

(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
2021年4月8日(08.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/065623 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/035805
- (22) 国際出願日: 2020年9月23日(23.09.2020)
- (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 2019-180127 2019年9月30日(30.09.2019) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 大祐 (KATO, Daisuke); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND FILM

(54) 発明の名称: 水添ブロック共重合体組成物、その製造方法およびフィルム

(57) Abstract: Provided is a hydrogenated block copolymer composition that contains a hydrogenated block copolymer A represented by general formula (A) and a hydrogenated block copolymer B represented by general formula (B), wherein the weight ratio (A/B) of the hydrogenated block copolymer A and the hydrogenated block copolymer B is 10/90-80/20, and the hydrogenation rate of olefins in the polymer components forming the hydrogenated block copolymer composition is 10-100%. (A): Ar1^a-HD^a-Ar2^a, (B): Ar1^b-HD^b-Ar2^b (in general formula (A) and general formula (B), Ar1^a, Ar1^b, Ar2^a, and Ar2^b each represent an aromatic vinyl polymer block, HD^a and HD^b each represent a hydrogenated polymer block of a conjugated diene polymer, and the ratio (Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)) of the weight average molecular weight (Mw(Ar2^a)) of Ar2^a with respect to the weight average molecular weight (Mw(Ar1^a)) of Ar1^a is 2.6-66).

(57) 要約: 下記一般式(A)で表される水添ブロック共重合体Aと、下記一般式(B)で表される水添ブロック共重合体Bとを含有してなる水添ブロック共重合体組成物であって、前記水添ブロック共重合体Aと前記水添ブロック共重合体Bとの重量比(A/B)が10/90~80/20であり、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率が10~100%である水添ブロック共重合体組成物を提供する。Ar1^a-HD^a-Ar2^a (A) Ar1^b-HD^b-Ar2^b (B) (上記一般式(A)および一般式(B)において、Ar1^a、Ar1^b、Ar2^a、およびAr2^bは、芳香族ビニル重合体ブロックであり、HD^aおよびHD^bは、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、Ar1^aの重量平均分子量(Mw(Ar1^a))に対する、Ar2^aの重量平均分子量(Mw(Ar2^a))の比(Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a))が2.6~66である。)

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

水添ブロック共重合体組成物、その製造方法およびフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、弾性率が高く、永久伸びが小さく、かつ、熱安定性に優れた水添ブロック共重合体組成物、およびその製造方法、ならびにこのような水添ブロック共重合体組成物を用いて得られるフィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、熱可塑性エラストマーの一種である芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体は、特に弾性に富み、柔軟であることから、紙おむつや生理用品などの衛生用品に用いられる伸縮性フィルムの材料などとして利用されている。

[0003] このような伸縮性フィルムにおいては、長時間の使用においても安定に使用できるという観点より、高い弾性率と小さい永久伸びとを併せ持つことが要求される。また、このような伸縮性フィルムにおいては、用途によっては、熱安定性に優れることも求められている。

[0004] たとえば、特許文献1には、ポリプロピレン系樹脂（a）と水添ブロック共重合体（b）とを含有する樹脂組成物であって、前記水添ブロック共重合体（b）が、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（A）と、イソプレンに由来する構造単位、ブタジエンに由来する構造単位、またはイソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（B）とを含むブロック共重合体の水素添加物であり、かつ、該水添ブロック共重合体（b）のガラス転移温度が $-50\sim-35^{\circ}\text{C}$ である樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2017／159800号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] この特許文献1の技術によれば、ブロック共重合体を水素添加して得られる水添ブロック共重合体を使用することで、熱安定性に優れたフィルムを提供することができるものの、特許文献1の技術により得られるフィルムは、水素添加により、永久伸びが大きくなってしまいう課題があった。

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、弾性率が高く、永久伸びが小さく、かつ、熱安定性に優れた水添ブロック共重合体組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、このような水添ブロック共重合体組成物の製造方法、および、このような水添ブロック共重合体組成物を用いて得られるフィルムを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成すべく検討を行ったところ、特定の構造を有する2種の水添ブロック共重合体を含有する水添ブロック共重合体組成物において、特定の構造を有する2種の水添ブロック共重合体の重量比を特定の範囲とし、かつ、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率を特定の範囲に制御することにより、弾性率が高く、永久伸びが小さく、かつ、熱安定性に優れたものとすることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、下記一般式(A)で表される水添ブロック共重合体Aと、下記一般式(B)で表される水添ブロック共重合体Bとを含有してなる水添ブロック共重合体組成物であって、

前記水添ブロック共重合体Aと前記水添ブロック共重合体Bとの重量比(A/B)が10/90～80/20であり、

水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率が10～100%である水添ブロック共重合体組成物が提供される。





(上記一般式 (A) および一般式 (B) において、 $A r 1^a$ 、 $A r 2^a$ 、 $A r 1^b$ 、および $A r 2^b$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 $H D^a$ および $H D^b$ は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $A r 1^a$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 1^a)$) に対する、 $A r 2^a$ の重量平均分子量 ($M_w (A r 2^a)$) の比 ($M_w (A r 2^a) / M_w (A r 1^a)$) が 2.6 ~ 6.6 である。)

[0009] 本発明の水添ブロック共重合体組成物において、上記一般式 (A) および一般式 (B) における、 $H D^a$ および $H D^b$ が、ビニル結合含有量が 1 ~ 80 モル%である共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであることが好ましい。

本発明の水添ブロック共重合体組成物において、水添ブロック共重合体組成物の重合体成分の全繰返し単位中における、芳香族ビニル単量体単位が占める割合が 20 ~ 70 重量%であることが好ましい。

本発明の水添ブロック共重合体組成物において、上記一般式 (A) および一般式 (B) における、 $A r 1^a$ 、 $A r 1^b$ 、および $A r 2^b$ の重量平均分子量が、それぞれ、2,000 ~ 40,000 の範囲であり、 $H D^a$ および $H D^b$ の重量平均分子量が、それぞれ、15,000 ~ 300,000 の範囲であることが好ましい。

[0010] また、本発明によれば、上記いずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物を製造する方法であって、下記の (1) ~ (7) の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法が提供される。

(1) : 溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

(2) : 上記 (1) の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(3) : 上記(2)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(4) : 上記(3)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して1モル当量未満となる量で重合停止剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端の一部を失活させて、ブロック共重合体B'を含有する溶液を得る工程

(5) : 上記(4)の工程で得られるブロック共重合体B'を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体B'およびブロック共重合体A'を含有する溶液を得る工程

(6) : 上記(5)の工程で得られるブロック共重合体B'およびブロック共重合体A'を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液を得る工程

(7) : 上記(6)の工程で得られる水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[0011] あるいは、本発明によれば、上記いずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物を製造する方法であって、下記の(1a)～(6a)の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法が提供される。

(1a) : 溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

(2a) : 上記(1a)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を

重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(3 a) : 上記(2 a)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が1モル当量未満となる量で、2官能のカップリング剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の一部をカップリングさせて、ブロック共重合体B'を含有する溶液を得る工程

(4 a) : 上記(3 a)の工程で得られるブロック共重合体B'を含有する溶液に、芳香族ビニル単量を添加して、該芳香族ビニル単量を重合させることにより、ブロック共重合体B'およびブロック共重合体A'を含有する溶液を得る工程

(5 a) : 上記(4 a)の工程で得られるブロック共重合体B'およびブロック共重合体A'を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液を得る工程

(6 a) : 上記(5 a)の工程で得られる水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[0012] さらに、本発明によれば、上記いずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物を成形してなるフィルムが提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、弾性率が高く、永久伸びが小さく、かつ、熱安定性に優れた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、本発明によれば、このような水添ブロック共重合体組成物の製造方法、および、このような水添ブロック共重合体組成物を用いて得られるフィルムを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] <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、下記一般式（A）で表される水添ブロック共重合体Aと、下記一般式（B）で表される水添ブロック共重合体Bとを含有してなり、

前記水添ブロック共重合体Aと前記水添ブロック共重合体Bとの重量比（A／B）が10／90～80／20であり、

水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率が10～100％であるものである。



[0015] 上記一般式（A）において、 $Ar1^a$ 、 $Ar2^a$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 $Ar1^a$ の重量平均分子量（ $Mw(Ar1^a)$ ）に対する、 $Ar2^a$ の重量平均分子量（ $Mw(Ar2^a)$ ）の比（ $Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$ ）が2.6～66である。また、 HD^a は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックである。

[0016] また、上記一般式（B）において、 $Ar1^b$ 、 $Ar2^b$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 HD^b は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックである。

[0017] 水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体Bの芳香族ビニル重合体ブロック $Ar1^a$ 、 $Ar2^a$ 、 $Ar1^b$ 、 $Ar2^b$ は、芳香族ビニル単量体単位により構成される重合体ブロックである。

[0018] 芳香族ビニル単量体単位を構成するために用いられる芳香族ビニル単量体としては、芳香族ビニル化合物であれば、特に限定されない。芳香族ビニル化合物としては、たとえば、スチレン； α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-エチルスチレン、3-エチルスチレン、4-エチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン等のアルキル基で置換されたスチレン類；2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン

、2-メチル-4,6-ジクロロスチレン、2,4-ジブロモスチレン等のハロゲン原子で置換されたスチレン類；ビニルナフタレン；などが挙げられる。これらのなかでも、スチレンを用いることが好ましい。これらの芳香族ビニル単量体は、各芳香族ビニル重合体ブロックにおいて、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、各芳香族ビニル重合体ブロックにおいて、同じ芳香族ビニル単量体を用いてもよいし、相異なる芳香族ビニル単量体を用いてもよい。

