



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0069236  
(43) 공개일자 2017년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08F 297/04 (2006.01) B29C 55/02 (2006.01)  
C08F 8/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08F 297/04 (2013.01)  
B29C 55/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7011218  
(22) 출원일자(국제) 2015년10월08일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년04월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/078696  
(87) 국제공개번호 WO 2016/060070  
국제공개일자 2016년04월21일

(30) 우선권주장  
JP-P-2014-210418 2014년10월15일 일본(JP)

(71) 출원인  
니폰 제온 가부시키가이샤  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고

(72) 발명자  
사이토, 다이스케  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키가이샤 내  
하라우치 요스케  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1쵸메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키가이샤 내  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **블록 공중합체 수소화물, 및 그로부터 이루어지는 연신 필름**

**(57) 요약**

본 발명은, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 를 주성분으로 하는 2개의 중합체 블록 [A] 와, 상기 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 를 주성분으로 하는 1개의 중합체 블록 [B] 로 이루어지는 블록 공중합체 [C] 를 수소화한 블록 공중합체 수소화물로서, 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중합체 블록 [A] 의 중량분율을 wA로 하고, 중합체 블록 [B] 의 중량분율을 wB로 했을 때에, wA와 wB의 비(wA : wB)가 45 : 55~65 : 35, 중합체 블록 [B] 에서 차지하는 반복 단위 [I] 의 중량분율을 w [I<sub>B</sub>] , 반복 단위 [II] 의 중량분율을 w [II<sub>B</sub>] 로 했을 때에, w [I<sub>B</sub>] 와 w [II<sub>B</sub>] 의 비(w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>])가 40 : 60~55 : 45, 블록 공중합체 [C] 의 전체 불포화 결합의 90% 이상이 수소화되어 있고, 중량 평균 분자량이 60,000~150,000, 동적 점탄성에 의한 저온측의 유리 전이 온도 [Tg<sub>1</sub>] 가 0℃ 이상, 또한, 고온측의 유리 전이 온도 [Tg<sub>2</sub>] 가 135℃ 이상인 블록 공중합체 수소화물, 및, 그로부터 이루어지는 연신 필름이다.

(52) CPC특허분류

*C08F 8/04* (2013.01)

*C08J 5/18* (2013.01)

(72) 발명자

**이시구로 아쓰시**

일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고

니폰 제온 가부시키키가이샤 내

---

**코하라 테이지**

일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고

니폰 제온 가부시키키가이샤 내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 를 주성분으로 하는 2개의 중합체 블록 [A] 와,

방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 를 주성분으로 하는 1개의 중합체 블록 [B]

로 이루어지는 블록 공중합체 [C] 를 수소화한 블록 공중합체 수소화물로서,

(i) 중합체 블록 [A] 의 전량이 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중량분율을  $w_A$ 로 하고, 중합체 블록 [B] 가 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중량분율을  $w_B$ 로 했을 때에,  $w_A$ 와  $w_B$ 의 비( $w_A : w_B$ )가 45 : 55~65 : 35이며,

(ii) 중합체 블록 [B] 에서 차지하는, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 의 중량분율을  $w [I_B]$  , 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 의 중량분율을  $w [II_B]$  로 했을 때에,  $w [I_B]$  와  $w [II_B]$  의 비( $w [I_B] : w [II_B]$ )가 40 : 60~55 : 45이며,

(iii) 블록 공중합체 [C] 의 전체 불포화 결합의 90% 이상이 수소화되어 있고,

(iv) 중량 평균 분자량이 60,000~150,000이며,

(v) 동적 점탄성에 의한 저온측의 유리 전이 온도  $[T_{g1}]$  가 0°C 이상이며, 또한, 고온측의 유리 전이 온도  $[T_{g2}]$  ] 가 135°C 이상인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체 수소화물.

**청구항 2**

제 1 항에 기재된 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 연신 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 소프트 세그먼트의 유리 전이 온도(이하, 「저온측의 유리 전이 온도」 혹은 「 $T_{g1}$ 」이라고 하는 경우가 있다)가 0°C 이상이며, 또한, 하드 세그먼트의 유리 전이 온도(이하, 「고온측의 유리 전이 온도」 혹은 「 $T_{g2}$ 」라고 하는 경우가 있다.)가 135°C 이상인 블록 공중합체 수소화물, 및 이 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 연신 필름에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 방향족 비닐 화합물 중합체의 방향환을 수소화한 방향족 비닐 화합물 중합체 수소화물이나, 하드 세그먼트를 구성하는 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위를 갖는 중합체 블록 (a)와, 소프트 세그먼트를 구성하는 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위를 갖는 중합체 블록 (b)로 이루어지는 블록 공중합체의, 방향환 및 디엔 유래의 이중 결합을 수소화한 블록 공중합체 수소화물은, 디엔 유래의 이중 결합만을 선택적으로 수소화한 블록 공중합체 수소화물과 비교하여, 현저하게 개선된 투명성, 저복굴절성, 내열성을 가지며, 편광 필름이나 위상차 필름 등의 광학 필름으로서 유용하다는 것이, 특허문헌 1~5에 개시되어 있다.

[0003] 특허문헌 1, 2에는, 상기 방향환 및 디엔 유래의 이중 결합을 수소화한 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 필름을 연신함으로써 원하는 위상차를 부여하여, 액정 디스플레이용 위상차 필름으로서 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 상기 특허문헌 1 및 2에 개시된 연신 필름은, 예를 들어, 액정 디스플레이용 광학 필름에 대해 일반적으로 실시되는 환경 온도 80°C에서의 내열시험에서, 48시간 정도 유지하면 위상차가 작아져, 모두 내열성이 충분히 높다고는 말할 수 없고, 사용할 수 있는 온도에 큰 제약이 있는 것이었다.

[0005] 특허문헌 3에는, 방향족 비닐 화합물인 스티렌 유래의 반복 단위의 총 함유량이 87 중량%로 높고, 하드 세그먼트

트가 스티렌 단독의 중합체 블록이며, 소프트 세그먼트가 스티렌과 사슬형 공액 디엔 화합물인 이소프렌으로 이루어지는 공중합체 블록으로 구성된 트리 블록 공중합체의 수소화물로 이루어지는 필름을 연신하여 위상차를 부여한 필름이 기재되어 있다.

- [0006] 그러나, 이 문헌에 기재된 블록 공중합체 수소화물은, 그 DSC 분석에 의해 측정된 유리 전이 온도(이하, 「T<sub>g</sub>」라고 하는 경우가 있다.)는 127.1℃라고 기재되어 있어, 내열성이 충분히 높다고는 말할 수 없는 것이다.
- [0007] 또, 특허문헌 4에는, 스티렌 유래의 반복 단위의 총 함유량이 60 중량%인 스티렌 단독의 중합체 블록과, 부타디엔 단독의 중합체 블록으로 구성된 펜타 블록 공중합체의 수소화물을 연신하여 얻어지는 위상차 필름이 예시되어 있다. 특허문헌 4에는, T<sub>g</sub>의 구체적인 수치는 기재되어 있지 않지만, 특허문헌 4에 기재된 방법과 동일하게 하여 합성된 펜타 블록 공중합체 수소화물의 T<sub>g</sub>는 120℃ 이하로, 충분한 내열성을 갖는 재료라고는 말할 수 없었다.
- [0008] 한편, 특허문헌 5에는, 내열 변형성, 기계적 특성, 투명성 등이 개선된 블록 공중합체 수소화물로서 소프트 세그먼트가 사슬형 공액 디엔 화합물과 사슬형 공액 디엔 화합물보다 적은 양의 방향족 비닐 화합물로 이루어지는 공중합체 블록으로 구성된 블록 공중합체의 수소화물이 개시되어 있다. 거기서는, 스티렌의 총 함유량이 85 중량%이며, 하드 세그먼트가 스티렌 단독의 중합체 블록이고, 소프트 세그먼트가 스티렌과 이소프렌으로 구성된 공중합체 블록인 블록 공중합체의 수소화물로서, 동적 기계 분석(DMA)에 의한, T<sub>g1</sub>이 -33℃, T<sub>g2</sub>가 132℃인 블록 공중합체 수소화물이 기재되어 있다. 이 블록 공중합체 수소화물의 소프트 세그먼트의 T<sub>g1</sub>은, 이소프렌 단독의 중합체 블록을 수소화한 소프트 세그먼트의 T<sub>g1</sub>이 -50℃인 것과 비교하면 높은 값을 나타내고 있다.
- [0009] 그러나, 이 문헌에 기재된 것과 동일한 T<sub>g1</sub>, T<sub>g2</sub>를 갖는 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 위상차 필름은, 온도 80℃의 환경으로 유지되면 위상차가 작아져, 광학 필름으로서의 내열성은 충분하지 않았다.
- [0010] 또, 특허문헌 6~9에는, 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 중합체 블록과, 사슬형 공액 디엔 화합물의 중량 비율보다 방향족 비닐 화합물의 중량 비율이 많은 공중합체 블록으로 이루어지는 블록 공중합체의 수소화물도 개시되어 있다.
- [0011] 특허문헌 6 및 특허문헌 8에는, 전체 스티렌 함유율이 80 중량%이고, 하드 세그먼트가 스티렌 단독의 중합체 블록이며, 소프트 세그먼트가, 스티렌 : 부타디엔 비가 50 : 50 중량비 및 스티렌 : 이소프렌 비가 40 : 20 중량비인 공중합체 블록으로 구성된 트리 블록 공중합체의 수소화물이 예시되어 있다.
- [0012] 그러나, 이들의 문헌에는, 써모·메카니컬·애널리라이저(TMA)에 의해 측정된 연화 온도는, 각각 127℃ 및 129℃라고 기재되어 있어 내열성이 충분히 높다고는 말할 수 없다.
- [0013] 또, 전체 스티렌 함유율이 80 중량%이고, 하드 세그먼트가 스티렌 단독의 중합체 블록이며, 소프트 세그먼트가 이소프렌 단독의 중합체 블록이며, 블록의 구성이 폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌-폴리이소프렌-폴리스티렌인 펜타 블록 공중합체의 수소화물도 예시되어 있지만, 연화 온도는 116℃라고 기재되어 있어, 트리 블록 공중합체의 수소화물과 비교하여 내열성은 낮은 것이다.
- [0014] 특허문헌 7에는, 전체 스티렌 함유율이 85 중량%으로 높고, 하드 세그먼트가 스티렌 단독의 중합체 블록이며, 소프트 세그먼트가 스티렌 : 이소프렌 비가 19 : 15 중량비의 공중합체 블록으로 구성된 트리 블록 공중합체의 수소화물이 기재되어 있다.
- [0015] 그러나, 이 문헌에는, 트리 블록 공중합체의 수소화물의 DSC 분석에 의한 T<sub>g</sub>는 125.5℃라고 기재되어 있어, 내열성이 충분히 높다고는 말할 수 없다.
- [0016] 특허문헌 9에는, 전체 스티렌 함유율이 80 중량%이고, 하드 세그먼트가 스티렌 단독의 중합체 블록이며, 소프트 세그먼트가 스티렌 : 이소프렌 비가 30 : 20 중량비인 공중합체 블록으로 구성된 트리 블록 공중합체의 수소화물이 예시되어 있다.
- [0017] 그러나, 이 문헌에는, 트리 블록 공중합체의 수소화물의 TMA에 의한 연화 온도는 128℃라고 기재되어 있어, 내열성이 충분히 높다고는 말할 수 없다.
- [0018] 이상과 같이, 많은 문헌에 있어서, 하드 세그먼트가 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 중합체 블록이고, 소프트 세그먼트가 사슬형 공액 디엔 화합물 및 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 공중합체 블록으로 구성된 블록 공중합체의 수소화물이 개시되어 있지만, 액정 디스플레이에 사용하는 광학 필름으로서의 반드시 충분한 내열성을

