

同様の配合の実施例と比較例とを比べると実施例の方が溶融粘度が低いことから、実施例の粘接着剤は低温から高温の幅広い温度でホットメルト塗工が可能であることがわかる。

この結果から、本発明の水添ブロック共重合体及び水添ブロック共重合体を用いた水添ブロック共重合体組成物は、粘接着剤、特にホットメルト粘接着剤として好適に使用できることが分かる。

[0189] <オイルゲルに関する実施例及び比較例>

[実施例30～34、及び比較例33～35]

水添ブロック共重合体（HP1）又は水添ブロック共重合体（HP4）と、軟化剤1又は軟化剤2とを、それぞれ表6に示す割合で配合し、二軸押出機を用いて200℃で溶融混練することで水添ブロック共重合体組成物を得た。該水添ブロック共重合体組成物について、射出成形性、成形保持率、引裂強度、及び剥離強度（対ポリウレタン）を評価し、結果を表6に示す。

なお、軟化剤1及び2の詳細は以下のとおりである。

軟化剤1；パラフィン系プロセスオイル（出光興産株式会社製ダイアナプロセスオイル PW-32、40℃における動粘度：31mm<sup>2</sup>/s）

軟化剤2；パラフィン系プロセスオイル（出光興産株式会社製ダイアナプロ

セスオイル PW-90、40℃における動粘度：95.54 mm<sup>2</sup>/s)

[0190] [表6]

表6

		実施例					比較例		
		30	31	32	33	34	33	34	35
配合 (質量部)	水添ブロック共重合体(HP1)	90	80	70	50	80			
	水添ブロック共重合体(HP4)						80	70	50
	軟化剤1	10	20	30	50		20	30	50
	軟化剤2					20			
評価	射出成形性	3	3	3	3	3	1	2	3
	成形保持率 TD (%)	98	98	98	98	98	93	93	94
	成形保持率 MD (%)	95	95	95	95	95	90	90	91
	引裂き強度 TD (kN/m)	7.5	5.2	3.1	1.2	5.3	3.0	1.7	0.7
	引裂き強度 MD (kN/m)	7.8	5.3	3.3	1.0	5.3	2.1	1.4	0.7
	剥離強度(対ポリウレタン)	-	2	-	-	-	2	-	1

[0191] 表6の結果より明らかのように、実施例の水添ブロック共重合体組成物はいずれも射出成形性、成形保持率に優れていることが分かる。また、同様の配合量の実施例と比較例とを比べると、実施例の水添ブロック共重合体組成物の方が引裂き強度に優れていることが分かる。

また、同様の配合量の実施例と比較例とを比べると、ポリウレタンに対する接着力は同等だが、比較例の方が射出成形性に劣り外観が悪い結果となった。更に、比較例ではオイルブリードが多くなりポリウレタンに対する接着力が低下する結果となった。

以上の結果より、水添ブロック共重合体組成物の組成物は射出成形性に優れると共にポリウレタンへの接着性に優れるため靴底のクッション材等に適していることが分かる。

[0192] <積層体及び発泡積層体に関する実施例及び比較例>

〔実施例 35～38、比較例 36～39〕

表 7 に記載の各成分を質量比でバンバリーミキサーにより 160℃、5 分間混練し、続いて 2 本ロールのウォームアップロールにより 3 分間混練した後、L 字形 4 本ロールカレンダーにより、前記水添ブロック共重合体組成物を布帛の生地からなり下引き加工を施した支持体シートの下引き面に 0.3 mm の厚みに貼着し、積層体を得た。なお、軟化剤としては、出光興産株式会社製ダイアナプロセス PW-32 (40℃の動粘度 31 mm<sup>2</sup>/s) を使用し、発泡剤 (アゾジカルボンアミド) として永和化成工業株式会社製ビニホール AC # 3 を使用した。

実施例 38 及び比較例 39 については、得られた積層体を温度 210℃の発泡炉に 2 分間通して前記水添ブロック共重合体組成物からなる層を発泡させ、厚み 0.5 mm の発泡層を有する発泡積層体を得た。

カレンダー成形加工で得られた積層前の水添ブロック共重合体のシートについて、硬度、カレンダー成形加工性の評価、積層体及び発泡積層体について、接着力、ブリードアウト抑制能力、及び発泡成形性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

[0193]

[表7]

	実施例				比較例			
	35	36	37	38	36	37	38	39
<b>層(1)水添ブロック共重合体組成物</b>								
水添ブロック共重合体 (HP1)	100	100	100	100				
水添ブロック共重合体 (HP4)					100	100	100	100
軟化剤(プロセソイル)			50				50	
発泡剤(炭酸水素ナトリウム)				3				3
<b>布帛(2)</b>								
素材 (単位:質量%)	綿 (100)	カシミア (100)	綿 (100)	綿 (100)	綿 (100)	カシミア (100)	綿 (100)	綿 (100)
目付量(g/m <sup>2</sup> )	216	248	216	216	216	248	216	216
厚み(mm)	0.70	0.87	0.70	0.70	0.70	0.87	0.70	0.70
<b>評価結果</b>								
硬度 (タイプA)	16	16	3	16	7	7	3	7
接着力 (N/25mm)	45.3	42.3	16.2	45.3	40.3	39.4	14.8	40.3
ブリードアウト抑制能力	A	A	A	A	A	A	A	A
カレンダー成形加工性	A	A	A	A	B	B	B	B
発泡成形性	-	-	-	A	-	-	-	B