[0019] また、水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体Bを構成する、芳香族ビニル重合体ブロックA_{r1a}、A_{r2a}、A_{r1b}、A_{r2b}は、それぞれ、芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位を構成する単量体としては、1,3-ブタジエン、イソプレン（2-メチル-1,3-ブタジエン）などの共役ジエン単量体； α , β -不飽和ニトリル単量体；不飽和カルボン酸または酸無水物単量体；不飽和カルボン酸エステル単量体；非共役ジエン単量体；などが挙げられる。

[0020] 各芳香族ビニル重合体ブロックにおける芳香族ビニル単量体単位以外の単量体単位の含有量は、芳香族ビニル重合体ブロック全体に対して、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、実質的に0重量%であることが特に好ましい。

[0021] 水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体Bを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックH_{Da}、H_{Db}は、共役ジエン単量体単位により構成される重合体ブロックであって、かつ、重合体ブロックを構成する共役ジエン単量体単位のうち、少なくとも一部が水素化されてなるものである。

[0022] 共役ジエン単量体単位を構成するために用いられる共役ジエン単量体としては、共役ジエン化合物であれば特に限定されない。共役ジエン化合物としては、たとえば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエ

ン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも、1, 3-ブタジエンおよび／またはイソプレンを用いることが好ましく、イソプレンを用いることが特に好ましい。共役ジエン重合体の水添重合体ブロックをイソプレン単位で構成することにより、柔軟性に優れ、より小さい永久伸びを有する水添ブロック共重合体組成物を得ることができる。これらの共役ジエン単量体は、各水添重合体ブロックにおいて、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、各水添重合体ブロックにおいて、同じ共役ジエン単量体を用いてもよいし、相異なる共役ジエン単量体を用いることもできる。

[0023] 水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体Bを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a 、 HD^b は、それぞれ、共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。共役ジエン単量体単位以外の単量体単位を構成する単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体； α 、 β -不飽和ニトリル単量体；不飽和カルボン酸または酸無水物単量体；不飽和カルボン酸エステル単量体；非共役ジエン単量体；などが挙げられる。

[0024] 各水添重合体ブロックにおける共役ジエン単量体単位以外の単量体単位の含有量は、共役ジエン重合体ブロック全体に対し、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、実質的に0重量%であることが特に好ましい。

[0025] 水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体Aは、 $Ar1^a$ の重量平均分子量($Mw(Ar1^a)$)に対する、 $Ar2^a$ の重量平均分子量($Mw(Ar2^a)$)の比($Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$)が2.6～6.6の範囲にあるものであり、そのため、比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック $Ar1^a$ 、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a 、および比較的大きい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック $Ar2^a$ が、この順で連なって構成される非対称な芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の水素化物である。

- [0026] 水添ブロック共重合体Aにおいて、 $M_w(Ar2^a) / M_w(Ar1^a)$ は、2.6～66の範囲であり、好ましくは4～40の範囲、より好ましくは4.5～35の範囲、さらに好ましくは4.5～17の範囲である。 $M_w(Ar2^a) / M_w(Ar1^a)$ が小さすぎても、あるいは、大きすぎても、水添ブロック共重合体組成物の永久伸びが大きくなってしまう。なお、本発明において、重合体や重合体ブロックの重量平均分子量は、高速液体クロマトグラフィの測定による、ポリスチレン換算の値として求めるものとする。
- [0027] なお、水添ブロック共重合体Aを構成する、比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック $Ar1^a$ の重量平均分子量($M_w(Ar1^a)$)は、好ましくは2,000～40,000であり、より好ましくは2,500～30,000、さらに好ましくは3,000～10,000、特に好ましくは3,500～6,000である。 $M_w(Ar1^a)$ を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体組成物の永久伸びをより小さなものとすることができる。
- [0028] また、水添ブロック共重合体Aを構成する、比較的大きい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック $Ar2^a$ の重量平均分子量($M_w(Ar2^a)$)は、好ましくは5,000～250,000であり、より好ましくは8,000～120,000、さらに好ましくは10,000～80,000、特に好ましくは15,000～65,000である。 $M_w(Ar2^a)$ を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体組成物の永久伸びをより小さなものとすることができる。
- [0029] 水添ブロック共重合体Aを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a のビニル結合含有量（全共役ジエン単量体単位において、1,2-ビニル結合と3,4-ビニル結合が占める割合）は、通常、1～80モル%であり、好ましくは1～50モル%、より好ましくは1～50モル%であり、さらに好ましくは1～30モル%であり、さらにより好ましくは1～20モル%であり、特に好ましくは2～15モル%であり、最も好ましくは3～10モル%である。ビニル結合含有量を上記範囲とすることにより、得られ

るブロック共重合体組成物の永久伸びをより小さいものとすることができる。

[0030] 水添ブロック共重合体Aを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックHD^aの重量平均分子量(M_w(HD^a))は、好ましくは10,000～300,000であり、より好ましくは15,000～300,000、さらに好ましくは15,000～150,000、さらにより好ましくは20,000～80,000、特に好ましくは25,000～50,000である。水添重合体ブロックHD^aの重量平均分子量(M_w(HD^a))を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体組成物を、永久伸びがより小さく、しかも、弾性率がより高められたものとすることができる。

[0031] 水添ブロック共重合体Aの全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは10～35重量%であり、より好ましくは12～32重量%、さらに好ましくは15～30重量%である。

[0032] 水添ブロック共重合体A全体としての重量平均分子量も、特に限定されないが、好ましくは20,000～500,000、より好ましくは25,000～300,000、さらに好ましくは30,000～150,000である。

[0033] また、水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体Bは、共役ジエン重合体ブロックHD^bの両端に、それぞれ、2つの芳香族ビニル重合体ブロックAr^{1b}、Ar^{2b}が結合して構成される芳香族ビニル共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体の水素化物である。

[0034] 水添ブロック共重合体Bを構成する、2つの芳香族ビニル重合体ブロックAr^{1b}、Ar^{2b}の重量平均分子量(M_w(Ar^{1b})、M_w(Ar^{2b}))は、それぞれ、好ましくは2,000～40,000であり、より好ましくは2,500～30,000、さらに好ましくは3,000～10,000、特に好ましくは3,500～6,000である。M_w(Ar^{1b})およびM_w(Ar^{2b})を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体組成物の永久

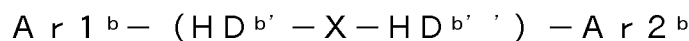
伸びをより小さなものとすることができる。2つの芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^b 、 A_{r2}^b の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^b)$ 、 $M_w(A_{r2}^b)$) は、上記の範囲内であれば、互いに等しいものであっても、互いに異なるものであってもよいが、実質的に等しいものであることが好ましい。たとえば、 A_{r1}^b の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^b)$) に対する、 A_{r2}^b の重量平均分子量 ($M_w(A_{r2}^b)$) の比 ($M_w(A_{r2}^b) / M_w(A_{r1}^b)$) が 0.95～1.05 の範囲にあることが好ましい。

[0035] また、これら2つの芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^b 、 A_{r2}^b のうちの少なくとも1つの重合体ブロックは、その重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^b)$ 、 $M_w(A_{r2}^b)$) が、水添ブロック共重合体Aを構成する、比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^a の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^a)$) と、実質的に等しいことがより好ましい。たとえば、 A_{r1}^a の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^a)$) に対する、 A_{r1}^b の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^b)$) の比 ($M_w(A_{r1}^b) / M_w(A_{r1}^a)$) が 0.95～1.05 の範囲にあるか、あるいは、 A_{r1}^a の重量平均分子量 ($M_w(A_{r1}^a)$) に対する、 A_{r2}^b の重量平均分子量 ($M_w(A_{r2}^b)$) の比 ($M_w(A_{r2}^b) / M_w(A_{r1}^a)$) が 0.95～1.05 の範囲にあることが好ましい。

[0036] 水添ブロック共重合体Bを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b のビニル結合含有量（全共役ジエン単量体単位において、1，2－ビニル結合と3，4－ビニル結合が占める割合）は、通常、1～80モル％であり、好ましくは1～50モル％、より好ましくは1～50モル％であり、さらに好ましくは1～30モル％であり、さらにより好ましくは1～20モル％であり、特に好ましくは2～15モル％であり、最も好ましくは3～10モル％である。ビニル結合含有量を上記範囲とすることにより、得られるブロック共重合体組成物の永久伸びをより小さいものとすることができる。なお、水添ブロック共重合体Bを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b のビニル結合含有量は、水添ブロック共重合体Aを構成する

、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a のビニル結合含有量と実質的に等しいことが好ましい。

[0037] なお、本発明の水添ブロック共重合体組成物を製造する際に、たとえば、後述する (1a) ~ (6a) の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法を採用する場合等、カップリング剤を使用した製造方法を採用する場合には、水添ブロック共重合体Bを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b が、カップリング剤の残基を含有するものであってもよい。具体的には、水添ブロック共重合体Bが、下記式で表されるような化合物であってよい。



すなわち、上記式に示すように、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b が、カップリング剤の残基Xを介して、 $HD^{b'}$ 、 $HD^{b''}$ がカップリングされてなるような態様であってよい。なお、カップリング剤の残基Xとしては、後述する (1a) ~ (6a) の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法において例示されている2官能のカップリング剤の残基などが挙げられる。

[0038] 水添ブロック共重合体Bを構成する、共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b の重量平均分子量 ($M_w(HD^b)$) は、好ましくは10,000~300,000であり、より好ましくは15,000~300,000、さらに好ましくは15,000~150,000、さらにより好ましくは20,000~80,000、特に好ましくは25,000~50,000である。水添重合体ブロック (HD^b) の重量平均分子量 ($M_w(HD^b)$) を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体組成物を、永久伸びがより小さく、しかも、弾性率がより高められたものとすることができる。