나타내는 것은 아니었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0019] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2001-48924호(EP1229052A1)
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2002-105151호(US2003/0207983 A1)
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2003-114329호
- (특허문헌 0004) W02009/067290호 팜플렛
- (특허문헌 0005) W02000/032646호 팜플렛
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2002-370304호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2002-53631호(US2003/0207983 A1)
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2003-012745호
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2003-118035호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0020] 본 발명은, 상술한 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로, 내열성이 개선된 신규 블록 공중합체 수소화물, 및 이 블록 공중합체 수소화물을 사용하는, 위상차 변화에 대한 내열성이 개선된 연신 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0021] 본 발명자들은, 하드 세그먼트를 구성하는 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 중합체 블록과, 소프트 세그먼트를 구성하는 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔 화합물에서 유래하는 공중합체 블록을 갖는 블록 공중합체의 수소화물에 있어서, 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔 화합물에서 유래하는 공중합체 블록으로 구성되는 소프트 세그먼트의 Tg<sub>1</sub>을 높임으로써, 블록 공중합체 수소화물의 내열성을 향상시킬 수 있도록 예의 검토를 진행했다.
- [0022] 그 결과, 소프트 세그먼트를 구성하는 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔 화합물에서 유래하는 공중합체 블록에 있어서, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위의 함유율이 특정 값보다 많아지면, 블록 공중합체 수소화물의 Tg<sub>2</sub>가 저하되어, 블록 공중합체 수소화물의 성형품으로서의 내열성이 저하되는 것을 알았다.
- [0023] 나아가, 소프트 세그먼트를 구성하는 공중합체 블록이 특정 중량 비율의 방향족 비닐 화합물과 사슬형 공액 디엔 화합물로 이루어지고, 블록 공중합체 수소화물을 구성하는 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 중량 비율이 특정 범위에 있는 경우에, 기계적 강도와 유연성을 유지하고, 하드 세그먼트의 높은 Tg<sub>2</sub>와 소프트 세그먼트의 알맞은 Tg<sub>1</sub>을 갖는 블록 공중합체 수소화물이 얻어지며, 이로써 블록 공중합체 수소화물의 내열성이 향상되는 것, 및 이 블록 공중합체 수소화물을 사용하여 얻어진 연신 필름은, 내열시험에서 위상차의 저하가 작은 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0024] 이리하여 본 발명에 의하면, 하기 [1]의 블록 공중합체 수소화물, 및, [2]이 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 연신 필름이 제공된다.
- [0025] [1] 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I]를 주성분으로 하는 2개의 중합체 블록 [A]와,
- [0026] 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II]를 주성분으로 하는 1개의 중합체 블록 [B]로 이루어지는 블록 공중합체 [C]를 수소화한 블록 공중합체 수소화물로서,

- [0027] (i) 중합체 블록 [A] 의 전량이 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중량분율을  $w_A$ 로 하고, 중합체 블록 [B] 가 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중량분율을  $w_B$ 로 했을 때에,  $w_A$ 와  $w_B$ 의 비( $w_A : w_B$ )가 45 : 55~65 : 35이며,
- [0028] (ii) 중합체 블록 [B] 에서 차지하는, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 의 중량분율을  $w [I_B]$  , 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 의 중량분율을  $w [II_B]$  로 했을 때에,  $w [I_B]$  와  $w [II_B]$  의 비( $w [I_B] : w [II_B]$  )가 40 : 60~55 : 45이며,
- [0029] (iii) 블록 공중합체 [C] 의 전체 불포화 결합의 90% 이상이 수소화되어 있고,
- [0030] (iv) 중량 평균 분자량이 60,000~150,000이며,
- [0031] (v) 동적 점탄성에 의한 저온측의 유리 전이 온도  $[T_{g1}]$  가 0℃ 이상이며, 또한, 고온측의 유리 전이 온도  $[T_{g2}]$  가 135℃ 이상인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체 수소화물.
- [0032] [2] 상기 [1] 에 기재된 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 연신 필름.

**발명의 효과**

- [0033] 본 발명에 의하면, 내열성이 개선된 신규 블록 공중합체 수소화물 및 그로부터 이루어지는 위상차 변화에 대한 내열성이 개선된 연신 필름이 제공된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] 1. 블록 공중합체 수소화물
- [0035] 본 발명의 블록 공중합체 수소화물(이하, 「블록 공중합체 수소화물 [D] 라고 하는 경우가 있다.)은, 그 전구체인 블록 공중합체 [C] 의 전체 불포화 결합의 90% 이상을 수소화하여 얻어지는 고분자이다.
- [0036] 블록 공중합체 [C] 는, 2개의 중합체 블록 [A] 와 1개의 중합체 블록 [B] 로 구성된다.
- [0037] (중합체 블록 [A] )
- [0038] 중합체 블록 [A] 는, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 를 주성분으로 하는 것이다.
- [0039] 중합체 블록 [A] 중의, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 의 함유량은, 통상 98 중량% 이상, 바람직하게는 99 중량% 이상이다.
- [0040] 중합체 블록 [A] 의 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 이외의 반복 단위로서는, 사슬형 공액 디엔 유래의 반복 단위 [II] 및/또는 그 밖의 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [III] 를 들 수 있다. 그 함유량은, 2 중량% 이하, 바람직하게는 1 중량% 이하이다.
- [0041] 중합체 블록 [A] 중의 사슬형 공액 디엔 유래의 반복 단위 [II] 및/또는 그 밖의 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [III] 의 성분이 너무 많아지면, 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 하드 세그먼트의  $T_{g2}$ 가 저하되어, 블록 공중합체 수소화물로 이루어지는 연신 필름의 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0042] 블록 공중합체 [C] 에 포함되는 2개의 중합체 블록 [A] 끼리는, 상기 범위를 만족하는 것이면, 서로 동일해도, 상이해도 된다.
- [0043] (중합체 블록 [B] )
- [0044] 중합체 블록 [B] 는, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 를 주성분으로 하는 것이다.
- [0045] 중합체 블록 [B] 에서 차지하는, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 의 중량분율을  $w [I_B]$  , 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 의 중량분율을  $w [II_B]$  로 했을 때,  $w [I_B]$  와  $w [II_B]$  의 비( $w [I_B] : w [II_B]$  )는 40 : 60~55 : 45, 바람직하게는 45 : 55~54 : 46, 보다 바람직하게는 50 : 50~53 : 47이다.
- [0046] 중합체 블록 [B] 중의, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 의 합계 함유량은, 95 중량% 이상, 바람직하게는 97 중량% 이상, 보다 바람직하게는 99 중량% 이상이다.