[0194] 表7の結果より、実施例35～38の積層体は、比較例36～39の積層体よりもカレンダー成形性に優れていることが分かる。更に実施例38の発泡積層体は比較例39の発泡積層体よりも発泡成形性に優れていることが分

かる。

[0195] <不織布に関する実施例及び比較例>

[実施例39～41、比較例40～42]

水添ブロック共重合体（HP1）又は水添ブロック共重合体（HP4）と、ポリオレフィン樹脂とを、それぞれ表8に示す割合で配合し、二軸押出機を用いて200℃で熔融混練することで水添ブロック共重合体組成物を得た。該水添ブロック共重合体組成物について、ドローレゾナンス及び柔軟性を評価し、結果を表6に示す。

なお、ポリオレフィン樹脂としては、株式会社プライムポリマー製プライムポリプロS119（MFR=60g/min）を用いた。

[0196] [表8]

表8

		実施例			比較例		
		39	40	41	40	41	42
配合 (質量部)	水添ブロック共重合体(HP1)	10	20	30			
	水添ブロック共重合体(HP4)				10	20	30
	ポリオレフィン樹脂	90	80	70	90	80	70
評価	ドローレゾナンス(mN)	0.5	0.6	0.9	3.6	3.8	4.2
	柔軟性	B	A	A	B	A	A

[0197] <伸縮性部材に関する実施例及び比較例>

伸縮性部材に関する実施例及び比較例に使用した各成分は次のとおりである。

<水添ブロック共重合体（I）>

後述の製造例3～4の水添ブロック共重合体（I-1）～（I-2）

<水添ブロック共重合体（I'）>

後述の製造例5～12の水添ブロック共重合体（I'-1）～（I'-8）

[0198] <ポリスチレン樹脂（II）>

GPPS（商品名：679、PSジャパン株式会社製、MFR：18g/

10 min、重量平均分子量：199,000)

[0199] <軟化剤 (111)>

水添パラフィン系プロセスオイル (商品名：ダイアナプロセスオイルPW-90、出光興産株式会社製、40℃における動粘度：95.54 mm<sup>2</sup>/s)

[0200] また、製造例における各測定方法の詳細は次のとおりである。

(1) 分子量分布及びピークトップ分子量 (Mp) 等の測定

水添ブロック共重合体 (1) 又は (1') 及びスチレンブロックのピークトップ分子量 (Mp) 及び分子量分布 (Mw/Mn) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により標準ポリスチレン換算分子量で求め、分子量分布のピークの頂点の位置からピークトップ分子量 (Mp) を求めた。測定装置及び条件は、以下のとおりである。

- ・装置 : 東ソー株式会社製 GPC 装置「GPC8020」
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製「TSK gel G4000HXL」
- ・検出器 : 東ソー株式会社製「RI-8020」
- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 1.0 ml/分
- ・サンプル濃度 : 5 mg/10 ml
- ・カラム温度 : 40℃

[0201] (2) 水素添加率の測定方法

各実施例及び比較例において、ブロック共重合体 (P) 及び水素添加後のブロック共重合体 (水添ブロック共重合体) (1) 又は (1') をそれぞれ重クロロホルム溶媒に溶解し、日本電子株式会社製「Lambda-500」を用いて50℃で<sup>1</sup>H-NMRを測定した。水添ブロック共重合体 (1) 中の重合体ブロック (b) 及び (c) の水素添加率は、得られたスペクトルの4.5~6.0 ppmに現れる炭素-炭素二重結合が有するプロトンのピークから、下記式により算出した。

$$\text{水素添加率 (モル\%)} = \{1 - (\text{水素添加後のブロック共重合体 (1)}$$

) 又は (1') 1 モルあたりに含まれる炭素-炭素二重結合のモル数) / (ブロック共重合体 (P) 1 モルあたりに含まれる炭素-炭素二重結合のモル数) } × 100

[0202] (3) ヒステリシスロス率及び100%モジュラスの測定方法

実施例及び比較例で得られた水添ブロック共重合体 (1) 又は (1')、及び熱可塑性エラストマー組成物を 240℃、10MPa 荷重で3分間圧縮成形することによって厚さ約0.5mmのシートを得た。得られたシートより、幅25mm、長さ150mmの短冊状試験片を打ち抜き試験片とした。但し、メルトブロー不織布のヒステリシスロス率及び100%モジュラスを評価する際には、一度作製した不織布を再溶融することでシート状とし、得られたシートより、上記サイズの打ち抜き試験片を作製した。

インストロン社製引張り試験機「3345モデル」を用いて、つかみ具間距離40mm、試験温度23℃において試験速度100mm/分で100%伸張させて、その後、試験速度100mm/分で0%まで縮ませる操作を2サイクル実施した。