[0039] 水添ブロック共重合体Bの全単量体単位に対する芳香族ビニル単量体単位の含有量は、特に限定されないが、好ましくは35~90重量%であり、より好ましくは40~87重量%、さらに好ましくは43~85重量%である。

- [0040] 水添ブロック共重合体B全体としての重量平均分子量も、特に限定されないが、好ましくは20,000～200,000、より好ましくは25,000～150,000、さらに好ましくは30,000～70,000である。
- [0041] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体B、ならびに、これらを構成する各重合体ブロックの、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比〔(M_w) / (M_n)〕で表される分子量分布は、特に限定されないが、それぞれ、好ましくは1.1以下であり、より好ましくは1.05以下である。
- [0042] 本発明の水添ブロック共重合体組成物に含有される水添ブロック共重合体Aと水添ブロック共重合体Bとの重量比(A/B)は、好ましくは10/90～80/20であり、より好ましくは12/88～60/40、さらに好ましくは15/85～50/50である。このような比率で、水添ブロック共重合体Aと水添ブロック共重合体Bとを含有することにより、水添ブロック共重合体組成物を、高い弾性率と小さい永久伸びとを併せ持つものとすることができる。重量比(A/B)が小さすぎると、水添ブロック共重合体組成物の弾性率が不十分となり、重量比(A/B)が大きすぎると、水添ブロック共重合体組成物の永久伸びが大きすぎるものとなる。
- [0043] また、本発明の水添ブロック共重合体組成物は、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率が10～100%の範囲であるものである。ここで、オレフィンの水添率とは、水添ブロック共重合体組成物を構成する全ての重合体成分のオレフィンの水添率であり、具体的には、水添前の重合体成分中に含まれる全非芳香族性炭素－炭素二重結合のうち、水素化されたものの割合(モル%)である。本発明者等が鋭意検討を行ったところ、水添ブロック共重合体組成物を、上記一般式(A)で表される水添ブロック共重合体Aと、上記一般式(B)で表される水添ブロック共重合体Bとを特定の重量割合で含有するものとし、かつ、水添ブロック共重合体組成物におけるオレフィンの水添率を上記範囲とすることにより

、高い弾性率および小さい永久伸びを維持しながら、優れた熱安定性を実現できることを見出したものである。特に、本発明によれば、上記一般式（A）で表される水添ブロック共重合体Aと、上記一般式（B）で表される水添ブロック共重合体Bとを特定の重量割合で含有するものとするこゝで、水添による永久伸びの増大を有効に抑制しながら、水添による熱安定性の向上効果を得られるものであり、これにより、水添ブロック共重合体組成物を、弾性率が高く、永久伸びが小さく、しかも、熱安定性に優れたものとするこゝができるものである。

[0044] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率は、10～100%の範囲であればよいが、好ましくは30～100%であり、より好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%である。オレフィンの水添率が低すぎると、水添ブロック共重合体組成物の熱安定性が不十分となってしまう。

[0045] また、本発明の水添ブロック共重合体組成物は、オレフィンの水添率が上記範囲にあればよいが、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、ヨウ素価が0～300 g I₂/100 gの範囲内であることが好ましく、0～150 g I₂/100 gの範囲内であることがより好ましく、0～125 g I₂/100 gの範囲内であることがさらに好ましく、0～90 g I₂/100 gの範囲内であることがさらにより好ましく、0～30 g I₂/100 gの範囲内であることが特に好ましい。ヨウ素価が高すぎると、熱安定性に劣るものとなってしまう。

[0046] 本発明の水添ブロック共重合体組成物は、水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体Bのみを重合体成分として含むものであってよいが、本発明の作用効果を損なわない範囲であれば、水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体B以外の重合体成分を含むものであってもよい。

[0047] 本発明の水添ブロック共重合体組成物に含まれ得る水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体B以外の重合体成分としては、水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体B以外の芳香族ビニルー共役ジエン

ー芳香族ビニルブロック共重合体、芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体、芳香族ビニル単独重合体、共役ジエン単独重合体、芳香族ビニルー共役ジエンランダム共重合体、およびこれらの分岐型重合体；ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリルースチレン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、ポリフェニレンエーテルなどの熱可塑性樹脂；などが挙げられる。

[0048] 本発明の水添ブロック共重合体組成物において、水添ブロック共重合体Aおよび水添ブロック共重合体B以外の重合体成分の含有量は、重合体成分全体に対して、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。

[0049] 本発明の水添ブロック共重合体組成物において、水添ブロック共重合体組成物中の重合体成分全体（重合体成分を構成する全単量体単位）に対して、芳香族ビニル単量体単位が占める割合（以下、「全体の芳香族ビニル単量体単位含有量」ということがある）は、好ましくは25～70重量%であり、より好ましくは30～60重量%、さらに好ましくは32～50重量%である。全体の芳香族ビニル単量体単位含有量を、上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体組成物を、永久伸びがより小さく、しかも、弾性率がより高められたものとすることができる。全体の芳香族ビニル単量体単位含有量は、水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体A、水添ブロック共重合体Bおよびこれら以外の重合体成分のそれぞれの芳香族ビニル単量体単位の含有量を勘案し、それらの配合量を調節することにより、容易に調節することができる。

[0050] なお、水添ブロック共重合体組成物を構成する全ての重合体成分が、芳香族ビニル単量体単位および共役ジエン単量体単位のみにより構成されている場合には、Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972)に記載された方法に従って、水添ブロック共重合体組成物中の重

合体成分をオゾン分解し、次いで、水素化リチウムアルミニウムにより還元することにより、共役ジエン単量体単位部分（水添された部分も含む）が分解され、芳香族ビニル単量体単位部分のみを取り出すことができるため、容易に全体の芳香族ビニル単量体単位含有量を測定することができる。

[0051] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分全体の重量平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは30,000～400,000であり、より好ましくは35,000～100,000、さらに好ましくは40,000～80,000である。

[0052] また、本発明の水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分全体の重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）との比（M_w/M_n）で表される分子量分布は、特に限定されないが、好ましくは1.01～1.0であり、より好ましくは1.02～5、さらに好ましくは1.03～3、さらにより好ましくは1.03～2であり、特に好ましくは1.02～1.5である。

[0053] 本発明の水添ブロック共重合体組成物は、必要に応じて、重合体成分以外の成分を含んでいてもよい。重合体成分以外の成分としては、たとえば、酸化防止剤、軟化剤、粘着付与剤、抗菌剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、滑剤、架橋剤、架橋促進剤等が挙げられる。

[0054] 酸化防止剤としては、たとえば、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールなどのヒンダードフェノール系化合物；ジラウリルチオプロピオネートなどのチオジカルボキシレートエステル類；トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどの亜リン酸塩類；などが挙げられる。酸化防止剤は、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。酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、水添ブロック共重合体組成物100重量部中、好ましくは10重量部以下であり、より好ましくは0.5～5重量部である。

[0055] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を製造するための方法として、特に限定されず、たとえば、従来のブロック共重合体の製法および水素化方法に従って、水添ブロック共重合体Aと水添ブロック共重合体Bとをそれぞれ別個に製造し、必要に応じて、他の重合体成分や各種添加剤を配合した上で、それらを混練や溶液混合等の常法に従って混合することにより、製造することができる。一方で、本発明においては、水添ブロック共重合体組成物を高い生産性にて、製造することができるという観点より、以下に説明する本発明の水添ブロック共重合体組成物の製造方法が好適である。

[0056] すなわち、本発明の水添ブロック共重合体組成物の製造方法は、下記の（１）～（７）の工程を有する。

（１）：溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

（２）：上記（１）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

（３）：上記（２）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

（４）：上記（３）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して１モル当量未満となる量で重合停止剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端の一部を失活させて、ブロック共重合体B'を含有する溶液を得る工程

（５）：上記（４）の工程で得られるブロック共重合体B'を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させるこ

とにより、ブロック共重合体B' およびブロック共重合体A' を含有する溶液を得る工程

(6) : 上記(5)の工程で得られるブロック共重合体B' およびブロック共重合体A' を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液を得る工程

(7) : 上記(6)の工程で得られる水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[0057] <工程(1)>

本発明の水添ブロック共重合体組成物の製造方法では、まず、工程(1)において、溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る。

[0058] 重合開始剤としては、芳香族ビニル単量体と共役ジエン単量体とに対し、アニオン重合活性があることが知られている重合開始剤を使用することができる。重合開始剤としては、たとえば、有機アルカリ金属化合物、有機アルカリ土類金属化合物、有機ランタノイド系希土類金属化合物などが挙げられる。

[0059] 有機アルカリ金属化合物としては、分子中に1個以上のリチウム原子を有する有機リチウム化合物が特に好適に用いられる。有機アルカリ金属化合物の具体例としては、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、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、ジアルキルアミノリチウム、ジフェニルアミノリチウム、ジトリメチルシリルアミノリチウムなどの有機モノリチウム化合物；メチレンジリチウム、テトラメチレンジリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、イソプレニルジリチウム、1,4-ジリチオ-エチルシクロヘキサンなどの有機ジリチウム化合物；更には、1,3,5-トリリチオベンゼンなどの有機トリリチウム化合物；などが挙げられる。これらのなかでも、有機モノリチウム化合物が特に好適に

用いられる。

[0060] 有機アルカリ土類金属化合物としては、たとえば、*n*-ブチルマグネシウムブロミド、*n*-ヘキシルマグネシウムブロミド、エトキシカルシウム、ステアリン酸カルシウム、*t*-ブトキシストロンチウム、エトキシバリウム、イソプロポキシバリウム、エチルメルカプトバリウム、*t*-ブトキシバリウム、フェノキシバリウム、ジエチルアミノバリウム、ステアリン酸バリウム、エチルバリウムなどが挙げられる。