- [0047] 중합체 블록 [B] 중의, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 이외의 성분으로서, 그 밖의 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [III] 를 들 수 있다. 그 함유량은, 5 중량% 이하, 바람직하게는 3 중량% 이하, 보다 바람직하게는 1 중량% 이하이다.
- [0048] 중합체 블록 [B] 중의, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II] 의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D] 및 그로부터 이루어지는 연신 필름은 기계적 강도와 유연성을 유지하고, 위상차 변화에 대한 내열성이 개선된다. 중합체 블록 [B] 중의, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 의 함유량이 상기 범위를 하회하면, T<sub>g1</sub>이 낮고, 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름은 내열성이 불충분해질 우려가 있다.
- [0049] 또, 중합체 블록 [B] 중의, 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 의 함유량이 상기 범위를 초과하면, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 T<sub>g1</sub>와 T<sub>g2</sub>의 구별이 불명료하게 되어 1개의 낮은 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)를 나타내듯이 되고, 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0050] (방향족 비닐 화합물)
- [0051] 방향족 비닐 화합물로서는, 스티렌; α-메틸스티렌, 2-메틸스티렌, 3-메틸스티렌, 4-메틸스티렌, 2,4-디이소프로필스티렌, 2,4-디메틸스티렌, 4-t-부틸스티렌, 5-t-부틸-2-메틸스티렌 등의, 치환기로서 탄소수 1~6의 알킬기를 갖는 스티렌류; 4-클로로스티렌, 디클로로스티렌, 4-모노플루오로스티렌 등의, 치환기로서 할로겐 원자를 갖는 스티렌류; 4-메톡시스티렌 등의, 치환기로서 탄소수 1~6의 알콕시기를 갖는 스티렌류; 4-페닐스티렌 등의, 치환기로서 아릴기를 갖는 스티렌류; 1-비닐나프탈렌, 2-비닐나프탈렌 등의 비닐나프탈렌류; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 흡습성의 관점에서, 스티렌, 치환기로서 탄소수 1~6의 알킬기를 갖는 스티렌류 등의, 극성기를 함유하지 않는 방향족 비닐 화합물이 바람직하고, 공업적인 입수의 용이함에서, 스티렌이 특히 바람직하다.
- [0052] (사슬형 공액 디엔계 화합물)
- [0053] 사슬형 공액 디엔계 화합물로서는, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 흡습성의 관점에서, 극성기를 함유하지 않는 사슬형 공액 디엔계 화합물이 바람직하고, 공업적인 입수의 용이함에서, 1,3-부타디엔, 이소프렌이 특히 바람직하다.
- [0054] (그 밖의 비닐계 화합물)
- [0055] 그 밖의 비닐계 화합물로서는, 사슬형 올레핀 화합물, 환형 올레핀 화합물, 불포화 환형 산무수물, 불포화 이미드 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 니트릴기, 알콕시카르보닐기, 히드록시카르보닐기, 또는 할로겐 원자를 치환기로서 가지고 있어도 된다.
- [0056] 이들 중에서도, 흡습성의 관점에서, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센, 1-에이코센, 4-메틸-1-펜텐, 4,6-디메틸-1-헵텐 등의 탄소수 2~20의 사슬형 올레핀 화합물; 비닐시클로hex산, 4-비닐시클로hex센, 노르보르넨 등의 탄소수 5~20의 환형 올레핀 화합물; 등의, 극성기를 함유하지 않는 것이 바람직하고, 탄소수 2~20의 사슬형 올레핀 화합물이 보다 바람직하며, 에틸렌, 프로필렌이 특히 바람직하다.
- [0057] (블록 공중합체 [C] )
- [0058] 블록 공중합체 [C] 는, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 전구체이다. 블록 공중합체 [C] 는, 2개의 중합체 블록 [A] 및 1개의 중합체 블록 [B] 로 구성된다.
- [0059] 블록 공중합체 [C]가 갖는 2개의 중합체 블록 [A] 의 중량 평균 분자량은 동일해도 상이해도 된다. 중합체 블록 [A] 의 중량 평균 분자량을 Mw(A)로 했을 때, Mw(A)는 각각 3,000~90,000, 바람직하게는 3,500~80,000, 보다 바람직하게는 4,000~60,000이다.
- [0060] 2개의 중합체 블록 [A] 중 어느 하나의 Mw(A)가 3,000을 하회하는 경우에는, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 기계적 강도가 저하될 우려가 있고, 2개의 중합체 블록 [A] 중 어느 하나의 Mw(A)가 90,000을 초과하는 경우에는 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 용융 성형성이 뒤떨어질 우려가 있다.
- [0061] 블록 공중합체 [C] 중의, 전체 중합체 블록 [A] 가 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중량분율을 wA로 하고, 중합체 블록 [B] 가 블록 공중합체 [C] 에서 차지하는 중량분율을 wB로 했을 때에, wA와 wB의 비(wA : wB)는 45

: 55~65 : 35, 바람직하게는 47 : 53~63 : 37, 보다 바람직하게는 50 : 50~60 : 40이다. wA가 너무 큰 경우에는, 블록 공중합체 수소화물 [D]의 유연성이 저하하여, 기계적 강도가 저하될 염려가 있다. wA가 너무 작은 경우에는, 내열성이 저하될 염려가 있다.

- [0062] 블록 공중합체 [C]의 분자량은, 테트라히드로푸란(THF)을 용매로 하는 겔·퍼미에이션·크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)으로, 통상 60,000~150,000, 바람직하게는 65,000~130,000, 보다 바람직하게는 70,000~100,000이다. 또, 블록 공중합체 [C]의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 특히 바람직하게는 1.5 이하이다.
- [0063] 블록 공중합체 [C]는, 예를 들어, 리빙 음이온 중합 등의 방법에 의해, 방향족 비닐 화합물을 주성분으로서 함유하는 모노머 혼합물 (a)와 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔계 화합물을 주성분으로서 함유하는 모노머 혼합물 (b)를 교대로 중합시키는 방법; 방향족 비닐 화합물을 주성분으로서 함유하는 모노머 혼합물 (a)와 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔계 화합물을 주성분으로서 함유하는 모노머 혼합물(b)를 순서대로 중합시킨 후, 중합체 블록 [B]의 말단끼리를, 커플링제에 의해 커플링시키는 방법; 등에 의해 제조할 수 있다.
- [0064] 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔계 화합물을 주성분으로서 함유하는 모노머 혼합물 (b)를 중합시켜, 공중합체 블록 [B]를 형성시키는 공정에서는, 방향족 비닐 화합물과 사슬형 공액 디엔 화합물의 중합 속도가 크게 상이한 점에서, 모노머 혼합물 (b)를 중합 반응계에 소량씩 연속적으로 공급하여, 모노머 조성의 균질한 공중합체 블록 [B]를 형성시킴으로써, 얻어지는 블록 공중합체 [C]를 수소화하여 블록 공중합체 수소화물 [D]로 했을 경우에, 공중합체 블록 [B]로부터 유도되는 소프트 세그먼트의 T<sub>g1</sub>이 0℃ 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0065] 모노머 혼합물 (b)를 중합 반응계에 신속하게 공급하면, 중합 속도가 빠른 사슬형 공액 디엔의 중합이 우선되어, 중합체 블록 [B]가 테이퍼드 블록이 되고, 블록 공중합체 수소화물 [D]의 소프트 세그먼트의 T<sub>g1</sub>이 0℃를 하회하여, 블록 공중합체 수소화물 [D]로 이루어지는 연신 필름의 위상차 변화에 대한 내열성이 저하될 우려가 있다.
- [0066] (블록 공중합체 수소화물 [D])
- [0067] 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D]는, 상기 블록 공중합체 [C]의 주사슬 및 측사슬의 탄소-탄소 불포화 결합, 그리고 방향환의 탄소-탄소 불포화 결합을 수소화한 것이다.
- [0068] 블록 공중합체 수소화물 [D]의 수소화율은, 통상 95% 이상, 바람직하게는 97% 이상, 보다 바람직하게는 99% 이상이다. 수소화율이 높을수록, 성형체의 내후성, 내열성 및 투명성이 양호하다. 블록 공중합체 수소화물 [D]의 수소화율은, <sup>1</sup>H-NMR이나 GPC에 의한 UV검출기와 RI검출기의 피크 면적의 비교 등에 의해 구할 수 있다.
- [0069] 불포화 결합의 수소화 방법이나 반응 형태 등은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법에 따라 실시하면 되나, 수소화율을 높게 할 수 있어, 중합체 사슬 절단 반응이 적은 수소화 방법이 바람직하다. 이와 같은 수소화 방법으로서, 예를 들어, WO2011/096389호 팜플렛, WO2012/043708호 팜플렛 등에 기재된 방법을 들 수 있다.
- [0070] 수소화 반응 종료 후에는, 수소화 촉매 및/또는 중합 촉매를 반응 용액으로부터 제거한 후, 얻어진 용액으로부터 블록 공중합체 수소화물 [D]를 회수할 수 있다. 회수된 블록 공중합체 수소화물 [D]의 형태는 한정되는 것은 아니지만, 통상은 펠릿 형상으로 하여, 그 이후의 필름의 성형 가공에 제공할 수 있다.
- [0071] 블록 공중합체 수소화물 [D]의 분자량은, THF를 용매로 한 GPC에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)으로, 통상 50,000~150,000, 바람직하게는 55,000~130,000, 보다 바람직하게는 60,000~100,000이다.
- [0072] 또, 블록 공중합체 수소화물 [D]의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 2 이하, 특히 바람직하게는 1.5 이하로 한다. Mw 및 Mw/Mn가 상기 범위가 되도록 하면, 성형된 연신 필름의 위상차 변화에 대한 내열성이나 기계적 강도가 양호하다.
- [0073] 블록 공중합체 [C] 중의 중합체 블록 [A] 및 중합체 블록 [B]를 수소화하여 얻어지는 중합체 블록이, 각각 블록 공중합체 수소화물 「D」의 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 구성한다.
- [0074] 중합체 블록 [B]에서 차지하는 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위 [I] 및 사슬형 공액 디엔 화합물 유래의 반복 단위 [II]의 중량분율의 비(w [I]<sub>B</sub> : w [II]<sub>B</sub>)를 40 : 60~55 : 45로 함으로써, 블록 공중합체 수소화물 [D]의 소프트 세그먼트에서 유래하는 저온측의 유리 전이 온도 [T<sub>g1</sub>]을 0℃ 이상으로 할 수 있다.