そのときの1サイクル目の行きの100%伸張時における最大引張応力を100%モジュラスとした。

また、1サイクル目の行きの100%伸張エネルギー [A1 (行き100%) ]、戻りの100%伸張エネルギー [B1 (帰り100%) ]、2サイクル目の行きの100%伸張エネルギー [A2 (行き100%) ]、戻りの100%伸張エネルギー [B2 (帰り100%) ] を測定した。下記式により1サイクル目のヒステリシスロス率、2サイクル目のヒステリシスロス率を求め、弾性回復性の指標とした。なお、下記の値が低いほど、弾性回復性に優れることを示す。

$$1 \text{ サイクル目のヒステリシスロス率 } (L_1) = [(A1 - B1) / A1] \times 100$$

$$2 \text{ サイクル目のヒステリシスロス率 } (L_2) = [(A2 - B2) / A2] \times 100$$

[0203] (4) 不織布の目付 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )

JIS L 1906に準じ、不織布幅1 m当たりから、縦20 cm×横20 cmの試料片を3枚採取し、各試料片の質量を電子天秤にて測定し、3点の平均値を試験片の面積400  $\text{cm}^2$ で除して、単位面積当たりの質量を算出し、不織布の目付とした。

[0204] (5) 不織布の平均繊維径 ( $\mu\text{m}$ )

不織布中の任意の箇所に対し、走査型電子顕微鏡にて、300倍で拡大撮影し、50本の繊維径を測定した値の平均値を平均繊維径とした。

## [0205] (6) メルトブロー成形性の評価方法

実施例及び比較例で得られた水添ブロック共重合体(1)又は(1')、及び熱可塑性エラストマー組成物を用いて、後述の方法によりメルトブロー不織布を作製し、その結果に応じて、以下の3段階でメルトブロー成形性を評価した。

○：良好な不織布が得られ、生産性に優れる。

△：不織布は得られるが風綿が多く発生し、生産性に乏しい。

×：不織布を得ることができない。

## [0206] &lt;水添ブロック共重合体(1)&gt;

## 〔製造例3〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50.0 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)190.5 g(sec-ブチルリチウム20.0 g)、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン400.0 gを仕込み、50℃に昇温した後、 $\beta$ -ファルネセン6.34 kgを加えて2時間重合を行い、引き続きスチレン(1)2.50 kgを加えて1時間重合させ、更にブタジエン3.66 kgを加えて1時間重合を行った。続いてこの重合反応液にカップリング剤としてジクロロジメチルシラン20.0 gを加え1時間反応させることで、ポリ( $\beta$ -ファルネセン)-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ( $\beta$ -ファルネセン)ペンタブロック共重合体を含む反応

液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を前記ブロック共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2MPa、150°Cの条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）ペンタブロック共重合体の水素添加物（以下、「水添ブロック共重合体（1-1）」ともいう。）を得た。水添ブロック共重合体（1-1）について、上記の物性を測定した。結果を表9に示す。

[0207] [製造例4]

ブタジエンに代えてイソプレンを用い、テトラヒドロフランの使用を省略し、表9に記載の配合にしたがったこと以外は、製造例3と同様にして、ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）-ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）ペンタブロック共重合体の水素添加物（以下、「水添ブロック共重合体（1-2）」ともいう。）を製造した。得られた水添ブロック共重合体（1-2）について、上記した評価を行った。結果を表9に示す。

[0208] <水添ブロック共重合体（1'）>

[製造例5]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50.0kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム（10.5質量%シクロヘキサン溶液）16.9g（sec-ブチルリチウム1.8g）を仕込み、50°Cに昇温した後、スチレン（1）2.22kgを加えて1時間重合を行い、引き続いて $\beta$ -ファルネセン1.11kgを加えて2時間重合させ、更にスチレン（2）2.22kgを加えて1時間重合を行うことで、ポリスチレン-ポリ（ $\beta$ -ファルネセン）-ポリスチレントリブロック共重合体を含む反応液を得た。この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量%）を前記ブロック共重合体に対して5質

量%添加し、水素圧力2 MP a、150°Cの条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレン-ポリ(β-ファルネセン)-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、「水添ブロック共重合体(1'-1)')ともいう。)を得た。得られた水添ブロック共重合体(1'-1)について、上記した評価を行った。結果を表10に示す。

[0209] [製造例6, 7]

β-ファルネセンに代えてイソプレンを配合し、表10に記載の配合にしたがったこと以外は、製造例5と同様にして水添ブロック共重合体(1'-2)及び(1'-3)を製造した。得られた水添ブロック共重合体(1'-2)及び(1'-3)について、上記した評価を行った。結果を表10に示す。

[0210] [製造例8]

β-ファルネセンに代えてブタジエンを配合し、溶媒のシクロヘキサンにテトラヒドロフランを混合し、表10に記載の配合にしたがったこと以外は、製造例5と同様にして水添ブロック共重合体(1'-4)を製造した。得られた水添ブロック共重合体(1'-4)について、上記した評価を行った。結果を表10に示す。