[0061] また、上記以外に、ネオジム、サマリウム、ガドリニウムを含むランタノイド系列希土類金属化合物／アルキルアルミニウム／アルキルアルミニウムハライド／アルキルアルミニウムハイドライドからなる複合触媒や、チタン、バナジウム、サマリウム、ガドリニウムを含むメタロセン型触媒などの、有機溶媒中で均一系となり、リビング重合性を有するものなどを用いることもできる。

[0062] 上記重合開始剤は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。重合開始剤の使用量は、目的とする各ブロック共重合体の分子量に応じて決定すればよく、特に限定されないが、重合に使用する全単量体100gあたり、好ましくは0.01～20ミリモルであり、より好ましくは0.05～15ミリモル、さらに好ましくは0.1～10ミリモルである。

[0063] 重合に用いる溶媒は、重合開始剤に対し不活性なものであればよく、特に限定されないが、たとえば、鎖状炭化水素溶媒、環式炭化水素溶媒またはこれらの混合溶媒などが挙げられる。鎖状炭化水素溶媒としては、たとえば、*n*-ブタン、イソブタン、1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*neo*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの、炭素数4～6の鎖状アルカンおよびアルケンなどが挙げられる。また、環式炭化水素溶媒としては、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化

水素化合物；などが挙げられる。これらの溶媒は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0064] 溶媒の使用量は、特に限定されないが、重合反応後の溶液中における全ブロック共重合体の濃度が、5～60重量%となる量とすることが好ましく、10～55重量%となる量とすることがより好ましく、20～50重量%となる量とすることがさらに好ましい。

[0065] また、水添ブロック共重合体組成物を製造する際には、各ブロック共重合体の各重合体ブロックの構造を制御するために、反応系にルイス塩基化合物を添加してもよい。ルイス塩基化合物としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類；テトラメチルエチレンジアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、キヌクリジンなどの第三級アミン類；カリウム-*tert*-アミルオキシド、カリウム-*tert*-ブチルオキシドなどのアルカリ金属アルコキシド類；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；などが挙げられる。これらのルイス塩基化合物は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

[0066] 水添ブロック共重合体組成物を製造する際において、ルイス塩基化合物を添加する時期は、特に限定されず、目的とする各ブロック共重合体の構造に応じて適宜決定すればよい。たとえば、重合を開始する前に予め添加してもよいし、一部の重合体ブロックを重合してから添加してもよい。さらには、重合を開始する前に予め添加するとともに、一部の重合体ブロックを重合した後、さらに追加添加してもよい。

[0067] 重合反応温度は、好ましくは10～150℃、より好ましくは30～130℃、さらに好ましくは40～90℃であり、重合時間は、好ましくは48時間以内、より好ましくは0.5～10時間である。また、重合圧力は、重合温度において単量体および溶媒を液相に維持するのに十分な圧力の範囲内

とすればよく、特に限定されない。

[0068] 以上のような条件で、溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得ることができる。このようにして、工程（１）において得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体は、水添ブロック共重合体組成物を構成する、水添ブロック共重合体Ａの比較的小さい重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^a および水添ブロック共重合体Ｂの芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^b 、 A_{r2}^b のいずれか一方（すなわち、 A_{r1}^b または A_{r2}^b ）を構成することとなるものである。そのため、工程（１）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、これらの重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい。

[0069] <工程（２）>

次に、工程（２）において、上記工程（１）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に、共役ジエン単量体を添加し、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る。

[0070] 工程（２）によれば、上記工程（１）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に、共役ジエン単量体を添加することにより、活性末端を起点として、共役ジエン重合体鎖が形成され、これにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得ることができる。

[0071] 工程（２）において形成される共役ジエン重合体鎖（工程（２）において得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を構成する、共役ジエンブロック）は、水添ブロック共重合体Ａの共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^a および水添ブロック共重合体Ｂの共役ジエン重合体の水添重合体ブロック HD^b を構成することとなるものである。そのため、工程（２）における、共役ジエン重合体の量を含む各重合条件は、これらの重合体ブロックの目的とする重量平均分子量やビニル結合含有量などに

応じて、決定すればよい（たとえば、重合条件は、上記工程（１）において説明した範囲において決定すればよい。）。

[0072] ＜工程（３）＞

次に、工程（３）において、上記工程（２）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加し、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得る。

[0073] 工程（３）によれば、上記工程（２）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加することにより、活性末端を起点として、芳香族ビニル重合体鎖が形成され、これにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得ることができる。

[0074] 工程（３）において形成される芳香族ビニル重合体鎖（工程（３）において得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を構成する、芳香族ビニルブロック）は、水添ブロック共重合体Ｂの芳香族ビニル重合体ブロック A_{r1}^b 、 A_{r2}^b のうち一方（すなわち、 A_{r1}^b または A_{r2}^b のうち、工程（１）において形成されたブロックとは異なるブロックであり、たとえば、工程（１）において A_{r1}^b を形成した場合には、 A_{r2}^b が該当することとなる。）を構成することとなるものである。そのため、工程（３）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、このような重合体ブロックの目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい（たとえば、重合条件は、上記工程（１）において説明した範囲において決定すればよい。）。

[0075] ＜工程（４）＞

次に、工程（４）において、上記工程（３）で得られた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して１モル当量未満となる量で重合停止剤を添加し、

活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端の一部を失活させて、ブロック共重合体B'を含有する溶液を得る。

[0076] 工程(4)で得られるブロック共重合体B'は、水添ブロック共重合体Bを得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0077] 重合停止剤は、活性末端と反応して活性末端を失活させることができ、1つの活性末端と反応した後、別の活性末端と反応しないものであればよく、特に限定されないが、ハロゲン原子を含有しない化合物であることが好ましく、なかでも、活性末端と反応した際に金属アルコキシド、金属アリアルコキシド、または金属水酸化物を生じさせる重合停止剤が特に好ましい。重合停止剤の具体例としては、水；メタノールやエタノールなどの1価アルコール；フェノールやクレゾールなどの1価フェノール類；などが挙げられる。

[0078] 重合停止剤の使用量は、水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体Aと水添ブロック共重合体Bとの割合に応じて決定すればよく、重合体の活性末端に対して1モル当量未満となる量であれば特に限定されないが、重合停止剤の使用量は、重合体の活性末端に対し、0.18~0.91モル当量となる範囲とすることが好ましく、0.35~0.80モル当量となる範囲とすることがより好ましい。

[0079] 以上のようにして、工程(4)によれば、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して1モル当量未満となる量で重合停止剤を添加することにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体のうちの一部の共重合体の活性末端が失活し、その活性末端が失活した共重合体は、水添ブロック共重合体Bを構成するための、水添前のブロック共重合体B'となる。そして、重合停止剤と反応しなかった活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の残りの一部は、未反応のまま、活性末端を維持した状態にて溶液中に残ることとなる。

[0080] <工程(5)>

次に、工程（５）において、上記工程（４）で得られたブロック共重合体 B' を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液を得る。

[0081] 工程（５）によれば、上記工程（４）で得られる溶液に芳香族ビニル単量体を添加すると、重合停止剤と反応せずに残っていた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端を有する側の芳香族ビニル重合体鎖から、さらに芳香族ビニル単量体が重合して、芳香族ビニル重合体鎖が延長され、これにより、ブロック共重合体 A' が得られる。なお、ブロック共重合体 A' は、芳香族ビニル重合体鎖が延長されることにより得られる芳香族ビニル共役ジエン-芳香族ビニルブロック共重合体であり、水添ブロック共重合体 A を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0082] このとき、工程（５）において、延長される芳香族ビニル重合体鎖は、水添ブロック共重合体組成物を構成する、水添ブロック共重合体 A の比較的大きな重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック A_{r2}^a を構成することとなる。そのため、工程（５）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、このような芳香族ビニル重合体ブロック A_{r2}^a の目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい（たとえば、重合条件は、上記工程（１）において説明した範囲において決定すればよい。）。

[0083] <工程（６）>

次に、工程（６）において、上記工程（５）で得られたブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を含有する溶液を得る。

[0084] ブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液について、水素添加反応を行う方法としては、特に限定されないが、たとえば、水素化触媒の存在下において、ブロック共重合体 B' およびブロック共重合体

A' を含有する溶液を、水素と接触させる方法などが挙げられる。

[0085] 水素化触媒としては、特に限定されないが、たとえば、Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒と、Ni、Co、Fe、Crなどの有機塩またはアセチルアセトン塩と有機Alなどの還元剤とを用いるチーグラー型触媒；Ru、Rhなどの有機金属化合物などの有機錯体触媒；チタノセン化合物に還元剤として有機Li、有機Al、有機Mgなどを用いる均一触媒；などが挙げられる。このなかでも、チーグラー型触媒が好ましい。

[0086] 水素化反応は、たとえば、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭60-220147号公報等に記載されている方法に従って行うことができる。

[0087] 水素化反応の条件は、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率に応じて選択すればよいが、水素添加反応温度は、好ましくは0～200℃であり、より好ましくは30～150℃である。また、水素添加反応に使用される水素の圧力は、好ましくは0.1～1.5MPaであり、より好ましくは0.2～1.0MPa、さらに好ましくは0.3～5MPaであり、水素添加反応時間は、好ましくは3分～10時間であり、より好ましくは10分～5時間である。なお、水素添加反応は、バッチプロセス、連続プロセス、あるいはこれらの組み合わせのいずれであってもよい。

[0088] <工程（7）>

次に、工程（7）において、上記工程（6）で得られた水添ブロック共重合体Bおよび水添ブロック共重合体Aを含有する溶液から、目的とする水添ブロック共重合体組成物を回収する。