- [0075] 또, 블록 공중합체 [C] 중의 전체 중합체 블록 [A] 및 중합체 블록 [B] 의 중량분율의 비(wA : wB)를 45 : 55~65 : 35로 하고, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 중량 평균 분자량(Mw)을 60,000~150,000으로 함으로써, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 하드 세그먼트에서 유래하는 고온측의 유리 전이 온도 [T<sub>g2</sub>] 를 135℃ 이상으로 할 수 있다.
- [0076] (배합제)
- [0077] 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 용융 성형할 때에는, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제 등의 안정제; 활제, 가스제 등의 수지 개질제; 염료나 안료 등의 착색제; 대전 방지제 등의 배합제를 첨가해도 된다. 이들 배합제는 1종 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있고, 그 배합량은 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 임의 선택된다.
- [0078] 2. 연신 필름
- [0079] 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름(이하, 연신 필름 [F] 라고 하는 경우가 있다.)은, 상기 특정 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 용융 압출 성형한 후, 미연신 필름(이하, 미연신 필름 [E] 라고 하는 경우가 있다.)을 길이 방향 및/또는 폭 방향으로 1축연신 혹은 2축연신하거나, 또는, 폭 방향에 대해 소정 각도로 경사 연신하여 얻어지는 것이다.
- [0080] (블록 공중합체 수소화물 [D] 의 미연신 필름 [E] )
- [0081] 미연신 필름 [E] 는, 본 발명의 연신 필름 [F] 의 전구체이다. 미연신 필름 [E] 는, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 펠릿을, 압출기에 의해 용융 압출 성형함으로써 얻을 수 있다. 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 펠릿을, 압출기에 의해 용융 압출 성형하기 전에, 통상 50~110℃의 온도로 2시간 이상, 바람직하게는 60~100℃의 온도로 2시간 이상, 보다 바람직하게는 70~100℃의 온도로 2시간 이상 유지한 것을 사용한다. 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 펠릿을 상기 조건으로 가열 처리함으로써, 펠릿 중의 용존공기량이 저감되고, 이로써 압출 필름의 두께 불균일이나 다이라인의 발생이 억제되어, 그 후의 연신 가공에서 균등한 연신이 가능해진다.
- [0082] 가열 처리의 온도 및 시간이 상기 범위를 하회하는 경우에는, 용존공기의 제거량이 적고, 필름 두께의 불균일이나 다이라인의 발생을 충분히 억제할 수 없게 될 우려가 있다. 한편, 가열 처리의 온도가 상기 범위를 상회하는 경우에는, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 펠릿이 블로킹을 일으키기 쉬워져, 압출 성형에 제공할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0083] 가열 처리에 의해 제거되는 용존공기량은, 통상 100ppm 이상, 바람직하게는 150ppm 이상이다. 펠릿을 가열하여 방출되는 용존공기량은, 가열 처리 전후에서의 펠릿의 중량 감소량으로부터 측정할 수 있다. 가열 처리에 의해 용존공기량을 저감시킨 후, 실온으로 냉각해 두면, 수분을 차단한 분위기하에서도 다시 공기를 흡수하여 원래대로 되돌아가기 때문에, 가열 처리한 펠릿은, 가열 상태를 유지한 채로 용융 압출 공정에 제공하거나, 냉각 후에 다시 공기를 흡수하여 원래대로 되돌아가기 전에 용융 압출 공정에 제공하는 것이 필요하다. 냉각 후에는, 통상 1시간 이내, 바람직하게는 0.5시간 이내에 용융 압출 공정에 제공하는 것이 바람직하다.
- [0084] 미연신 필름 [E] 는, 통상, 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 압출기에 의해 용융시키고, 당해 압출기에 장착된 T 다이로부터 필름 형상으로 압출하고, 압출된 필름을 적어도 1개의 냉각 롤에 밀착시켜 성형해 인취하는 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0085] 용융 압출 성형에서의 성형 조건은, 사용하는 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 조성이나, 분자량 등에 맞추어 임의 선택되나, 압출기의 실린더 온도는, 통상 190~280℃, 보다 바람직하게는 200~260℃의 범위에서 설정된다. 필름 인취기의 냉각 롤의 온도는, 통상 50~200℃, 바람직하게는 70~180℃의 범위에서 설정된다.
- [0086] 용융 압출되는 미연신 필름 [E] 의 두께는, 이후 성형하는 연신 필름 [F] 의 사용 목적 등에 따라 임의 결정할 수 있다. 미연신 필름 [E] 의 두께는, 안정적인 연신 처리에 의한 균질의 연신 필름이 얻어지는 관점에서, 통상 40~200 μm, 바람직하게는 50~150 μm이다.
- [0087] 여기서, 얻어지는 미연신 필름 [E] 는, 후공정의 연신에 의해 원하는 위상차를 부여하는 경우가 있기 때문에, 파장 550nm에 있어서의 면내의 리타데이션을 30nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 20nm 이하로 하는 것이 보다 바람직하며, 10nm 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0088] 미연신 필름 [E] 는, 롤 형상으로 감아 다음의 연신 공정에 제공할 수도 있고, 또, 용융 압출 공정에 연속한 연신 공정에 제공할 수도 있다.

- [0089] (연신 필름 [F] )
- [0090] 본 발명의 연신 필름 [F] 는, 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 용융 압출하여 성형된 상기 미연신 필름 [E] 를, 그 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 하드 세그먼트의 유리 전이 온도  $T_{g2}$ 에 대해, 바람직하게는 ( $T_{g2} - 10^{\circ}\text{C}$ )에서 ( $T_{g2} + 30^{\circ}\text{C}$ )의 온도 범위, 보다 바람직하게는 ( $T_{g2} - 5^{\circ}\text{C}$ )에서 ( $T_{g2} + 20^{\circ}\text{C}$ )의 온도 범위에서, 적어도 한 방향으로 1.05~4배, 바람직하게는 1.2~3.5배, 보다 바람직하게는 1.5~3배의 연신 배율로 연신함으로써 얻어지는 것이다.
- [0091] 연신 방향은 적어도 한 방향이면 되는데, 그 방향은, 수지의 기계적 흐름 방향(이하, 「MD방향」이라고 하는 경우가 있다.), 필름의 폭 방향(이하, 「TD방향」이라고 하는 경우가 있다.), 필름의 폭 방향에 대해 임의의 각도의 경사 방향, 및 이들을 조합한 임의의 두 방향이다.
- [0092] 연신 방법은, 특별히 제한은 없고, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 물측의 주축의 차이를 이용하여 종방향으로 1축연신하는 방법, 텐터-연신기를 사용하여 횡방향으로 1축연신하는 방법 등의 1축연신법; 고정하는 클립의 간격을 벌려서 종방향의 연신과 동시에, 가이드 레일의 확대 각도에 따라 횡방향으로 연신하는 동시2축연신법이나, 물간의 주축의 차이를 이용하여 종방향으로 연신한 후, 그 양단부를 클립 파지하고 텐터-연신기를 사용하여 횡방향으로 연신하는 순차2축연신법 등의 2축연신법; 횡 또는 종방향으로 좌우 상이한 속도의 이송력 혹은 인장력 또는 인취력을 부가할 수 있도록 한 텐터-연신기를 사용하여 필름의 폭 방향에 대해 임의의 각도  $\theta$  방향으로 연속적으로 경사연신하는 방법; 등을 들 수 있다.
- [0093] 보다 구체적으로는, MD방향으로 1축연신하는 경우는, 다음의 (1)~(4)의 공정에 의한다.
- [0094] (1) 압출기에 의해 T다이를 통해 압출된 시트를, 일정 온도로 가열한 가열 롤을 통과시키면서 연신시의 온도로 유지한다.
- [0095] (2) 이어서, 일정 온도로 유지된 시트를, 회전 속도가 비교적 느린 제1롤로부터 회전 속도가 보다 빠른 제2롤의 순서로 통과시킴으로써 연신하여 필름으로 한다. 이 경우, 제1롤의 회전 속도와 제2롤의 회전 속도의 속도비를 제어함으로써 연신 배율을 1.05~4배의 범위로 임의로 조정할 수 있다. 또한, 가열 롤, 제1롤, 및 제2롤 사이에, 적외선 히터 등을 설치해, 시트의 연신 온도를 일정하게 유지하는 것이 바람직하다.
- [0096] (3) 연신된 필름을, 냉각 롤을 통과시킴으로써 냉각한다.
- [0097] (4) 냉각 롤에서 냉각된 연신 필름을 최종적으로 권취롤에 감아서 회수한다. 이 때, 필름끼리의 블로킹을 방지하는 목적으로, 마스킹 필름을 겹쳐 동시에 감아도 되고, 필름의 적어도 일방, 바람직하게는 양방의 끝에 테이프 등을 부착시키면서 감아도 된다.
- [0098] 상기 방법의 공정 (1)에 있어서, 압출된 필름을 가열 롤에 통과시키는 경우에, 그 압출 필름을 가열 롤의 온도 근처까지 냉각하면서, 그대로 가열 롤을 통과시켜도 되는데, 연신 배율을 높게 하는 경우에는, 압출 성형하여 얻어진 필름을, 한 차례 실온까지 냉각하여 롤에 감아 회수한 후에, 연신 장치를 사용하여 롤에서 꺼내면서 가열 롤을 통과시키는 것이 바람직하다.
- [0099] 또, 연신 속도는, 바람직하게는 5~1000mm/초, 보다 바람직하게는 10~750mm/초이다. 연신 속도가 상기 범위에 있으면, 연신 제어가 용이해지고, 얻어지는 필름은, 예를 들어, 위상차 필름으로서 광대역 파장에 사용 가능하게 되어, 면 정밀도나 면내 리타레이션의 편차가 더욱 작아진다.
- [0100] 또, 미연신 필름 [E] 의 성형 공정 및 필름의 연신 공정을 클린 룸 내에서 실시하는 것이 바람직하고, 그 경우, 클린 룸의 클린도는, 클래스 100,000보다 청정인 것이 바람직하고, 클래스 10,000보다 청정인 것이 보다 바람직하다. 필름의 성형 공정 및 필름의 연신 공정을 클린 룸 내에서 실시함으로써, 필름에 이물질이 부착하는 것을 방지할 수 있어, 연신시의 필름의 상처 발생 등을 방지할 수 있다.
- [0101] 본 발명의 연신 필름 [F] 를 위상차 필름이나 제로 위상차 필름으로서 사용하는 경우에는, 미연신 필름 [E] 를 원하는 위상차가 되도록 연신 가공한다. 위상차 필름은, 서로 수직인 방향으로 진동하는 직선 편광이, 필름을 통과했을 때, 이 사이에 소정의 위상차를 부여하는 필름이다.
- [0102] 예를 들어, 본 발명의 연신 필름을  $\lambda / 4$  파장 위상판으로서 사용하는 경우에는, 파장 550nm에 있어서의 리타레이션 값을 바람직하게는 110~150nm가 되도록 연신한다. 또,  $\lambda / 2$  파장 위상판으로서 사용하는 경우에는, 파장 550nm에 있어서의 리타레이션 값을 바람직하게는 250~300nm가 되도록 연신한다.
- [0103] 연신 배율은, 원하는 위상차 값과 위상차 필름의 두께에 따라 임의 선정할 수 있다.