[0211] [製造例9~12]

β-ファルネセンに代えてイソプレン及びブタジエンの混合物を配合し、表10に記載の配合にしたがったこと以外は、製造例5と同様にして水添ブロック共重合体(1'-5)~(1'-8)を製造した。得られた水添ブロック共重合体(1'-5)~(1'-8)について、上記した評価を行った。結果を表10に示す。

[0212]

[表9]

表9

		製造例	
		3	4
ブロック共重合体		(I-1)	(I-2)
使用量 [ k g ]	シクロヘキサン	50.0	50.0
	sec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)	0.1905	0.1905
	スチレン(1)	2.50	2.50
	スチレン(2)		
	$\beta$ -ファルネセン	6.34	5.77
	イソプレン		4.23
	ブタジエン	3.66	
	テトラヒドロフラン	0.40	
	ジクロロジメチルシラン	0.02	0.02
	(a)/(b)[質量比]( * 1)	20/80	20/80
(b1)/(b)[質量%]( * 2)	63/37	58/42	
ポリマー骨格( * 3)		F-St-Bd-St-F	F-St-IP-St-F
物性	スチレンブロックのヒートアップ分子量(Mp)	8,000	8,000
	水添ブロック共重合体のヒートアップ分子量(Mp)	102,000	95,600
	分子量分布(Mw/Mn)	1.50	1.47
	水素添加率(%)( * 4)	93.0	92.2

( \* 1) (a)/(b)は、構造単位(a)の総量と構造単位(b)の総量との質量比を示す。

( \* 2) (b1)/(b)は、共役ジエン由来の構造単位(b)の総量中における、ファルネセン由来の構造単位(b1)の含有量を示す。

( \* 3) F-St-Bd-St-Fは、ポリ( $\beta$ -ファルネセン)-ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン-ポリ( $\beta$ -ファルネセン)ペンタブロック共重合体を示す。

F-St-IP-St-Fは、ポリ( $\beta$ -ファルネセン)-ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン-ポリ( $\beta$ -ファルネセン)ペンタブロック共重合体を示す。

( \* 4) 水素添加率は、共役ジエン由来の構造単位(b)中の炭素-炭素二重結合の水素添加率を示す。

[0213]

[表10]

	製造例											
	5	6	7	8	9	10	11	12				
ブロック共重合体	(I'-1)	(I'-2)	(I'-3)	(I'-4)	(I'-5)	(I'-6)	(I'-7)	(I'-8)				
シクロヘキサン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0				
sec-ブチルアルコール(10.5質量%シクロヘキサン溶液)	0.0169	0.1429	0.1247	0.1633	0.1394	0.1154	0.0310	0.0224				
スチレン(1)	2.22	1.87	1.12	1.87	1.87	2.50	1.32	1.32				
スチレン(2)	2.22	1.87	1.12	1.87	1.87	2.50	1.32	1.32				
β-フェアルネセン	1.11											
イソブレン		8.75	10.25		4.88	3.73	3.44	3.44				
ブタジエン				8.75	3.87	3.77	2.73	2.73				
テトラヒドロフラン				0.072								
(a)/(b) [質量比] (*1)	80/20	30/70	18/82	30/70	30/70	40/60	30/70	30/70				
(b1)/(b) [質量%] (*2)	100/0	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100				
ポリマー骨格 (*3)	St-F-St	St-Ip-St	St-Ip-St	St-Bd-St	St-(Ip/Bd)-St	St-(Ip/Bd)-St	St-(Ip/Bd)-St	St-(Ip/Bd)-St				
スチレンブロックのビ-アウトップ分子量 (M <sub>p</sub> )	80,000	8,000	5,500	7,000	8,200	13,200	26,000	36,000				
水添ブロック共重合体のビ-アウトップ分子量 (M <sub>p</sub> )	203,136	82,000	94,000	76,900	82,500	99,500	285,000	380,000				
分子量分布 (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	1.26	1.05	1.03	1.13	1.06	1.07	1.06	1.07				
水素添加率 (%) (*4)	95.6	98.5	98.4	99.0	97.8	98.0	97.8	98.0				

(\*1) (a)/(b)は、構造単位(a)の総量と構造単位(b)の総量との質量比を示す。

(\*2) (b1)/(b)は、共役ジエン由来の構造単位(b)の総量中における、フェルネセン由来の構造単位(b1)の含有量を示す。

(\*3) St-F-Stは、ポリスチレン-ポリ(β-フェアルネセン)-ポリスチレン トリブロック共重合体を示す。

St-(Ip/Bd)-Stは、ポリスチレン-ポリ(イソブレン/ブタジエン)-ポリスチレン トリブロック共重合体を示す。

St-Bd-Stは、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン トリブロック共重合体を示す。

St-Ip-Stは、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン トリブロック共重合体を示す。

(\*4) 水素添加率は、共役ジエン由来の構造単位(b)中の炭素-炭素二重結合の水素添加率を示す。

[0214] [実施例 4 2 ~ 4 3、及び比較例 4 3 ~ 5 0]