[0089] 回収の方法は、常法に従えばよく、特に限定されない。たとえば、反応終了後に、必要に応じて、重合停止剤を添加し、活性末端を有する重合体の活性末端を失活させて、さらに必要に応じて、酸化防止剤などの添加剤を添加してから、溶液に直接乾燥法やスチームストリッピングなどの公知の溶媒方

法を適用することにより、目的の水添ブロック共重合体組成物を回収することができる。なお、この際において、重合停止剤としては、上述したものをを用いることができる。

[0090] スチームストリッピングなどによって、水添ブロック共重合体組成物をスラリーとして回収した場合には、押出機型スクイザーなどの任意の脱水機を用いることで脱水を行い、クラム状の水添ブロック共重合体組成物を回収し、さらに得られたクラムをバンドドライヤーやエクспанション押出乾燥機などの任意の乾燥機を用いて乾燥することが好ましい。また、このようにして得られる水添ブロック共重合体組成物は、常法に従い、ペレット形状などに加工してから使用に供してもよい。

[0091] このようにして得られる、固形状（ペレット状、クラム状など）の水添ブロック共重合体組成物は、たとえば、ホッパードライヤー、熱風循環式棚型乾燥器、棚型真空乾燥器、攪拌型真空乾燥器などの乾燥機を用いて、固形状の水添ブロック共重合体組成物に含まれる水分量を低減させてから使用に供することが好ましい。このときの乾燥条件は、目的の水分量とすることができる限りにおいて特に限定されず、低減させるべき水分量や乾燥機の種類などに応じて設定すればよいが、通常、乾燥温度40～90℃、乾燥時間1～24時間の範囲で設定される。

[0092] 上記した本発明の水添ブロック共重合体組成物の製造方法によれば、水添ブロック共重合体Aと水添ブロック共重合体Bとを同じ反応容器内で連続して得ることができるので、それぞれの水添ブロック共重合体を個別に製造し混合する場合に比して、優れた生産性で目的の水添ブロック共重合体組成物を得ることができる。

[0093] そして、本発明の水添ブロック共重合体組成物は、弾性率が高く、永久伸びが小さく、かつ、熱安定性に優れるものであるため、このような特性を活かし、各種用途に好適に用いることができる。たとえば、本発明の水添ブロック共重合体組成物は、伸縮性フィルム、手袋、エラスティックバンド、コンドーム、OA機器、事務用などの各種ロール、電気電子機器用防振シート

、防振ゴム、衝撃吸収シート、衝撃緩衝フィルム・シート、住宅用制振シート、制振ダンパー材などに用いられる成形材料用途、粘着テープ、粘着シート、粘着ラベル、表面保護フィルム用粘着層、ゴミ取りローラーなどに用いられる粘着剤用途、衛生用品や製本に用いられる接着剤用途、衣料、スポーツ用品などに用いられる弾性繊維用途などの用途に好適に用いることができる。

[0094] また、本発明の水添ブロック共重合体組成物を、伸縮性のフィルムなどのフィルムとする場合には、フィルムに成形するための方法として、熔融成形や溶液成形などの従来公知の成形法を特に制限なく採用できるが、生産性の観点より、熔融成形が特に好適である。

[0095] 本発明の水添ブロック共重合体組成物を熔融成形してフィルムを得る場合の成形法としては、各種の熔融成形法を採用できる。平滑なフィルムを特に良好な生産性で得る観点からは、押出成形（熔融押出成形）が好適であり、なかでもＴーダイを用いた押出成形が特に好適である。Ｔーダイを用いた押出成形の具体例としては、単軸押出機や二軸押出機に装着したＴーダイから、温度１５０～２５０℃で熔融した水添ブロック共重合体組成物を押出し、引き取りロールで冷却しながら、巻き取る方法が挙げられる。引き取りロールで冷却する際に、フィルムを延伸してもよい。また、フィルムを巻き取る際に、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、不織布または離型紙からなる基材の上に水添ブロック共重合体組成物の熔融物をコーティングしながらフィルム化してもよいし、水添ブロック共重合体組成物の熔融物をこれらの基材で挟み込むようにしてフィルム化してもよい。

[0096] 得られるフィルムは、基材と一体の形態のままで使用しても、基材から剥がして使用してもよい。フィルムの厚さは、用途に応じて調整されるが、たとえば、紙おむつや生理用品などの衛生用品用のフィルムとする場合には、好ましくは０．０１～５ｍｍ、より好ましくは０．０３～１ｍｍ、さらに好ましくは０．０５～０．５ｍｍである。

[0097] なお、本発明の水添ブロック共重合体組成物を製造する際には、上記した

製造方法（工程（１）～（７）を備える製造方法）に代えて、下記の（１ a）～（６ a）の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法を採用してもよい。

（１ a）：溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

（２ a）：上記（１ a）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

（３ a）：上記（２ a）の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が１モル当量未満となる量で、２官能のカップリング剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の一部をカップリングさせて、ブロック共重合体 B' を含有する溶液を得る工程

（４ a）：上記（３ a）の工程で得られるブロック共重合体 B' を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液を得る工程

（５ a）：上記（４ a）の工程で得られるブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を含有する溶液を得る工程

（６ a）：上記（５ a）の工程で得られる水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[0098] <工程（１ a）、工程（２ a）>

工程（１ a）、工程（２ a）は、上述した工程（１）、工程（２）と同様

であり、同様の条件を採用することができる。

[0099] <工程 (3 a) >

工程 (3 a) においては、上記工程 (2 a) で得られた活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が 1 モル当量未満となる量で、2 官能のカップリング剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の一部をカップリングさせて、ブロック共重合体 B' を含有する溶液を得る。

[0100] 工程 (3 a) で得られるブロック共重合体 B' は、水添ブロック共重合体 B を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0101] 2 官能のカップリング剤としては、活性末端と反応する官能基を 2 つ有するものであればよく、特に限定されないが、たとえば、ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシランなどの 2 官能性ハロゲン化シラン；ジクロロエタン、ジブromoエタン、メチレンクロライド、ジブromoメタンなどの 2 官能性ハロゲン化アルカン；ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの 2 官能性ハロゲン化スズ；が挙げられる。

[0102] 2 官能のカップリング剤の使用量は、水添ブロック共重合体組成物を構成する水添ブロック共重合体 A と水添ブロック共重合体 B との割合に応じて決定すればよい。

[0103] 以上のようにして、工程 (3 a) によれば、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が 1 モル当量未満となる量で、2 官能のカップリング剤を添加することで、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体のうち、一部の共重合体がカップリングし、水添ブロック共重合体 B を構成するための、水添前のブロック共重合体 B' となる。そして、2 官能のカップリング剤と反応しなかった活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブ

ロック共重合体の残りの一部は、未反応のまま、活性末端を維持した状態にて溶液中に残ることとなる。

[0104] <工程（4 a）>

次に、工程（4 a）においては、上記工程（3 a）で得られたブロック共重合体 B' を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液を得る。

[0105] 工程（4 a）によれば、上記工程（3 a）で得られる溶液に芳香族ビニル単量体を添加すると、2官能のカップリング剤と反応せずに残っていた活性末端を有する芳香族ビニル共役ジエンブロック共重合体の活性末端から、芳香族ビニル単量体が重合して、芳香族ビニル重合体鎖が形成され、これにより、ブロック共重合体 A' が得られる。なお、ブロック共重合体 A' は、水添ブロック共重合体 A を得るための水添前のブロック共重合体となるものである。

[0106] このとき、工程（4 a）において、形成される芳香族ビニル重合体鎖は、水添ブロック共重合体組成物を構成する、水添ブロック共重合体 A の比較的大きな重量平均分子量を有する芳香族ビニル重合体ブロック A_{r 2^a}を構成することとなる。そのため、工程（4 a）における、芳香族ビニル単量体の量を含む各重合条件は、このような芳香族ビニル重合体ブロック A_{r 2^a}の目的とする重量平均分子量などに応じて決定すればよい（たとえば、重合条件は、上記工程（1）において説明した範囲において決定すればよい。）。

[0107] <工程（5 a）、工程（6 a）>

そして、工程（4 a）により得られたブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液を用いて、上記した工程（5 a）、工程（6 a）における操作を経て、本発明の水添ブロック共重合体組成物を得ることができる。なお、上記した工程（5 a）、工程（6 a）は、上述した工程（6）、工程（7）と同様であり、同様の条件を採用することができる。

実施例

[0108] 以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に断りのない限り質量基準である。

本実施例および比較例において行った試験方法は以下のとおりである。

[0109] 〔重量平均分子量〕

流速0.35 ml/分のテトラヒドロフランをキャリアとする高速液体クロマトグラフィによりポリスチレン換算分子量として求めた。装置は、東ソー社製HLC8320、カラムは昭和電工社製Shodex（登録商標）KF-404HQを3本連結したもの（カラム温度40℃）、検出器は示差屈折計および紫外検出器を用い、分子量の校正はポリマーラボラトリー社製の標準ポリスチレン（500から300万）の12点で実施した。

[0110] 〔（水添）ブロック共重合体組成物中の各ブロック共重合体の重量比〕

上記の高速液体クロマトグラフィにより得られたチャートの各ブロック共重合体に対応するピークの面積比から求めた。

[0111] 〔（水添）ブロック共重合体のスチレン重合体ブロックの重量平均分子量〕

Rubber Chem. Technol., 45, 1295 (1972) に記載された方法に従い、（水添）ブロック共重合体をオゾンと反応させ、水素化リチウムアルミニウムで還元することにより、（水添）ブロック共重合体のイソプレン重合体ブロックを分解した。