- [0104] 또, 본 발명의 연신 필름 [F] 를 편광판 보호 필름으로서 사용하는 경우에는, 2축연신으로 MD방향 및 TD방향의 연신 배율을 조정하여 위상차가 10nm 이하, 바람직하게는 5nm 이하가 되도록 선정할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 블록 공중합체 수소화물 [D] 는, 종래 알려져 있는 방향족 비닐 화합물에서 유래하는 중합체 블록과, 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔 화합물에서 유래하는 공중합체 블록을 갖는 블록 공중합체 수소화물과 비교하여, 우수한 내열성을 갖는다. 따라서, 액정 디스플레이에 사용하는 위상차 필름, 편광판 보호 필름, 투명 광학 점착 필름(OCA 필름), 도광판, 광확산판 등의 제조 원료로서 유용하다.
- [0106] 또, 투명성, 저복굴절성도 우수하기 때문에, 광학 렌즈, 프리즘, 미러, 광 디스크 기관, 의료용 검사 셀 등의 광학 부품; 투명하여 내용물 시인성이 우수하고 증기 밀균이나  $\gamma$ 선 밀균도 가능한 것으로부터, 주사기, 프리 필드 시린지, 바이알, 앰플, 수액용 백, 점안약 용기, 샘플 용기, 혈액검사용의 샘플링용 시험관, 채혈 시험관, 검체 용기 등의 의료용 용기; 디쉬, 바이오 플레이트, 웰 플레이트, 세포 배양 용기, 바이오리액터 등의 배양 용기; 코일 보빈, 커넥터, 액정 텔레비전·컴팩트 카메라·전동 공구·비디오 카메라·전자 렌지·전기 밥솥·포트·청소기·퍼스널 컴퓨터·복사기·프린터 등의 하우스링, 모터 커버, 모터 팬, 전선 피복재 등의 전기 부품; 벽재, 화장 시트, 인조 대리석재, 난간재, 물탱크, 파이프 등의 건축 내장재; IC·LSI 등의 반도체나 하이브리드 IC·액정 표시 소자·발광 다이오드 등의 전자 부품과 접촉하는 기재, 웨이퍼·액정 기관·이들에 투명 전극층이나 보호층 등을 적층한 것 등의 제조 중간체와 접촉하는 기재, 전자 부품의 제조 공정에서 제조 중간체의 처리에 사용하는 약액이나 초순수 등의 처리액과 접촉하는 기재 등, 구체적으로는, 탱크, 트레이, 캐리어, 케이스, 웨이퍼 쉬퍼, FOUP, FOSB, 캐리어 테이프, 세퍼레이션 필름, 약액 파이프, 튜브, 밸브, 유량계, 필터, 펌프, 샘플링 용기, 보틀, 앰플 등의 전자 부품 처리용 기재; 전자렌지 용기, 젓병, 인스턴트 식품 용기, 보틀, 식기 등의 식품 용기 등의 소재로서도 유용하다.
- [0107] **실시에**
- [0108] 이하에, 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 또한 부 및 % 는 특별히 언급이 없는 한 중량 기준이다.
- [0109] 본 실시예에 있어서의 평가는, 이하의 방법에 의해 실시한다.
- [0110] (1) 중량 평균 분자량(Mw) 및 분자량 분포(Mw/Mn)
- [0111] 블록 공중합체 및 블록 공중합체 수소화물의 분자량은, THF를 용리액으로 하는 GPC에 의한 표준 폴리스티렌 환산치로서 38℃에서 측정했다. 측정 장치로서 토소사제, HLC8020GPC를 사용했다.
- [0112] (2) 수소화율
- [0113] 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 수소화율은, 전구체인 블록 공중합체 [C] 의 방향족 비닐 화합물 유래의 반복 단위에 포함되는 방향환의 탄소-탄소 불포화 결합 및 사슬형 공액 디엔 유래의 반복 단위에 포함되는 탄소-탄소 불포화 결합의 합계에 대해 수소화된 탄소-탄소 결합의 비율이다.
- [0114] 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 수소화율은,  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 또는 GPC 분석에 의해 산출된다. 수소화율 99% 이하의 영역은,  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 측정하여 산출하고, 99%를 초과하는 영역은, GPC분석에 의해, UV검출기와 RI검출기에 의한 피크 면적의 비율로부터 산출했다.
- [0115] (3) 유리 전이 온도(Tg)
- [0116] 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 프레스 성형하여, 길이 50mm, 폭 10mm, 두께 1mm의 시험편을 제작했다. 이 시험편을 사용하고, JIS-K7244-4법에 기초하여, 점탄성 측정 장치(티·에이·인스트루먼트·재팬사제, ARES)를 사용해, -100℃에서 +150℃의 범위에서, 승온 속도 5℃/분으로 점탄성 스펙트럼을 측정했다. 손실 탄젠트  $\tan \delta$  의 저온측의 피크 탑 온도로부터, 소프트 세그먼트에서 유래하는 유리 전이 온도 Tg<sub>1</sub>, 고온측의 피크 탑 온도로부터, 하드 세그먼트에서 유래하는 유리 전이 온도 Tg<sub>2</sub>를 구했다.
- [0117] (4) 연화 온도(이하, 「Ts」 라고 하는 경우가 있다.)
- [0118] 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 프레스 성형하여, 길이 10mm, 폭 10mm, 두께 3mm의 시험편을 제작했다. 써모·메카니컬·애널리저(세이코인스트루먼트사제, TMA/SS6100)에 의해, 침입(針入)모드용 프로브를 사용하여, 하중 5g, 25~160℃의 온도 범위에서 10℃/분의 승온 속도로 측정했다.

- [0119] (5) 필름의 두께
- [0120] 막두께계(메이산사제, RC-1 ROTARY CALIPER)를 사용하여, 필름의 폭 방향에 등간격으로 5개소의 두께를 측정하여, 평균값을 필름의 두께로 했다.
- [0121] (6) 필름의 면내 리타레이션 값(Re)
- [0122] 위상차계(오우지케이소쿠기기사제, KOBRA-21ADH)를 사용하여, 파장 590nm에서, 필름의 폭 방향에 등간격으로 5개소의 리타레이션 값을 측정하여, 평균값을 측정값으로 했다.
- [0123] (7) 연신 필름의 내열성
- [0124] 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름 [F] 를, 5cm 정방형으로 잘라 내어, 면내 위상차 값을 측정한 후, 오븐 중에서, 온도 80℃로 100시간 보존하고, 그 후 다시 필름의 면내 위상차 값을 측정했다. 오븐에 보존하기 전의 면내 위상차 값을 ( $Re^0$ ), 오븐에 보존한 후의 면내 위상차 값을 (Re)로 했을 때, 위상차 유지율(%)을 이하의 식으로 구했다.
- [0125] [수학식 1]
- [0126] 
$$\text{위상차 유지율} = Re / Re^0 \times 100$$
- [0127] 연신 필름의 내열성은, 위상차 유지율이 97% 이상이었던 경우를 ○(내열성 양호), 위상차 유지율이 97% 미만이었던 경우를 ×(내열성 불량)라고 평가했다.
- [0128] [실시에 1]
- [0129] <블록 공중합체 수소화물 [D1]>
- [0130] 교반 장치를 구비하고, 내부가 충분히 질소 치환된 반응기에, 탈수 시클로헥산 270부, n-디부틸에테르 0.59부를 넣고, n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.66부를 더했다.
- [0131] (중합 1단계)
- [0132] 전체 용액을 60℃로 교반하면서, 탈수 스티렌 25.0부를 60분간에 걸쳐 연속적으로 반응기 내에 첨가하여 중합 반응을 진행시키고, 첨가 종료 후 그대로 다시 60℃에서 20분간 전체 용액을 교반했다. 반응액을 가스 크로마토 그래피에 의해 측정했는데, 이 시점에서의 중합 전환율은 99.5%였다.
- [0133] (중합 2단계)
- [0134] 이어서, 반응액에 탈수 스티렌 26.0부와 이소프렌 24.0부의 혼합물을, 150분간에 걸쳐 연속적으로 첨가하고, 첨가 종료 후 그대로 20분간 교반을 계속했다. 이 시점에서의 중합 전환율은 99.5%였다.
- [0135] (중합 3단계)
- [0136] 그 후, 다시, 탈수 스티렌 25.0부를, 60분간에 걸쳐 연속적으로 첨가하고, 첨가 종료 후 그대로 20분간 교반했다. 이 시점에서의 중합 전환율은 거의 100%였다.
- [0137] 여기서 이소프로필알코올 0.5부를 더해 반응을 정지시켰다.
- [0138] 얻어진 블록 공중합체 [C1] 의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 64,600, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.03,  $w_A : w_B = 50 : 50$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 52 : 48$ 이었다.
- [0139] 다음으로, 상기 중합체 용액을 교반 장치를 구비한 내압 반응기로 이송하고, 수소화 촉매로서 규조토 담지형 니켈 촉매(제품명 「E22U」, 니켈 담지량 60%, 닛키촉매화성사제) 7.0부, 및 탈수 시클로헥산 80부를 첨가하여 혼합했다. 반응기 내부를 수소 가스로 치환하고, 용액을 더욱 교반하면서 수소를 공급하여, 온도 190℃, 압력 4.5MPa에서 6시간 수소화 반응을 실시했다.
- [0140] 수소화 반응 후의 블록 공중합체 수소화물 [D1] 의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 68,400, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.04였다.
- [0141] 수소화 반응 종료 후, 반응 용액을 여과해 수소화 촉매를 제거했다. 여과액으로, 페놀계 산화 방지제인 펜타에리스리톨·테트라키스 [3-(3,5-디-t-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] (코요화학연구소사제, 제품명 「

Songnox1010」) 0.1부를 용해한 자일렌 용액 1.0부를 첨가하여 용해시켰다.