表 1 1 に記載の各水添ブロック共重合体を、熱可塑性エラストマー組成物として用いた。

各熱可塑性エラストマー組成物を 2 4 0 °C、1 0 M P a 荷重で 3 分間圧縮成形することによって、厚さ約 0. 5 m m のシートを得た。得られたシートについて、上記の通り物性評価を行った。結果を表 1 1 に示す。

[0215] [表11]

表 1 1

		実施例		比較例								
		42	43	43	44	45	46	47	48	49	50	
<b>熱可塑性エラストマー組成物</b>	<b>単位</b>											
	ブロック共重合体 ( I - 1 )	質量部	100									
	ブロック共重合体 ( I - 2 )			100								
	ブロック共重合体 ( I ' - 1 )	質量部			100							
	ブロック共重合体 ( I ' - 2 )				100							
	ブロック共重合体 ( I ' - 3 )					100						
	ブロック共重合体 ( I ' - 4 )						100					
	ブロック共重合体 ( I ' - 5 )							100				
	ブロック共重合体 ( I ' - 6 )								100			
	ブロック共重合体 ( I ' - 7 )									100		
ブロック共重合体 ( I ' - 8 )										100		
( II )	ポリステレン樹脂	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
( III )	軟化剤	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
<b>評価結果</b>												
1 サイクルのヒステリシスロス率 ( 1 ) (%)			15.5	13.9	100	33.2	23.8	34.5	50.1	55.0	-	-
2 サイクルのヒステリシスロス率 ( 2 ) (%)			10.5	10.2	100	11.4	7.85	12.0	20.8	24.5	-	-
( 2 ) / ( 1 )			0.68	0.73	1.00	0.34	0.33	0.35	0.41	0.45	-	-
100%モジュラス ( M P a )			0.26	0.24	破断	2.68	1.64	3.50	2.35	4.21	-	-

- ; 成形不良によりシート作製できず

[0216] [実施例 4 4 ~ 5 1、及び比較例 5 1 ~ 6 0]

表 1 2 に記載の各成分を表 1 2 に示す割合にて、バッチミキサーを用いて 2 3 0 °C 及びスクリー回転数 2 0 0 r p m の条件下で熔融混練し、熱可塑性エラストマー組成物を作製した。

得られた熱可塑性エラストマー組成物を 2 4 0 °C、1 0 M P a 荷重で 3 分間圧縮成形することによって厚さ約 0. 5 m m のシートを得た。得られたシ

ートについて、上記の通り物性評価を行った。結果を表 1 2 に示す。

[0217]

[表12]

表12

	単位	実施例										比較例									
		44	45	46	47	48	49	50	51	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60		
熱可塑性エラストマー組成物	質量部	100	100	100	100	85	65	65	65												
ブロック共重合体(I-1)	質量部																				
ブロック共重合体(I-2)	質量部																				
ブロック共重合体(I'-1)	質量部								100												
ブロック共重合体(I'-2)	質量部					15	35	35	35		100										
ブロック共重合体(I'-3)	質量部											100							100		
ブロック共重合体(I'-4)	質量部												100						100		
ブロック共重合体(I'-5)	質量部													100							
ブロック共重合体(I'-6)	質量部														100						
ブロック共重合体(I'-7)	質量部															100					
ブロック共重合体(I'-8)	質量部																100				
(II) ポリスチレン樹脂	質量部	20	20	11	43	0	0	25	43	0	40	0	0	31	0	40	40	11	43		
(III) 軟化剤	質量部	20	70	0	0	0	0	0	0	30	120	50	75	77	30	120	120				
評価結果																					
1サイクルのヒステリシスロス率(1)	(%)	15.4	13.2	18.3	19.8	13.8	17.2	14.1	18.0	88.2	20.8	20.7	22.4	20.5	-	24.2	23.4	21.6	27.6		
2サイクルのヒステリシスロス率(2)	(%)	11.0	9.4	12.2	13.4	8.7	9.0	8.6	10.1	79.7	9.6	7.2	17.3	7.6	-	20.2	18.7	8.1	14.6		
(2)/1		0.71	0.71	0.67	0.68	0.63	0.52	0.61	0.56	0.90	0.46	0.35	0.77	0.37	-	0.83	0.80	0.38	0.53		
100%モジュラス	(MPa)	0.20	0.08	0.29	0.44	0.12	0.14	0.65	0.82	破断	0.36	0.09	0.30	0.62	-	0.39	0.39	0.32	0.92		

— : 成形不良によりシート作製できず

[0218] [実施例 5 2 ~ 6 1、及び比較例 6 1 ~ 6 2]

(1) 熱可塑性エラストマー組成物の作製

表 1 3 に記載の各成分を表 1 3 に示す割合にて、バッチミキサーを用いて 2 3 0 ° C 及びスクリー回転数 2 0 0 r p m の条件下で熔融混練し、熱可塑性エラストマー組成物を作製した。