具体的には、以下の手順で行なった。すなわち、モレキュラーシーブで処理したジクロロメタン100 mlを入れた反応容器に、試料を300 mg溶解した。この反応容器を冷却槽に入れ-25℃としてから、反応容器に170 ml/minの流量で酸素を流しながら、オゾン発生器により発生させたオゾンを導入した。反応開始から30分経過後、反応容器から流出する気体をヨウ化カリウム水溶液に導入することにより、反応が完了したことを確認した。次いで、窒素置換した別の反応容器に、ジエチルエーテル50 mlと水素化リチウムアルミニウム470 mgを仕込み、氷水で反応容器を冷却しながら、この反応容器にオゾンと反応させた溶液をゆっくり滴下した。そし

て、反応容器を水浴に入れ、徐々に昇温して、40℃で30分間還流させた。その後、溶液を攪拌しながら、反応容器に希塩酸を少量ずつ滴下し、水素の発生がほとんど認められなくなるまで滴下を続けた。この反応の後、溶液に生じた固形の生成物をろ別し、固形の生成物は、100mlのジエチルエーテルで10分間抽出した。この抽出液と、ろ別した際のろ液とをあわせ、溶媒を留去することにより、固形の試料を得た。このようにして得られた試料について、上記の重量平均分子量の測定法に従い、重量平均分子量を測定し、その値をスチレン重合体ブロックの重量平均分子量とした。

[0112] [(水添)ブロック共重合体の(水添)イソプレン重合体ブロックの重量平均分子量]

それぞれ上記のようにして求められた、(水添)ブロック共重合体の重量平均分子量から、対応するスチレン重合体ブロックの重量平均分子量を引き、その計算値に基づいて、(水添)イソプレン重合体ブロックの重量平均分子量を求めた。

[0113] [(水添)ブロック共重合体のスチレン単位含有量]

上記の高速液体クロマトグラフィーの測定における、示差屈折計と紫外検出器との検出強度比に基づいて求めた。なお、予め、異なるスチレン単位含有量を有する共重合体を用意し、それらを用いて、検量線を作成した。

[0114] [(水添)ブロック共重合体組成物全体のスチレン単位含有量]

プロトンNMRの測定に基づき求めた。

[0115] [(水添)イソプレン重合体ブロックのビニル結合含有量]

プロトンNMRの測定に基づき求めた。

[0116] [(水添)ブロック共重合体組成物のオレフィン水添率(%)]

^1H -NMRスペクトル測定により、水添前のブロック共重合体組成物および水添後の水添ブロック共重合体組成物のそれぞれについて、オレフィン量を求め、水添前後のオレフィン量の差に基づいてオレフィン水添率(%)を算出した。

^1H -NMRスペクトル測定では、溶媒に重クロロホルムを用い、NMR測

定装置として JMN-AL series AL400 (JEOL 社製) を用いた。

また、本実施例、比較例においては、水添前のブロック共重合体組成物および水添後の水添ブロック共重合体組成物は、いずれも、オレフィンに由来の単量体の単位として、イソプレン単位のみを含むものであったため、測定に際しては、イソプレンの水添率を求め、これをオレフィン水添率とした。

[0117] [(水添) ブロック共重合体組成物のヨウ素価]

JIS K0070 に準拠して測定した。

[0118] [フィルムの引張弾性率]

測定対象となる (水添) ブロック共重合体組成物のフィルムから、幅 25 mm のフィルムを 2 枚切り出し、これを試料として用いて、引っ張る方向を成形時の熔融流れ垂直方向にあわせて測定した。測定手順は以下の通りである。

すなわち、テンシロン万能試験機 (ORIENTEC 社製、「RTC-1210」) に試料を無張力でチャック間距離 40 mm として固定した。そして、試料を 300 mm/分の速度で 200% まで延伸し、次いで試料を 300 mm/分の速度で初期のチャック間距離まで戻した。さらに、その試料を同じ速度でもう一度 200% まで伸張させた後、再び同じ速度で初期のチャック間距離まで戻した。2 回目の初期のチャック間距離に戻す過程における 50% 伸張時の引張応力を測定し、50% 伸張時における伸縮性フィルムの引張弾性率を求めた。なお、引張弾性率が高いものほど高い弾性率を有するといえる。

[0119] [フィルムの永久伸び]

試料となる (水添) ブロック共重合体組成物のフィルムについて、ASTM 412 に準拠して、上記のテンシロン万能試験機を用いて、引っ張る方向を成形時の熔融流れ垂直方向にあわせて測定した。

具体的には、サンプル形状は Die A を使用し、伸張前の標線間距離を 40 mm としてフィルムを伸び率 100% で伸張させ、そのままの状態に 10

分間保持した後、はね返させることなく急に収縮させて、10分間放置後、標線間距離を測定し、下式に基づいて永久伸びを求めた。

$$\text{永久伸び (\%)} = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100$$

L_0 : 伸長前の標線間距離 (mm)

L_1 : 収縮させて10分間放置後の標線間距離 (mm)

[0120] [熱安定性]

試料となる(水添)ブロック共重合体組成物のフィルムについて、熱劣化試験(170℃×60分; 空気存在下)を行い、熱劣化試験を行う前、および熱劣化試験を行った後における溶融粘度を測定し、下記式により粘度保持率を求めた。粘度保持率が高いほど、熱安定性に優れると判断できる。

$$\text{粘度保持率 (\%)} = (\text{熱劣化試験後の溶融粘度} / \text{熱劣化試験前の溶融粘度}) \times 100$$

溶融粘度の測定は、フローテスターCFT-500C(島津製作所社製)を用い、温度180℃、加重100kgf/cm²、ダイ形状1mmφ×10mmの条件で測定した。

[0121] [実施例1]

(1) 水添前のブロック共重合体組成物の製造

耐圧反応器に、シクロヘキサン56.6kg、ジブチルエーテル505ミリモル、およびスチレン1.22kgを添加した。全容を40℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(1.6M溶液)270.6ミリモルを添加した。添加終了後、50℃に昇温して1時間重合反応を行った(重合1段目)。このときのスチレンの重合転化率は100重量%であった。

[0122] 引き続き、50～60℃を保つように温度制御しながら、反応器に、イソプレン6.49kgを1時間にわたり連続的に添加した。イソプレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行った(重合2段目)。このときのイソプレンの重合転化率は100%であった。

[0123] 次いで、50～60℃を保つように温度制御しながら、スチレン1.22kgを1時間にわたり連続的に添加した。スチレンの添加を完了した後、さ

らに1時間重合反応を行うことで、活性末端を有するスチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た（重合3段目）。このときのスチレンの重合転化率は100%であった。

[0124] 次に、重合停止剤として、メタノール195ミリモルを添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体のうちの一部の活性末端を失活させて、水添ブロック共重合体Bを得るためのブロック共重合体B'となるスチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た。

[0125] この後、さらに引き続き50～60℃を保つように温度制御しながら、スチレン1.06kgを1時間にわたり連続的に添加した。スチレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行い、水添ブロック共重合体Aを得るためのブロック共重合体A'となる、活性末端を有するスチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た（重合4段目）。このときのスチレンの重合転化率は100%であった。

[0126] 最後に、重合停止剤として、メタノール345ミリモルを添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体の活性末端を全て失活させて、重合反応を完了させ、これにより、水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。

反応に用いた各試剤の量を表1にまとめて示す。

[0127] (2) 水添前のブロック共重合体組成物の水素添加反応

上記にて得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液に対し、水素添加反応を行うことにより、水添ブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。水素添加反応は、上記にて得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液に、水素添加触媒として、 $\text{Ni}(\text{AcAc})_2\text{-TIBA L}$ 触媒を、水添前のブロック共重合体組成物に対して0.5重量%の割合で添加し、水素圧力3MPa、反応温度80℃、反応時間3時間の条件で行った。

[0128] このようにして得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液の一部を取り出し、組成物中に含有される各ブロック共重合体の重量平均分子量、組

成物中の各ブロック共重合体の重量比率、各ブロック共重合体のスチレン重合体ブロックの重量平均分子量、各ブロック共重合体のイソプレン重合体ブロックの重量平均分子量、各ブロック共重合体のスチレン単位含有量、ブロック共重合体組成物（全体）のスチレン単位含有量、各ブロック共重合体のイソプレン重合体ブロックのビニル結合含有量、およびオレフィン水添率を求めた。これらの値を、表2にまとめて示す。

[0129] （3）水添ブロック共重合体組成物の回収、成形

以上のようにして得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液100部に、酸化防止剤として、2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3部を加えて混合し、混合溶液を少量ずつ85～95℃に加熱された温水中に滴下して、溶媒を揮発させて析出物を得た。得られた析出物を粉碎し、85℃で熱風乾燥することにより、クラム状の水添ブロック共重合体組成物を回収した。

[0130] 次いで、得られたクラム状の水添ブロック共重合体組成物を、押出機の先端部に水中ホットカット装置を備えた単軸押出機に供給し、平均直径5mmで平均長さが5mm程度の円筒状のペレットとした。このペレット状の水添ブロック共重合体組成物を、60℃に加温したホッパードライヤーに投入し、60℃の乾燥空気を流通させながら10時間乾燥させた。

[0131] 次いで、以上のようにして得られた乾燥させたペレット状の水添ブロック共重合体組成物を、T-ダイを装着した二軸押出機を用いて、200℃で加熱熔融し、押し出すことにより、厚さ0.2mmのフィルム状に成形した。このフィルムについて、引張弾性率、永久伸び、および熱安定性の測定を行った。これらの結果を、表2にまとめて示した。なお、フィルムの成形条件の詳細は、以下の通りである。