- [0142] 이어서, 상기 용액을, 원통형 농축건조기(히타치제작소사제, 제품명 「콘트로」)를 사용하여, 온도 260℃, 압력 0.001MPa 이하에서, 용액으로부터 용매인 시클로헥산, 자일렌 및 그 밖의 휘발 성분을 제거했다. 연속해서 용융 폴리머를, 농축건조기에 연결한 구멍 지름 20 $\mu$ m의 스테인리스제 소결 필터를 구비한 폴리머 필터(후지필터사제)에 의해, 온도 260℃에서 여과한 후, 다이로부터 용융 폴리머를 스트랜드 형상으로 압출, 냉각 후, 펠릿타이저에 의해 블록 공중합체 수소화물 [D1]의 펠릿 95부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D1]의 중량 평균 분자량(Mw)은 67,700, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0143] 블록 공중합체 수소화물 [D1]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 20℃, T<sub>g2</sub>는 140℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 4℃ 낮은 136℃이었다. 결과를 표 1에 기재했다.
- [0144] [비교예 1]
- [0145] <블록 공중합체 수소화물 [D2]>
- [0146] 중합 2단계에서, 스티렌과 이소프렌의 혼합물을 반응 용액에 연속적으로 첨가하는 시간을, 25분으로 단축하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C2]의 중량 평균 분자량(Mw)은 64,800, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, w<sub>A</sub> : w<sub>B</sub>=50 : 50, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =52 : 48이었다.
- [0147] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D2]의 펠릿 94부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D2]의 중량 평균 분자량(Mw)은 67,900, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0148] 블록 공중합체 수소화물 [D2]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 -30℃, T<sub>g2</sub>는 140℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 135℃였다. 결과를 표 1에 기재했다.
- [0149] [비교예 2]
- [0150] <블록 공중합체 수소화물 [D3]>
- [0151] n-부틸 리튬(15% 시클로헥산 용액)을 0.82부로 하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C3]의 중량 평균 분자량(Mw)은 52,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03 w<sub>A</sub> : w<sub>B</sub>=50 : 50, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =52 : 48이었다.
- [0152] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D3]의 펠릿 93부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D3]의 중량 평균 분자량(Mw)은 54,500, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0153] 블록 공중합체 수소화물 [D3]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 18℃, T<sub>g2</sub>는 132℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 127℃이었다. 결과를 표 1에 기재했다.
- [0154] [실시예 2]
- [0155] <블록 공중합체 수소화물 [D4]>
- [0156] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.65부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 25.0부, 스티렌 22.0부와 이소프렌 28.0부의 혼합물 및 스티렌 25.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C4]의 중량 평균 분자량(Mw)은 65,200, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, w<sub>A</sub> : w<sub>B</sub>=50 : 50, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =44 : 56이었다.
- [0157] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D4]의 펠릿 96부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D4]의 중량 평균 분자량(Mw)은 68,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0158] 블록 공중합체 수소화물 [D4]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 7℃, T<sub>g2</sub>는 139℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 4℃ 낮은 135℃였다. 결과를 표 1에 기재했다.

- [0159] [비교예 3]
- [0160] <블록 공중합체 수소화물 [D5] >
- [0161] 중합 2단계에서 스티렌과 이소프렌의 혼합물을 반응 용액에 연속적으로 첨가하는 시간을, 25분으로 단축하는 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C5]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 62,300, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.03,  $w_A : w_B = 50 : 50$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 44 : 56$ 이었다.
- [0162] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D5]의 펠릿 91부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D5]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 68,800, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0163] 블록 공중합체 수소화물 [D5]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은  $-33^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}$ 는  $140^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $135^\circ\text{C}$ 였다. 결과를 표 1에 기재했다.
- [0164] [비교예 4]
- [0165] <블록 공중합체 수소화물 [D6] >
- [0166] 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 25.0부, 스티렌 30.0부와 이소프렌 20.0부의 혼합물 및 스티렌 25.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C6]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 64,900, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.03,  $w_A : w_B = 50 : 50$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 60 : 40$ 이었다.
- [0167] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D6]의 펠릿 95부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D6]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 68,100, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0168] 블록 공중합체 수소화물 [D6]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은 불명료해 관찰되지 않고,  $T_{g2}$ 는  $122^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $117^\circ\text{C}$ 이었다. 결과를 표 1에 기재했다.
- [0169] [비교예 5]
- [0170] <블록 공중합체 수소화물 [D7] >
- [0171] 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 25.0부, 스티렌 30.0부와 이소프렌 20.0부의 혼합물 및 스티렌 25.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하고, 중합 2단계에서 스티렌과 이소프렌의 혼합물을 반응액에 연속적으로 첨가하는 시간을 25분으로 단축하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C7]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 65,100, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.03,  $w_A : w_B = 50 : 50$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 60 : 40$ 이었다.
- [0172] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D7]의 펠릿 93부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D7]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 68,200, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0173] 블록 공중합체 수소화물 [D7]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은  $-25^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}$ 는  $133^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $128^\circ\text{C}$ 이었다. 결과를 표 1에 기재했다.
- [0174] [비교예 6]
- [0175] <블록 공중합체 수소화물 [D8] >
- [0176] 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 25.0부, 스티렌 17.0부와 이소프렌 33.0부의 혼합물 및 스티렌 25.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C8]의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 63,800, 분자량 분포( $M_w/M_n$ )는 1.03,  $w_A : w_B = 50 : 50$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 34 : 66$ 이었다.
- [0177] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후,

농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D8] 의 펠릿 95부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D8] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 66,900, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.

[0178] 블록 공중합체 수소화물 [D8] 의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 -9℃, T<sub>g2</sub>는 139℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 134℃였다. 결과를 표 1에 기재했다.

[0179] [비교예 7]

[0180] <블록 공중합체 수소화물 [D9] >

[0181] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.65부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 25.0부, 이소프렌 50.0부의 혼합물 및 스티렌 25.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C9] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 63,300, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, w<sub>A</sub> : w<sub>B</sub>=50 : 50, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =0 : 100이었다.

[0182] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D9] 의 펠릿 92부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D9] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 66,300, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.

[0183] 블록 공중합체 수소화물 [D9] 의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 -50℃, T<sub>g2</sub>는 140℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 135℃였다. 결과를 표 1에 기재했다.

표 1

블록공중합체 [C]	실시에1	비교예1	비교예2	실시에2	비교예3	비교예4	비교예5	비교예6	비교예7
	[C1]	[C2]	[C3]	[C4]	[C5]	[C6]	[C7]	[C8]	[C9]
단량체의 조성									
중합1단계	25	25	25	25	25	25	25	25	25
중합2단계	26/24	26/24	26/24	22/28	22/28	30/20	30/20	17/33	0/50
중합3단계	25	25	25	25	25	25	25	25	25
중합2에서의 혼합모노머의 첨가시간	120	25	120	120	25	120	25	120	120
w[A]:w[B]	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
w[I <sub>A</sub> ]:w[I <sub>B</sub> ]	52:48	52:48	52:48	44:56	44:56	60:40	60:40	34:66	0:100
블록공중합체 수소화물 [D]	[D1]	[D2]	[D3]	[D4]	[D5]	[D6]	[D7]	[D8]	[D9]
중량평균분자량(Mw)	67,700	67,900	54,500	68,400	68,800	68,100	68,200	66,900	66,300
T <sub>g1</sub>	20	-30	18	7	-33	블록공중합체	-25	-9	-50
T <sub>g2</sub>	140	140	132	139	140	122	133	139	140
T <sub>s</sub>	136	135	127	135	135	117	128	134	135

[0184]

[0185] [실시에 3]

[0186] <블록 공중합체 수소화물 [D10] >

[0187] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 30.0부, 스티렌 21.0부와 이소프렌 19.0부의 혼합물 및 스티렌 30.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C10]의 중량 평균 분자량(Mw)은 68,100, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA:wB=60:40, w[I<sub>A</sub>]:w[I<sub>B</sub>]=53:47이었다.

[0188] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D10]의 펠릿 91부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D10]의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.

[0189] 블록 공중합체 수소화물 [D10]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 21°C, T<sub>g2</sub>는 139°C, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5°C 낮은 134°C였다. 결과를 표 2에 기재했다.

[0190] [비교예 8]

- [0191] <블록 공중합체 수소화물 [D11] >
- [0192] 중합 2단계에서, 스티렌과 이소프렌의 혼합물을 반응 용액에 연속적으로 첨가하는 시간을, 25분으로 단축하는 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C11]의 중량 평균 분자량(Mw)은 68,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03,  $w_A : w_B = 60 : 40$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 53 : 47$ 이었다.
- [0193] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D11]의 펠릿 90부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D11]의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,700, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0194] 블록 공중합체 수소화물 [D11]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은  $-28^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}$ 는  $140^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $135^\circ\text{C}$ 였다. 결과를 표 2에 기재했다.
- [0195] [비교예 9]
- [0196] <블록 공중합체 수소화물 [D12] >
- [0197] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액)을 0.85부로 하는 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C12]의 중량 평균 분자량(Mw)은 52,300, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03,  $w_A : w_B = 50 : 50$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 53 : 47$ 이었다.
- [0198] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D12]의 펠릿 91부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D12]의 중량 평균 분자량(Mw)은 54,900, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0199] 블록 공중합체 수소화물 [D12]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은  $19^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}$ 는  $137^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $132^\circ\text{C}$ 였다. 결과를 표 2에 기재했다.
- [0200] [실시예 4]
- [0201] <블록 공중합체 수소화물 [D13] >
- [0202] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 30.0부, 스티렌 17.0부와 이소프렌 23.0부의 혼합물 및 스티렌 30.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C13]의 중량 평균 분자량(Mw)은 67,700, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03,  $w_A : w_B = 60 : 40$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 43 : 57$ 이었다.
- [0203] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D13]의 펠릿 92부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D13]의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,100, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0204] 블록 공중합체 수소화물 [D13]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은  $4^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}$ 는  $140^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $135^\circ\text{C}$ 였다. 결과를 표 2에 기재했다.
- [0205] [비교예 10]
- [0206] <블록 공중합체 수소화물 [D14] >
- [0207] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 30.0부, 스티렌 14.0부와 이소프렌 26.0부의 혼합물 및 스티렌 30.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C14]의 중량 평균 분자량(Mw)은 67,500, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03,  $w_A : w_B = 60 : 40$ ,  $w[I_B] : w[II_B] = 35 : 65$ 였다.
- [0208] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D14]의 펠릿 94부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D14]의 중량 평균 분자량(Mw)은 70,800, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0209] 블록 공중합체 수소화물 [D14]의 성형체는, 무색 투명하고,  $T_{g1}$ 은  $-7^\circ\text{C}$ ,  $T_{g2}$ 는  $139^\circ\text{C}$ ,  $T_s$ 는  $T_{g2}$ 보다  $5^\circ\text{C}$  낮은  $134^\circ\text{C}$ 였다. 결과를 표 2에 기재했다.