[0219] (2) メルトブロー不織布の作製

表 1 3 に記載の熱可塑性エラストマー組成物を 4 0 m m φ 単軸押出機で熔融後、3 0 0 ° C のダイに送り込んだ。0. 3 m m φ のオリフィスが 1 m m ピッチに配列され、両側に加熱気体の噴射用スリットを有するメルトブローン紡糸装置を用いて、1 ホール当り 0. 3 g / m i n の吐出量でポリマーを吐出し、3 0 0 ° C に加熱した空気を 1 m 幅あたり 2. 8 N m <sup>3</sup> / m i n の熱風量で噴射して細化した。これをノズル下方 1 5 c m に設置された金網ベルト上で捕集し後方の捲取機で引取り、不織布（伸縮性部材）を得た。得られた不織布は、目付 1 5 0 g / m <sup>2</sup>、フィラメント直径（平均繊維径）9 μ m であった。

[0220] (3) 評価

前述のメルトブロー不織布を 2 4 0 ° C で再熔融させ、その後、1 0 M P a 荷重で 3 分間圧縮成形することによって厚さ約 0. 5 m m のシートを得た。得られシートについて、上記の通り物性評価を行った。結果を表 1 3 に示す。

[0221]

[表13]

表13	熱可塑性エラストマー組成物	単位	実施例										比較例		
			52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62		
	ブロック共重合体(I-1)	質量部	100	100	100	100	100	100	100	85	65	65			
	ブロック共重合体(I-2)					100									
	ブロック共重合体(I'-1)														
	ブロック共重合体(I'-2)														
	ブロック共重合体(I'-3)								15	35	35	35	100		100
	ブロック共重合体(I'-4)														
	ブロック共重合体(I'-5)														
	ブロック共重合体(I'-6)														
	ブロック共重合体(I'-7)														
	ブロック共重合体(I'-8)														
(II)	ポリスチレン樹脂	質量部	0	20	20	0	11	43	0	0	0	25	43	0	0
(III)	軟化剤	質量部	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
評価結果															
	1サイクルのヒステリシスロス率	(%)	15.5	17.5	15.4	13.9	13.9	17.5	10.5	13.1	10.7	13.7	33.2	-	-
	2サイクルのヒステリシスロス率	(%)	10.5	10.8	11.0	10.2	9.3	10.2	6.6	6.8	6.51	7.68	11.4	-	-
	(2)/ (1)		0.68	0.62	0.71	0.73	0.67	0.58	0.63	0.52	0.61	0.56	0.34	-	-
	100%モジュラス	(MPa)	0.08	0.40	0.20	0.19	0.17	0.67	0.20	0.43	0.47	0.48	2.68	-	-

ー；成形不良によりシート作製できず

[0222] 実施例に係る伸縮性部材は、1サイクル目のヒステリシスロス率 ( $L_1$ ) が20%以下であり、弾性回復性が優れている。また、実施例に係る伸縮性部材は、2サイクル目のヒステリシスロス率 ( $L_2$ ) も低く、またこれらの比 ( $L_2/L_1$ ) が高い。

これに対し、比較例に係る伸縮性部材は、いずれも1サイクル目のヒステ

リシロス率（１）が２０％を超えており、実施例に係る伸縮性部材よりも弾性回復性が劣っている。

## 請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位からなる重合体ブロック（A）、ファルネセン由来の構造単位からなる重合体ブロック（B）、及びファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロック（C）を含むブロック共重合体を水素添加した水添ブロック共重合体であって、
- 前記ブロック共重合体が少なくとも2個の前記重合体ブロック（A）、少なくとも1個の前記重合体ブロック（B）、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック（C）を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック（B）が末端にあり、
- 前記重合体ブロック（B）及び前記重合体ブロック（C）中の炭素－炭素二重結合の水素添加率が50mol%以上である水添ブロック共重合体。
- [請求項2] 前記重合体ブロック（B）中の炭素－炭素二重結合の水素添加率が70mol%以上である、請求項1に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項3] 前記重合体ブロック（A）、前記重合体ブロック（B）及び前記重合体ブロック（C）の合計に対する前記重合体ブロック（A）の質量比  $[(A) / \{(A) + (B) + (C)\}]$  が5/100～80/100である、請求項1又は2に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項4] 前記芳香族ビニル化合物が、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及び4-メチルスチレンから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項5] 前記ファルネセン以外の共役ジエンが、ブタジエン、イソプレン及びミルセンから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～4のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項6] 前記水添ブロック共重合体が、前記重合体ブロック（B）、前記重合体ブロック（A）、及び前記重合体ブロック（C）をこの順に有する構造を含む水添ブロック共重合体である、請求項1～5のいずれか

に記載の水添ブロック共重合体。

[請求項7] 前記重合体ブロック (B) に対する前記重合体ブロック (C) の質量比  $[(C) / (B)]$  が  $5 / 95 \sim 95 / 5$  である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[請求項8] 前記重合体ブロック (A) のピークトップ分子量が  $2,000 \sim 100,000$  であり、前記重合体ブロック (B) のピークトップ分子量が  $2,000 \sim 200,000$  であり、前記重合体ブロック (C) のピークトップ分子量が  $4,000 \sim 200,000$  である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[請求項9] 動的粘弾性測定により求めた秩序-無秩序転移温度 (ODT) が  $290^{\circ}\text{C}$  以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体。