組成物処理速度：15kg/h

フィルム引き取り速度：10m/min

押出機温度：投入口200℃、T-ダイ220℃

スクリー：フルフライト

押出機 L/D : 4.2

T-ダイ : 幅 300 mm、リップ 1 mm

[0132] 〔実施例 2〕

水素化反応における反応時間を 3 時間から 1 時間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

[0133] 〔実施例 3〕

スチレン、ジブチルエーテル、n-ブチルリチウム、イソプレン、およびメタノールの量を、それぞれ表 1 に示すように変更したこと、および水素化反応における反応時間を 3 時間から 15 分に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

[0134] 〔実施例 4〕

スチレン、ジブチルエーテル、n-ブチルリチウム、イソプレン、およびメタノールの量を、それぞれ表 1 に示すように変更したこと、および水素化反応における反応時間を 3 時間から 2 時間に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

[0135] 〔実施例 5〕

(1) 水添前のブロック共重合体組成物の製造

耐圧反応器に、シクロヘキサン 56.6 kg、ジブチルエーテル 523 ミリモル、およびスチレン 0.69 kg を添加した。全容を 40℃ で攪拌しながら、n-ブチルリチウム (1.6 M 溶液) 280.2 ミリモルを添加した。添加終了後、50℃ に昇温して 1 時間重合反応を行った (重合 1 段目)。このときのスチレンの重合転化率は 100 重量%であった。

[0136] 引き続き、50～60℃を保つように温度制御しながら、反応器に、イソプレン7.99kgを1時間にわたり連続的に添加した。イソプレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行った（重合2段目）。このときのイソプレンの重合転化率は100%であった。

[0137] 次に、2官能のカップリング剤として、ジメチルジクロロシラン101ミリモルを添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体のうちの一部をカップリングさせて、水添ブロック共重合体Bを得るためのブロック共重合体B'となるスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た。

[0138] この後、さらに引き続き50～60℃を保つように温度制御しながら、スチレン0.61kgを1時間にわたり連続的に添加した。スチレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行い、水添ブロック共重合体Aを得るためのブロック共重合体A'となる、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た（重合3段目）。このときのスチレンの重合転化率は100%であった。

[0139] 最後に、重合停止剤として、メタノール358ミリモルを添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレンスチレントリブロック共重合体の活性末端を全て失活させて、重合反応を完了させ、これにより、水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。

反応に用いた各試剤の量を表1にまとめて示す。

[0140] (2) 水添前のブロック共重合体組成物の水素化反応

上記にて得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液に対し、水素添加反応を行うことにより、水添ブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。水素添加反応は、実施例1と同様の条件により行った。そして、得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液の一部を取り出し、実施例1と同様に各測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0141] (3) 水添ブロック共重合体組成物の回収、成形

得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液を用いて、実施例1と同

様にして、回収を行った後、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0142] 〔実施例6〕

ジブチルエーテルに代えて、エチレングリコールジブチルエーテル270.6ミリモルを使用した以外は、実施例1と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0143] 〔実施例7〕

エチレングリコールジブチルエーテルの量を1353ミリモルに変更したこと以外は、実施例6と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0144] 〔実施例8〕

エチレングリコールジブチルエーテルの量を2706ミリモルに変更したこと以外は、実施例6と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0145] 〔実施例9〕

エチレングリコールジブチルエーテルの量を4059ミリモルに変更したこと以外は、実施例6と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0146] 〔比較例1〕

(1) 水添前のブロック共重合体組成物の製造

耐圧反応器に、シクロヘキサン56.6kg、ジブチルエーテル517ミリモル、およびスチレン1.5kgを添加した。全容を40℃で攪拌しながら、n-ブチルリチウム(1.6M溶液)277.5ミリモルを添加した。

添加終了後、50℃に昇温して1時間重合反応を行った（重合1段目）。このときのスチレンの重合転化率は100重量%であった。

[0147] 引き続き、50～60℃を保つように温度制御しながら、反応器に、イソプレン6.99kgを1時間にわたり連続的に添加した。イソプレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行った（重合2段目）。このときのイソプレンの重合転化率は100%であった。

[0148] 次いで、50～60℃を保つように温度制御しながら、スチレン1.5kgを1時間にわたり連続的に添加した。スチレンの添加を完了した後、さらに1時間重合反応を行うことで、活性末端を有するスチレンーイソプレンースチレントリブロック共重合体を含有する溶液を得た（重合3段目）。このときのスチレンの重合転化率は100%であった。

[0149] 最後に、重合停止剤として、メタノール555ミリモルを添加して、混合することにより、活性末端を有するスチレンーイソプレンースチレントリブロック共重合体の活性末端を全て失活させて、重合反応を完了させ、これにより、水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。

反応に用いた各試剤の量を表1にまとめて示す。

[0150] （2）水添前のブロック共重合体組成物の水素化反応

上記にて得られた水添前のブロック共重合体組成物を含む溶液に対し、水素添加反応を行うことにより、水添ブロック共重合体組成物を含む溶液を得た。水素添加反応は、実施例1と同様の条件により行った。そして、得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液の一部を取り出し、実施例1と同様に各測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0151] （3）水添ブロック共重合体組成物の回収、成形

得られた水添ブロック共重合体組成物を含む溶液を用いて、実施例1と同様に、回収を行った後、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表2にまとめて示す。

[0152] 〔比較例2〕

水素化反応における反応時間を3時間から20分に変更したこと以外は、

比較例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を製造し、得られた水添ブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

[0153] 〔比較例 3、比較例 4〕

スチレン、ジブチルエーテル、*n*-ブチルリチウム、イソプレン、およびメタノールの量を、それぞれ表 1 に示すように変更したこと、および水素化反応を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、未水添のブロック共重合体組成物を製造し、得られた未水添のブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

[0154] 〔比較例 5〕

スチレン、ジブチルエーテル、*n*-ブチルリチウム、イソプレン、およびメタノールの量を、それぞれ表 1 に示すように変更したこと、および水素化反応を行わなかったこと以外は、比較例 1 と同様にして、未水添のブロック共重合体組成物を製造し、得られた未水添のブロック共重合体組成物を用いて、ペレットおよびフィルムを得て、同様に測定を行った。結果を表 2 にまとめて示す。

[0155]

[0156] [表2]

表 2

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5
(水添)ブロック共重合体A															
比較的小さいスチレンブロック(Ar ¹)重量平均分子量[Mw(Ar ¹)]	5000	5000	4000	3700	2500	5000	5000	5000	5000		-	-	8000	5000	-
比較的大きいスチレンブロック(Ar ²)重量平均分子量[Mw(Ar ²)]	25000	25000	57000	18000	12500	24500	24000	23500	23000		-	-	40000	80000	-
Mw(Ar ²)/Mw(Ar ¹)	5.0	5.0	14.3	4.9	5.0	4.9	4.8	4.7	4.6		-	-	5.0	16.0	-
(水添)イソブレンブロック重量平均分子量[Mw(HD ^a)]	38000	38000	30000	41000	42500	38000	38000	38000	38000		-	-	64000	40000	-
(水添)イソブレンブロックビニル結合含有量(%)	7	7	7	7	7	30	50	70	80		-	-	7	7	-
(水添)ブロック重合体Aのスチレン単位含有量(%)	27	27	29	21	14.8	27	27	27	27		-	-	28	28	-
(水添)ブロック共重合体B															
(水添)スチレンブロック重量平均分子量[Mw(Ar ¹)=Mw(Ar ²)]	5000	5000	4000	3700	2500	5000	5000	5000	5000		3000	3000	8000	5000	24000
(水添)イソブレンブロック重量平均分子量[Mw(HD ^b)]	38000	38000	30000	41000	42500	37000	36500	36000	35500		44000	44000	64000	40000	64000
(水添)イソブレンブロックビニル結合含有量(%)	7	7	7	7	7	30	50	70	80		7	7	7	7	7
(水添)ブロック重合体Bのスチレン単位含有量(%)	53	53	75.6	42.5	34.2	53	53	53	53		30	30	52	76	35
ブロック共重合体組成物(全体)															
重量平均分子量	52000	52000	58000	50000	49000	71500	70500	69500	68500		50000	50000	88000	82000	88000
分子分布	1.031	1.030	1.033	1.032	1.032	1.032	1.035	1.04	1.041		1.014	1.012	1.032	1.033	1.012
スチレン単位含有量(%)	35	35	50	27	20	35	35	35	35		30	30	35	50	35
(水添)ブロック共重合体A/(水添)ブロック共重合体B(重量比)	30/70	30/70	45/55	27/73	15/85	30/70	30/70	30/70	30/70		-	-	30/70	45/55	-
オレフィン水添率(mol%)	100	50	20	80	100	100	100	100	100		100	30	0	0	0
ヨウ素価(g ₁₀₀ g/100g)	0	121.0	148.8	54.3	0	0	0	0	0		0	182.3	241.9	186	241.9
フィルム物性															
50%引張弾性率(MPa)	3.72	2.44	5.11	3.01	3.11	4.12	4.5	4.83	5.02		4.21	3.21	1.21	3.71	3.92
永久伸び(%)	4	3	8	2	2	8	10	18	19		40	25	2	3	30
熱安定性															
170°C, 1h加熱後の粘度保持率(%)	100	92	87	97	99	100	100	100	100		100	88	32	39	34

[0157] 表 1 に示すように、一般式 (A) で表される水添ブロック共重合体 A と、一般式 (B) で表される水添ブロック共重合体 B とを、A/B (重量比) = 10/90 ~ 80/20 の割合で含有し、かつ、水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率が 10 ~ 100 % である水添ブロック共重合体組成物によれば、50 % 引張弾性率が高く、永久伸びが小さく、しかも、170℃、1 時間加熱後の粘度保持率が高く、熱安定性にも優れるものであった (実施例 1 ~ 9)。