- [0210] [비교예 11]
- [0211] <블록 공중합체 수소화물 [D15] >
- [0212] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 30.0부, 이소프렌 40.0부 및 스티렌 30.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C15]의 중량 평균 분자량(Mw)은 66,200, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA : wB=60 : 40, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =0 : 100이었다.
- [0213] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D15]의 펠릿 97부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D15]의 중량 평균 분자량(Mw)은 69,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0214] 블록 공중합체 수소화물 [D15]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 -50℃, T<sub>g2</sub>는 140℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 135℃였다. 결과를 표 2에 기재했다.
- [0215] [비교예 12]
- [0216] <블록 공중합체 수소화물 [D16] >
- [0217] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 30.0부, 스티렌 24.0부와 이소프렌 16.0부의 혼합물 및 스티렌 30.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C16]의 중량 평균 분자량(Mw)은 68,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA : wB=60 : 40, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =60 : 40이었다.
- [0218] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D16]의 펠릿 91부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D16]의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,700, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0219] 블록 공중합체 수소화물 [D16]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 불명료해 관찰되지 않고, T<sub>g2</sub>는 124℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 119℃로, 둘 다 낮은 값이었다. 결과를 표 2에 기재했다.
- [0220] [비교예 13]
- [0221] <블록 공중합체 수소화물 [D17] >
- [0222] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 40.0부, 스티렌 3.0부와 이소프렌 15.0부의 혼합물 및 스티렌 42.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C17]의 중량 평균 분자량(Mw)은 68,500, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA : wB=82 : 18, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =17 : 83이었다.
- [0223] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D17]의 펠릿 95부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D17]의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,800, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0224] 블록 공중합체 수소화물 [D17]의 성형체는, 무색 투명하고, T<sub>g1</sub>은 -31℃, T<sub>g2</sub>는 133℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 5℃ 낮은 128℃이었다. 결과를 표 2에 기재했다.
- [0225] [비교예 14]
- [0226] <블록 공중합체 수소화물 [D18] >
- [0227] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 35.0부, 스티렌 15.0부와 이소프렌 15.0부의 혼합물 및 스티렌 35.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C18]의 중량 평균 분자량(Mw)은 68,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA : wB=70 : 30, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =40 : 60이었다.
- [0228] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D18]의 펠릿 91부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소

화물 [D18] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 71,800, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.

[0229] 블록 공중합체 수소화물 [D18] 의 성형체는, 무색 투명하고, Tg<sub>1</sub>은 불명료해 관찰되지 않고, Tg<sub>2</sub>는 120℃, Ts는 Tg<sub>2</sub>보다 4℃ 낮은 116℃로, 둘 다 낮은 값이었다. 결과를 표 2에 기재했다.

[0230] [비교예 15]

[0231] <블록 공중합체 수소화물 [D19] >

[0232] n-부틸리튬(15% 시클로헥산 용액) 0.63부로 변경하고, 스티렌과 이소프렌을 3회로 나누어 스티렌 20.0부, 스티렌 30.0부와 이소프렌 30.0부의 혼합물 및 스티렌 20.0부를 이 순서로 반응계에 첨가하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C19] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 67,100, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA : wB=40 : 60, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =50 : 50이었다.

[0233] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D19] 의 펠릿 91부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D19] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 70,400, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.06, 수소화율은 거의 100%였다.

[0234] 블록 공중합체 수소화물 [D19] 의 성형체는, 무색 투명하고, Tg<sub>1</sub>은 불명료해 관찰되지 않고, Tg<sub>2</sub>는 115℃, Ts는 Tg<sub>2</sub>보다 5℃ 낮은 110℃로, 둘 다 낮은 값이었다. 결과를 표 2에 기재했다.

표 2

블록공중합체 [C]	실시예3	비교예8	비교예9	실시예4	비교예10	비교예11	비교예12	비교예13	비교예14	비교예15
	[C10]	[C11]	[C12]	[C13]	[C14]	[C15]	[C16]	[C17]	[C18]	[C19]
단량체의 조성										
중합1단계 스티렌	30	30	30	30	30	30	30	40	35	20
중합2단계 스티렌/이소프렌	21/19	21/19	17/23	14/26	0/40	24/16	3/15	3/15	15/15	30/30
중합3단계 스티렌	30	30	30	30	30	30	30	42	35	20
중합2에서의 혼합모노머의 첨가시간	120									
w[A]:w[B]	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	82:18	70:30	40:60
w[ <sub>I</sub> ]:w[ <sub>II</sub> ]	53:47	53:47	53:47	43:57	35:65	0:100	60:40	17:83	50:50	50:50
블록공중합체수소화물[D]	[D10]	[D11]	[D12]	[D13]	[D14]	[D15]	[D16]	[D17]	[D18]	[D19]
중량평균분자량(Mw)	-	71,400	54,900	71,100	70,800	68,400	71,700	71,800	71,800	70,400
Tg <sub>1</sub>	℃	21	-28	19	4	-7	-50	-31	120	115
Tg <sub>2</sub>	℃	139	140	137	140	139	124	133	120	115
Ts	℃	134	135	132	135	134	119	128	116	110

[0235]

- [0236] [비교예 16]
- [0237] <블록 공중합체 수소화물 [D20] >
- [0238] 스티렌과 이소프렌을 5회로 나누어 스티렌 26.0부, 이소프렌 12.0부, 스티렌 25.0부, 이소프렌 12.0부 및 스티렌 25.0부를 이 순서로, 각 스티렌은 60분간에 걸쳐 연속적으로 반응액 중에 첨가하고, 각 이소프렌은 30분간에 걸쳐 연속적으로 반응액 중에 첨가하여, 각각 첨가 종료 후에는 그대로 20분간 교반을 계속하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합 및 반응 정지를 실시했다. 얻어진 블록 공중합체 [C20] 는 펜타 블록 폴리머이며, 중량 평균 분자량(Mw)은 62,700, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.03, wA : wB=76 : 24, w[I<sub>B</sub>] : w[II<sub>B</sub>] =0 : 100이었다.
- [0239] 다음으로, 상기 중합체 용액을, 실시예 1과 동일하게 하여 수소화 반응을 실시하고, 산화 방지제를 첨가한 후, 농축 건조하여 블록 공중합체 수소화물 [D20] 의 펠릿 94부를 얻었다. 얻어진 펠릿 형상의 블록 공중합체 수소화물 [D20] 의 중량 평균 분자량(Mw)은 65,700, 분자량 분포(Mw/Mn)는 1.05, 수소화율은 거의 100%였다.
- [0240] 블록 공중합체 수소화물 [D20] 의 성형체는, T<sub>g1</sub>은 불명료해 관찰되지 않고, T<sub>g2</sub>는 116℃, T<sub>s</sub>는 T<sub>g2</sub>보다 4℃ 낮은 112℃로, 둘 다 낮은 값이었다.
- [0241] [실시예 5]
- [0242] <연신 필름 [F1] >
- [0243] 실시예 1에서 얻은 블록 공중합체 수소화물 [D1] 의 펠릿을, 공기를 유통시킨 열풍 건조기를 사용하여 70℃에서, 4시간 가열 처리를 실시했다. 가열 처리에 의해 용존공기를 제거한 블록 공중합체 수소화물 [D1] 의 펠릿을, 37mmφ의 스크루를 구비한 2축혼련기를 갖는 T다이식 필름 용융 압출 성형기(T다이 폭 300mm), 캐스트 롤 및 필름 인취 장치를 구비한 압출 필름 성형기를 사용하여, 용융 수지 온도 220℃, T다이 온도 220℃, 캐스트 롤 온도 80℃의 성형 조건에서 압출 성형하고, 연신은 하지 않고 냉각하여, 변성 블록 공중합체 수소화물 [D1] 로 이루어지는 미연신 필름 [E1] (두께 100μm, 폭 230mm)을 성형했다. 미연신 필름 [E1] 은, PET 필름(두께 25μm)을 겹쳐서 롤에 감았다. 얻어진 미연신 필름 [E1] 의 면내 위상차 (Re)는 9nm였다.
- [0244] 감아서 회수한 미연신 필름 [E1] 을, 클린룸 내에 설치된 종1축연신기(롤간의 주축의 차이를 이용하여 1축연신한다)에 공급하고, 가열 롤에서 150℃(T<sub>g2</sub>+10℃)로 가열한 후, 회전 속도가 상이한 제1롤, 제2롤의 순서로 통과시키면서, 필름을 압출 방향으로 2.0배의 연신 배율로, 연신 속도(인장 속도) 40mm/초로 1축연신해, 연신 필름 [F1] 를 얻었다. 연신된 필름은, 냉각 롤에서 35℃까지 냉각한 후, 감아서 회수했다. 얻어진 연신 필름 [F1] 의 두께는 61μm였다. 얻어진 연신 필름 [F1] 의 면내 위상차 (Re<sup>0</sup>)는 182nm였다.
- [0245] 연신 필름 [F1] 를, 온도 80℃에서 100시간 보존하고, 내열성을 평가한 결과, 보존 후의 면내 위상차 (Re) 값은 178nm이고, 위상차 유지율은 98% 이며, 연신 필름의 내열성 평가는 (내열성 양호)였다. 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0246] [실시예 6]
- [0247] <연신 필름 [F4] >
- [0248] 실시예 2에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D4] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D4] 로 이루어지는 미연신 필름 [E4] (두께 100μm, 폭 230mm)를 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E4] 의 면내 위상차 (Re)는 9nm였다.
- [0249] 미연신 필름 [E4] 를 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F4] 를 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0250] [실시예 7]
- [0251] <연신 필름 [F10] >
- [0252] 실시예 3에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D10] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D10] 으로 이루어지는 미연신 필름 [E10] (두께 100μm, 폭 230mm)을 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E10] 의 면내 위상차 (Re)는 6nm였다.