[請求項10] 前記重合体ブロック (B)、前記重合体ブロック (A)、及び前記重合体ブロック (C) をこの順に製造することによりブロック共重合体を得る工程、及び得られたブロック共重合体を水素添加する工程を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体の製造方法。

[請求項11] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体と、ポリオレフィン樹脂、粘着付与樹脂、及び軟化剤から選ばれる少なくとも 1 種とを含む水添ブロック共重合体組成物。

[請求項12] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体、及び請求項 11 に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた成形体。

[請求項13] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体、及び請求項 11 に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた層を含む積層体。

[請求項14] 請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体、及び請求項 11 に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いたフィ

ルム。

[請求項15] 請求項13に記載の積層体、又は請求項14に記載のフィルムからなる保護フィルム。

[請求項16] 請求項1～9のいずれかに記載の水添ブロック共重合体、及び請求項11に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた繊維。

[請求項17] 請求項1～9のいずれかに記載の水添ブロック共重合体、及び請求項11に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた不織布。

[請求項18] 請求項13に記載の積層体、請求項14に記載のフィルム、請求項16に記載の繊維、又は請求項17に記載の不織布を含む加飾成形用材料。

[請求項19] 請求項1～9のいずれかに記載の水添ブロック共重合体、及び請求項11に記載の水添ブロック共重合体組成物のいずれかを用いた粘接着剤。

[請求項20] 水添ブロック共重合体(1)を含有する熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる伸縮性部材であって、

前記水添ブロック共重合体(1)は、

芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含む重合体ブロック(a)と、  
ファルネセン由来の構造単位(b1)を1～100質量%含有し、  
ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位(b2)を99～0質量%含有する重合体ブロック(b)と、  
ファルネセン由来の構造単位(b1)の含有量が1質量%未満であり、  
ファルネセン以外の共役ジエン由来の構造単位(b2)の含有量が1～100質量%である重合体ブロック(c)とを含み、

少なくとも2個の前記重合体ブロック(a)、少なくとも1個の前記重合体ブロック(b)、及び少なくとも1個の前記重合体ブロック(c)を含み、かつ少なくとも1個の前記重合体ブロック(b)が末

端に存在し、

前記重合体ブロック (a) と前記重合体ブロック (b) との質量比  $[(a) / (b)]$  が  $1 / 99 \sim 70 / 30$  であり、前記重合体ブロック (a) と、前記重合体ブロック (b) と前記重合体ブロック (c) の合計量との質量比  $[(a) / ((b) + (c))]$  が  $1 / 99 \sim 70 / 30$  であるブロック共重合体 (P) の水素添加物であって、

前記ブロック共重合体 (P) 中に存在するファルネセンに由来する炭素-炭素二重結合及びファルネセン以外の共役ジエンに由来する炭素-炭素二重結合の合計のうち  $50 \text{ mol} \%$  以上が水素添加されてなるものであり、

前記熱可塑性エラストマー組成物を  $240^\circ\text{C}$ 、 $10 \text{ MPa}$  荷重で3分間圧縮成形してなる、厚さ  $0.5 \text{ mm}$  のシートから幅  $25 \text{ mm}$ 、長さ  $150 \text{ mm}$  の短冊状に打ち抜いて得られた試験片を、温度  $23^\circ\text{C}$  において  $100\%$  伸張させた後、収縮させる変形及び回復の1サイクルにおけるヒステリシスロス率が  $20\%$  以下である、伸縮性部材。

[請求項21] 前記水添ブロック共重合体 (I)  $100$  質量部に対して、ポリスチレン樹脂 (II) を  $1 \sim 50$  質量部含有する、請求項20に記載の伸縮性部材。

[請求項22] 前記水添ブロック共重合体 (I)  $100$  質量部に対して、軟化剤 (III) を  $1 \sim 150$  質量部含有する、請求項20又は21に記載の伸縮性部材。

[請求項23] 前記試験片を、温度  $23^\circ\text{C}$  において速度  $100 \text{ mm} / \text{分}$  で  $100\%$  伸張させた後、速度  $100 \text{ mm} / \text{分}$  で収縮させる操作を2サイクル行なったときの、前記変形及び回復の2サイクル目のヒステリシスロス率が  $15\%$  以下である、請求項20～22のいずれかに記載の伸縮性部材。

[請求項24] 1サイクル目におけるヒステリシスロス率 ( $L_1$ ) に対する2サイクル目におけるヒステリシスロス率 ( $L_2$ ) の比 ( $L_2 / L_1$ ) が  $0$ 。

40以上である、請求項20～23のいずれかに記載の伸縮性部材。

[請求項25] 前記水添ブロック共重合体(1)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより標準ポリスチレン換算で求めたピークトップ分子量(M<sub>p</sub>)が4,000～500,000である、請求項20～24のいずれかに記載の伸縮性部材。