一方、一般式 (A) で表される水添ブロック共重合体 A を含有しない場合には、熱安定性に優れるものの、永久伸びが大きくなる結果となった (比較例 1, 2)。

また、オレフィンの水添率が 10 % 未満である場合には、170℃、1 時間加熱後の粘度保持率が低く、熱安定性に劣る結果となった (比較例 3, 4)。

さらに、一般式 (A) で表される水添ブロック共重合体 A を含有せず、かつ、オレフィンの水添率が 10 % 未満である場合には、永久伸びが大きく、しかも、170℃、1 時間加熱後の粘度保持率が低く、熱安定性にも劣るものであった (比較例 5)。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（A）で表される水添ブロック共重合体Aと、下記一般式（B）で表される水添ブロック共重合体Bとを含有してなる水添ブロック共重合体組成物であって、

前記水添ブロック共重合体Aと前記水添ブロック共重合体Bとの重量比（A／B）が10／90～80／20であり、

水添ブロック共重合体組成物を構成する重合体成分における、オレフィンの水添率が10～100％である水添ブロック共重合体組成物。



（上記一般式（A）および一般式（B）において、 $Ar1^a$ 、 $Ar2^a$ 、 $Ar1^b$ 、および $Ar2^b$ は、芳香族ビニル重合体ブロックであり、 HD^a および HD^b は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックであり、 $Ar1^a$ の重量平均分子量（ $Mw(Ar1^a)$ ）に対する、 $Ar2^a$ の重量平均分子量（ $Mw(Ar2^a)$ ）の比（ $Mw(Ar2^a) / Mw(Ar1^a)$ ）が2.6～6.6である。）

[請求項2] 上記一般式（A）および一般式（B）における、 HD^a および HD^b が、ビニル結合含有量が1～80モル％である共役ジエン重合体の水添重合体ブロックである請求項1に記載の水添ブロック共重合体組成物。

[請求項3] 水添ブロック共重合体組成物の重合体成分の全繰返し単位中における、芳香族ビニル単量体単位が占める割合が20～70重量％である請求項1または2に記載の水添ブロック共重合体組成物。

[請求項4] 上記一般式（A）および一般式（B）における、 $Ar1^a$ 、 $Ar1^b$ 、および $Ar2^b$ の重量平均分子量が、それぞれ、2,000～40,000の範囲であり、 HD^a および HD^b の重量平均分子量が、それぞれ、15,000～300,000の範囲である請求項1～3

のいずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物。

[請求項5]

請求項1～4のいずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物を製造する方法であって、下記の(1)～(7)の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法。

(1)：溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

(2)：上記(1)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(3)：上記(2)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(4)：上記(3)の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して1モル当量未満となる量で重合停止剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニルー共役ジエンー芳香族ビニルブロック共重合体の活性末端の一部を失活させて、ブロック共重合体B'を含有する溶液を得る工程

(5)：上記(4)の工程で得られるブロック共重合体B'を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体B'およびブロック共重合体A'を含有する溶液を得る工程

(6)：上記(5)の工程で得られるブロック共重合体B'およびブロック共重合体A'を含有する溶液について、水素添加反応を行うこ

とで、水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を含有する溶液を得る工程

(7) : 上記 (6) の工程で得られる水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[請求項6]

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物を製造する方法であって、下記の (1 a) ～ (6 a) の工程を有する水添ブロック共重合体組成物の製造方法。

(1 a) : 溶媒中で重合開始剤を用いて、芳香族ビニル単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液を得る工程

(2 a) : 上記 (1 a) の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル重合体を含有する溶液に共役ジエン単量体を添加して、該共役ジエン単量体を重合させることにより、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液を得る工程

(3 a) : 上記 (2 a) の工程で得られる活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体を含有する溶液に、その活性末端に対して官能基の総量が 1 モル当量未満となる量で、2 官能のカップリング剤を添加し、活性末端を有する芳香族ビニル-共役ジエンブロック共重合体の一部をカップリングさせて、ブロック共重合体 B' を含有する溶液を得る工程

(4 a) : 上記 (3 a) の工程で得られるブロック共重合体 B' を含有する溶液に、芳香族ビニル単量体を添加して、該芳香族ビニル単量体を重合させることにより、ブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液を得る工程

(5 a) : 上記 (4 a) の工程で得られるブロック共重合体 B' およびブロック共重合体 A' を含有する溶液について、水素添加反応を行うことで、水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を

含有する溶液を得る工程

(6 a) : 上記 (5 a) の工程で得られる水添ブロック共重合体 B および水添ブロック共重合体 A を含有する溶液から、水添ブロック共重合体組成物を回収する工程

[請求項7] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水添ブロック共重合体組成物を成形してなるフィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/035805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/04 (2006.01) i; C08F 297/04 (2006.01) i; C08L 53/02 (2006.01) i
 FI: C08L53/02; C08F297/04; C08F8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F8/00-8/50; C08F293/00-297/08; C08L53/00-53/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	JP 2020-2296 A (ZEON CORP.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims, paragraphs [0028]-[0031], [0051]-[0058], examples	1-5, 7 6
X	JP 2017-119756 A (ZEON CORP.) 06 July 2017 (2017-07-06) claims, paragraphs [0048]-[0050], [0055], [0075]-[0079], [0110], examples	1-7
X A	JP 63-286413 A (BASF AG.) 24 November 1988 (1988-11-24) claims, page 3, upper right column, lines 10-18, page 4, upper left column, line 16 to upper right column, line 20, examples	1-4, 7 5, 6
X	WO 2018/227173 A1 (KRATON POLYMER:RS LLC) 13 December 2018 (2018-12-13) claims, paragraphs [0015], [0028], [0032], [0033], [0040], [0043], examples (table 1)	1-4, 7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 November 2020 (26.11.2020)

Date of mailing of the international search report
08 December 2020 (08.12.2020)

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/JP2020/035805

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 1-182307 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 20 July 1989 (1989-07-20) claims, page 5, upper left column, line 7 to upper right column, line 12	1-7
A	WO 2015/111675 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 30 July 2015 (2015-07-30) claims, paragraphs [0038], [0043], [0044], [0054]-[0065], [0169]	1-7
A	JP 2018-16738 A (ZEON CORP.) 01 February 2018 (2018-02-01) claims, examples	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/035805

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2020-2296 A	09 Jan. 2020	(Family: none)	
JP 2017-119756 A	06 Jul. 2017	(Family: none)	
JP 63-286413 A	24 Nov. 1988	US 4891410 A	
		claims, column 3, line 56 to column 4, line 16, examples	
WO 2018/227173 A1	13 Dec. 2018	JP 2020-523442 A	
		claims, paragraphs [0015], [0028], [0032], [0033], [0040], [0043], examples (table 1)	
		US 2018/0355090 A1	
		CN 110719924 A	
JP 1-182307 A	20 Jul. 1989	(Family: none)	
WO 2015/111675 A1	30 Jul. 2015	US 2016/0333235 A1	
		claims, paragraphs [0084]-[0096]	
		CN 105916935 A	
		KR 10-2016-0103063 A	
JP 2018-16738 A	01 Feb. 2018	CN 107663245 A	
		claims, examples	
		TW 201803912 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/04(2006.01)i; C08F 297/04(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i FI: C08L53/02; C08F297/04; C08F8/04														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F8/00-8/50; C08F293/00-297/08; C08L53/00-53/02														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
P, X	JP 2020-2296 A（日本ゼオン株式会社）09.01.2020（2020 - 01 - 09） 特許請求の範囲，[0028]-[0031]，[0051]-[0058]，実施例	1-5, 7												
P, A		6												
X	JP 2017-119756 A（日本ゼオン株式会社）06.07.2017（2017 - 07 - 06） 特許請求の範囲，[0048]-[0050]，[0055]，[0075]-[0079]，[0110]，実施例	1-7												
X	JP 63-286413 A（ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト）24.11.1988 （1988 - 11 - 24） 特許請求の範囲，第3頁右上欄第10-18行，第4頁左上欄第16行-右上欄第20行，実 施例	1-4, 7												
A		5, 6												
X	WO 2018/227173 A1（KRATON POLYMERS LLC）13.12.2018（2018 - 12 - 13） 請求の範囲，[0015]，[0028]，[0032]，[0033]，[0040]，[0043]，実施例（[表 1]）	1-4, 7												
A	JP 1-182307 A（旭化成工業株式会社）20.07.1989（1989 - 07 - 20） 特許請求の範囲，第5頁左上欄第7行-右上欄第12行	1-7												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 26. 11. 2020	国際調査報告の発送日 08. 12. 2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 佐藤 のぞみ 4J 4513 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/111675 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 30.07.2015 (2015 - 07 - 30) 請求の範囲, [0038], [0043], [0044], [0054]-[0065], [0169]	1-7
A	JP 2018-16738 A (日本ゼオン株式会社) 01.02.2018 (2018 - 02 - 01) 特許請求の範囲, 実施例	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/035805

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-2296	A	09.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	2017-119756	A	06.07.2017	(ファミリーなし)	
JP	63-286413	A	24.11.1988	US 4891410 A	
				特許請求の範囲, 第3欄第56行-第4欄第16行, 実施例	
WO	2018/227173	A1	13.12.2018	JP 2020-523442 A	
				特許請求の範囲, [0015], [0028], [0032], [0033], [0040], [0043], 実施例 ([表1])	
				US 2018/0355090 A1	
				CN 110719924 A	
JP	1-182307	A	20.07.1989	(ファミリーなし)	
WO	2015/111675	A1	30.07.2015	US 2016/0333235 A1	
				特許請求の範囲, [0084]-[0096]	
				CN 105916935 A	
				KR 10-2016-0103063 A	
JP	2018-16738	A	01.02.2018	CN 107663245 A	
				特許請求の範囲, 実施例	
				TW 201803912 A	