- [0253] 미연신 필름 [E10] 을 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F10] 를 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0254] [실시예 8]
- [0255] <연신 필름 [F13] >
- [0256] 실시예 4에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D13] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D13] 으로 이루어지는 미연신 필름 [E13] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)을 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E13] 의 면내 위상차 (Re)는 9nm였다.
- [0257] 미연신 필름 [E13] 을 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F13] 을 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0258] [비교예 16]
- [0259] <연신 필름 [F2] >
- [0260] 비교예 1에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D2] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D2] 로 이루어지는 미연신 필름 [E2] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)를 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E2] 의 면내 위상차 (Re)는 8nm였다.
- [0261] 미연신 필름 [E2] 를 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F2] 를 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0262] [비교예 17]
- [0263] <연신 필름 [F3] >
- [0264] 비교예 2에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D3] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D3] 으로 이루어지는 미연신 필름 [E3] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)을 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E3] 의 면내 위상차 (Re)는 8nm였다.
- [0265] 미연신 필름 [E3] 을 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F3] 을 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0266] [비교예 18]
- [0267] <연신 필름 [F6] >
- [0268] 비교예 4에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D6] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D6] 으로 이루어지는 미연신 필름 [E6] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)을 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E6] 의 면내 위상차 (Re)는 6nm였다.
- [0269] 미연신 필름 [E6] 을 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F6] 을 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0270] [비교예 19]
- [0271] <연신 필름 [F7] >
- [0272] 비교예 5에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D7] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D7] 로 이루어지는 미연신 필름 [E7] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)을 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E7] 의 면내 위상차 (Re)는 7nm였다.
- [0273] 미연신 필름 [E7] 을 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F7] 을 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.
- [0274] [비교예 20]
- [0275] <연신 필름 [F8] >
- [0276] 비교예 6에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D8] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D8] 로 이루어지는 미연신 필름 [E8] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)을 성형했다. 얻어

진 미연신 필름 [E8] 의 면내 위상차 (Re)는 9nm였다.

[0277] 미연신 필름 [E8] 을 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F8] 을 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.

[0278] [비교예 21]

[0279] <연신 필름 [F9] >

[0280] 비교예 7에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D9] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D9] 로 이루어지는 미연신 필름 [E9] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)를 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E9] 의 면내 위상차 (Re)는 10nm였다.

[0281] 미연신 필름 [E9] 를 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름 [F9] 를 제작해, 내열성의 평가를 실시했다. 연신 조건 및 평가의 결과를 표 3에 나타냈다.

표 3

블록 공중합체 수소화물 [D]	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	비교예16	비교예17	비교예18	비교예19	비교예20	비교예21
	[D1]	[D4]	[D10]	[D13]	[D2]	[D3]	[D6]	[D7]	[D8]	[D9]
w[A]:w[B]	50:50	50:50	60:40	60:40	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
w[ $I_a$ ]:w[ $I_b$ ]	52:48	44:56	53:47	43:57	52:48	52:48	60:40	60:40	34:66	0:100
중량평균분자량(Mw)	65,700	68,400	71,400	71,100	67,900	54,500	68,100	68,200	66,900	66,300
T $g_1$	20	7	21	4	-30	18	블랑크	-25	-9	-50
T $g_2$	140	139	139	140	140	132	122	133	139	140
연신필름 [F]	[F1]	[F4]	[F10]	[F13]	[F2]	[F3]	[F6]	[F7]	[F8]	[F9]
연신온도(°C)	150	150	150	150	150	142	132	143	150	150
연신온도-T $g_2$	10	11	11	10	10	10	10	10	11	10
연신배율	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
연신필름 [F] 두께	61	64	63	66	65	66	68	62	58	57
연신필름 [F]의 위상차(Re)	182	222	148	188	197	185	169	154	237	353
80°C,100h보존후위상차(Re)	178	216	145	183	178	133	111	126	180	155
위상차유지율	98	97	98	97	90	72	66	82	76	44
내열성 평가	O	O	O	O	x	x	x	x	x	x

[0282]

[0283] [비교예 22]

[0284] <연신 필름 [F12] >

[0285] 비교예 9에서 얻어진 블록 공중합체 수소화물 [D12] 의 펠릿을 사용하는 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여, 블록 공중합체 수소화물 [D12] 로 이루어지는 미연신 필름 [E12] (두께 100 $\mu$ m, 폭 230mm)를 성형했다. 얻어진 미연신 필름 [E12] 의 면내 위상차 (Re)는 7nm였다.

- [0286] 미연신 필름 [E12] 를 사용하고, 실시예 5와 동일한 장치를 사용하여 연신 필름을 제작하려고 했지만, 미연신 필름 [E12] 는 기계적 강도가 약해, 연신시에 필름이 끊어져 양호한 연신 필름을 얻을 수 없었다.
- [0287] 실시예 및 비교예의 결과로부터 이하를 알 수 있다.
- [0288] 블록 공중합체 [C] 중의 wA와 wB의 비(wA : wB)가 45 : 55~65 : 35이고, 또한, 중합체 블록 [B] 중의 w [I<sub>B</sub>] 와 w [II<sub>B</sub>] 의 비(w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>])가 40 : 60~55 : 45인 경우에, 저온측의 유리 전이 온도 [T<sub>g1</sub>] 이 0℃ 이상인 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 얻는 것이 가능하게 된다(실시예 1~4).
- [0289] 그러나, 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55~65 : 35이고, 또한, w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>] 가 40 : 60~55 : 45이더라도, 방향족 비닐 화합물 및 사슬형 공액 디엔 화합물의 혼합물을 공중합하여 중합체 블록 [B] 를 형성하는 단계에서, 중합 반응 용액 중에 모노머 혼합물을 너무 빠르게 공급하면, T<sub>g1</sub>이 0℃을 하회하는 블록 공중합체 수소화물 [D] 가 생성된다(비교예 2, 3, 8).
- [0290] 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55~65 : 35이고, w [IB] : w [IIB] 가 40 : 60~55 : 45이며, 또한, 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 중량 평균 분자량(Mw)이 60,000 이상인 경우에, 고온측의 유리 전이 온도 [T<sub>g2</sub>] 가 135℃ 이상인 블록 공중합체 수소화물 [D] 를 얻는 것이 가능하게 된다(실시예 1~4).
- [0291] 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55~65 : 35이며, w [IB] : w [IIB] 가 40 : 60~55 : 45이더라도, Mw가 60,000을 하회하는 경우는, T<sub>g2</sub>가 135℃를 하회하거나(비교예 2), T<sub>g2</sub>가 135℃를 초과하여도 기계적 강도가 낮아 필름의 연신을 할 수 없는(비교예 22) 경우가 있다.
- [0292] 중합체 블록 [B] 중의 w [I<sub>B</sub>] 와 w [II<sub>B</sub>] 의 비(w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>])가 40 : 60~55 : 45이더라도, 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55보다 적은 wA의 경우(비교예 15), 혹은, wA : wB가 65 : 35보다 많은 wA의 경우(비교예 14), T<sub>g1</sub>이 불명료하게 되어 T<sub>g2</sub>가 135℃에 도달하지 않게 된다.
- [0293] 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55~65 : 35이더라도, w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>] 가 40 : 60보다 적은 w [I<sub>B</sub>] 의 경우, T<sub>g1</sub>이 0℃에 도달하지 않게 된다(비교예 6, 7).
- [0294] 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55~65 : 35이더라도, w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>] 가 55 : 45보다 많은 w [I<sub>B</sub>] 의 경우, T<sub>g1</sub>이 불명료하게 되어 T<sub>g2</sub>가 135℃에 도달하지 않게 된다(비교예 4, 12). 블록 공중합체 [C] 중의 wA : wB가 45 : 55~65 : 35이더라도, w [I<sub>B</sub>] : w [II<sub>B</sub>] 가 55 : 45보다 많은 w [I<sub>B</sub>] 이고, 또한, 중합체 블록 [B] 를 형성하는 단계에서, 중합 반응 용액 중에 모노머 혼합물을 너무 빠르게 공급하면, T<sub>g1</sub>이 0℃을 하회하여, T<sub>g2</sub>도 135℃에 도달하지 않게 된다(비교예 5).
- [0295] T<sub>g1</sub>이 0℃ 이상이고, 또한, T<sub>g2</sub>가 135℃ 이상인 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름은, 80℃에서 100시간 보존한 후에도 위상차 값의 유지율이 높고, 내열성이 양호하다(실시예 5~8).
- [0296] T<sub>g2</sub>가 135℃ 이상이더라도, T<sub>g1</sub>이 0℃을 하회하는 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름은, 80℃에서 100시간 보존한 후의 위상차 값의 유지율이 낮고, 내열성이 불량이다(비교예 16, 20, 21).
- [0297] T<sub>g1</sub>이 0℃ 이상이더라도, T<sub>g2</sub>가 135℃를 하회하는 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름은, 80℃에서 100시간 보존한 후의 위상차 값의 유지율이 낮고, 내열성이 불량이다(비교예 17).
- [0298] T<sub>g1</sub>이 불명료하고, T<sub>g2</sub>가 135℃를 하회하는 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름, 혹은, T<sub>g1</sub>이 0℃을 하회하고, T<sub>g2</sub>도 135℃를 하회하는 블록 공중합체 수소화물 [D] 로 이루어지는 연신 필름은, 80℃에서 100시간 보존한 후의 위상차 값의 유지율이 낮고, 내열성이 불량이다(비교예 18, 19).
- [0299] 블록 공중합체 수소화물 [D] 의 중량 평균 분자량(Mw)이 60,000에 못 미치는 경우, 필름의 강도가 낮아 연신시에 필름이 끊어지기 쉬우며, 연신할 수 없는 경우가 있다(비교예 22).

**산업상 이용가능성**

- [0300] 본 발명의 특정 블록 공중합체 수소화물 [D] 는, 내열성이 개선된 신규 블록 공중합체 수소화물이며, 그로부터

이루어지는 위상차 변화에 대한 내열성이 개선된 연신 필름은, 액정 디스플레이에 사용하는 편광 필름이나 위상차 필름 등의 광학 필름으로서 유용하다.