[請求項26] 前記水添ブロック共重合体(1)は、重合体ブロック(b)、重合体ブロック(a)、及び重合体ブロック(c)の順にブロックを有する構造を含む水添ブロック共重合体である、請求項20～25のいずれかに記載の伸縮性部材。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/053527

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F297/04(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i,  
C08L23/00(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i,  
C09J153/02(2006.01)i,  
D01F6/28(2006.01)i, D04H1/4282(2012.01)i, D04H3/007(2012.01)i

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F297/04, B32B27/00, C08F8/04, C08J5/18, C08L23/00-23/36, C08L53/02, C09J153/02, D01F6/28, D04H1/4282, D04H3/007

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 1996-2016  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAplus/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	WO 2013/183570 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; paragraphs [0007] to [0019]; examples & US 2015/0197588 A1 claims; paragraphs [0017] to [0036]; examples & EP 2860198 A1 & KR 10-2015-0021513 A & TW 201402627 A	1-26
A	WO 2014/156651 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 02 October 2014 (02.10.2014), claims; paragraphs [0021] to [0028]; examples & US 2016/0053144 A1 claims; paragraphs [0021] to [0028]; examples & EP 2980175 A1 & TW 201446906 A & KR 10-2015-0135300 A	1-26

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 April 2016 (13.04.16)	Date of mailing of the international search report 26 April 2016 (26.04.16)
---	--

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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053527

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 2012-502136 A (Amyris Biotechnologies, Inc.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; paragraphs [0100] to [0107]; examples 4 to 5 & US 2010/0056714 A1 claims; paragraphs [0100] to [0107]; examples 4 to 5 & WO 2010/027464 A1 & EP 2328943 A1	1-26
P,A	WO 2015/087953 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims; examples & TW 201529691 A	1-26
P,A	WO 2015/087954 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims; examples & TW 201529690 A	1-26
P,A	WO 2015/087955 A1 (Kuraray Co., Ltd., Amyris, Inc.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims; examples & TW 201529692 A	1-26

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F297/04(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F8/04(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, C09J153/02(2006.01)i, D01F6/28(2006.01)i, D04H1/4282(2012.01)i, D04H3/007(2012.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08F297/04, B32B27/00, C08F8/04, C08J5/18, C08L23/00-23/36, C08L53/02, C09J153/02, D01F6/28, D04H1/4282, D04H3/007</p>												
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2016年											
日本国実用新案登録公報	1996-2016年											
日本国登録実用新案公報	1994-2016年											
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:70%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>WO 2013/183570 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2013.12.12, 特許請求の範囲, [0007]-[0019], 実施例 &amp; US 2015/0197588 A1, 特許請求の範囲, [0017]-[0036], 実施例 &amp; EP 2860198 A1 &amp; KR 10-2015-0021513 A &amp; TW 201402627 A</td> <td style="text-align:center;">1-26</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>WO 2014/156651 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2014.10.02, 特許請求の範囲, [0021]-[0028], 実施例 &amp; US 2016/0053144 A1, 特許請求の範囲, [0021]-[0028], 実施例 &amp; EP 2980175 A1 &amp; TW 201446906 A &amp; KR 10-2015-0135300 A</td> <td style="text-align:center;">1-26</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2013/183570 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2013.12.12, 特許請求の範囲, [0007]-[0019], 実施例 & US 2015/0197588 A1, 特許請求の範囲, [0017]-[0036], 実施例 & EP 2860198 A1 & KR 10-2015-0021513 A & TW 201402627 A	1-26	A	WO 2014/156651 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2014.10.02, 特許請求の範囲, [0021]-[0028], 実施例 & US 2016/0053144 A1, 特許請求の範囲, [0021]-[0028], 実施例 & EP 2980175 A1 & TW 201446906 A & KR 10-2015-0135300 A	1-26
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
A	WO 2013/183570 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2013.12.12, 特許請求の範囲, [0007]-[0019], 実施例 & US 2015/0197588 A1, 特許請求の範囲, [0017]-[0036], 実施例 & EP 2860198 A1 & KR 10-2015-0021513 A & TW 201402627 A	1-26										
A	WO 2014/156651 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2014.10.02, 特許請求の範囲, [0021]-[0028], 実施例 & US 2016/0053144 A1, 特許請求の範囲, [0021]-[0028], 実施例 & EP 2980175 A1 & TW 201446906 A & KR 10-2015-0135300 A	1-26										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">13.04.2016</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">26.04.2016</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">藤本 保</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										

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 2012-502136 A (アムイリス ビオテクフノロジエス, インコーポレイテッド) 2012. 01. 26, 特許請求の範囲, [0100]-[0107], 実施例 4-5 & US 2010/0056714 A1, 特許請求の範囲, [0100]-[0107], 実施例 4-5 & WO 2010/027464 A1 & EP 2328943 A1	1-26
PA	WO 2015/087953 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2015. 06. 18, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 201529691 A	1-26
PA	WO 2015/087954 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2015. 06. 18, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 201529690 A	1-26
PA	WO 2015/087955 A1 (株式会社クラレ; アミリス, インコーポレイテッド) 2015. 06. 18, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 201529692 A	1-26