(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
2022年4月28日(28.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/085492 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) *C08L 23/00* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/037373

(22) 国際出願日： 2021年10月8日(08.10.2021)

(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 2020-175294 2020年10月19日(19.10.2020) 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).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/085492 A1

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, STRETCHABLE FILM, SHEET AND TUBE

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、伸縮性フィルム、シートおよびチューブ

(57) **Abstract:** A resin composition is provided which contains: a hydrogenated block copolymer composition containing a hydrogenated block copolymer A represented in a specific general formula (A) and a hydrogenated block copolymer B represented in a specific general formula (B); and a polyolefin-base thermoplastic resin C, wherein the weight ratio of the hydrogenated block copolymer A and the hydrogenated block copolymer B is within a specific range, and the hydrogenation ratio of olefins in the polymer components configuring the hydrogenated block copolymer composition is within a specific range.

(57) 要約：特定の一般式（Ａ）で表される水添ブロック共重合体Ａおよび特定の一般式（Ｂ）で表される水添ブロック共重合体Ｂを含有する水添ブロック共重合体組成物と、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとを含有する樹脂組成物であって、水添ブロック共重合体Ａと水添ブロック共重合体Ｂとの重量比が特定の範囲であり、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特定の範囲である樹脂組成物を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂組成物、伸縮性フィルム、シートおよびチューブ

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、引張応力と復元力とが高いレベルで両立され、耐衝撃性に優れ、熱安定性にも優れた成形体を与えることができる樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] スチレン－イソプレン－スチレンブロック共重合体（ＳＩＳ）やスチレン－ブタジエン－スチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）などの芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体は、種々の面において特徴的な性質を有する熱可塑性エラストマーであることから、様々な用途に用いられている。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は、熱可塑性エラストマーのなかでも、特に伸縮性に富むことから、伸縮性が要求されるフィルム、シート、チューブ等の材料として用いられている。

[0003] このように、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む樹脂組成物は、伸縮性、特に、引張応力と復元力との両立が要求される成形体の材料として用いられている。しかしながら、引張応力と復元力は、一方の特性を高めると他方の特性が低下する傾向があり、引張応力と復元力はいわゆるトレードオフの関係があるため、これらの両立が求められていた。また、成形体の耐久性向上等のため、樹脂組成物としては、得られる成形体の耐衝撃性や熱安定性を改善できるものが求められている。

[0004] たとえば、特許文献１には、分子中に、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック（Ｃ）と、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック（Ｂ）と、芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック（Ｓ）とを有する水素化ブロック共重合体であって、前記重合体ブロック（Ｂ）は、重合体ブロック（Ｂ１）及び（Ｂ２）を含み、前記水素化ブロック共重合体中、前記重

合体ブロック（Ｃ）の含有量が１～２０質量％であり、前記重合体ブロック（Ｂ）の含有量が７３～９７質量％であり、前記重合体ブロック（Ｓ）の含有量が１～１５質量％であり、前記重合体ブロック（Ｃ）の水素化前のビニル結合量が１～２５ｍｏｌ％であり、前記重合体ブロック（Ｂ１）のビニル結合量が４０～６０ｍｏｌ％であり、前記重合体ブロック（Ｂ２）のビニル結合量が６０～１００ｍｏｌ％であり、水素化率が８０ｍｏｌ％以上である、水素化ブロック共重合体が開示されている。しかしながら、特許文献１の技術では、得られる成形体の引張応力と復元力とを高いレベルで両立することはできなかった。また、特許文献１の技術では、得られる成形体の耐衝撃性が不足するため、耐衝撃性の改善が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２０１７／１８８１９０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、引張応力と復元力とが高いレベルで両立され、耐衝撃性に優れ、熱安定性にも優れた成形体を与えることができる樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[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、特定の一般式（Ａ）で表される水添ブロック共重合体Ａおよび特定の一般式（Ｂ）で表される水添ブロック共重合体Ｂを含有する水添ブロック共重合体組成物と、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとを含有する樹脂組成物であって、水添ブロック共重合体Ａと水添ブロック共重合体Ｂとの重量比が特定の範囲であり、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特定の範囲である樹脂組成物によれば、引張応力と復元力とが高いレベルで両立され、耐衝撃性に優れ、熱安定性にも優れた成形体を与

え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および下記一般式（Ｂ）で表される水添ブロック共重合体Ｂを有する水添ブロック共重合体組成物と、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ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組成物における、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、

前記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％である樹脂組成物が提供される。

$Ar1^{a}-HD^{a}-Ar2^{a}$ （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、$Ar1^{a}$、$Ar2^{a}$、$Ar1^{b}$、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（$Ar1^{a}$））は２．６～６６であり、$Ar1^{b}$の重量平均分子量（Ｍｗ（$Ar1^{b}$））に対する、$Ar2^{b}$の重量平均分子量（Ｍｗ（$Ar2^{b}$））の比（Ｍｗ（$Ar2^{b}$）／Ｍｗ（$Ar1^{b}$））は０．９５～１．０５である。）

[0009] 本発明の樹脂組成物において、前記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。

本発明の樹脂組成物において、前記水添ブロック共重合体組成物の上記一般式（Ａ）および一般式（Ｂ）における、HD^{a}およびHD^{b}が、それぞれ、ビニル結合含有量が１～８０モル％であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物において、前記水添ブロック共重合体組成物の上記一般式（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、１０，０００～３００，０００の範囲であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物において、前記水添ブロック共重合体Ａおよび前記水添ブロック共重合体Ｂの合計含有量に対する、前記ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃの含有量の比率（Ｃ／Ａ＋Ｂ）が、重量比で、１０／９０～９０／１０であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物において、前記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が、３０，０００～４００，０００であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物において、前記ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃが、ポリプロピレン系樹脂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樹脂組成物を用いてなる伸縮性フィルム、シート、チューブが提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、引張応力と復元力とが高いレベルで両立され、耐衝撃性に優れ、熱安定性にも優れた成形体を与えることができる樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の樹脂組成物は、後述する一般式（Ａ）で表される水添ブロック共重合体Ａと、後述する一般式（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と、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ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組成物における、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、

前記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。

[0013] 本発明で用いる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とを含有してなるものである。

$$Ar1^{a}-HD^{a}-Ar2^{a} \quad (A)$$

$$Ar1^{b}-HD^{b}-Ar2^{b} \quad (B)$$

[0014] 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。

[0015] 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、$Ar1^{b}$の重量平均分子量（Mw（$Ar1^{b}$））に対する、$Ar2^{b}$の重量平均分子量（Mw（$Ar2^{b}$））の比（Mw（$Ar2^{b}$）／Mw（$Ar1^{b}$））は０．９５～１．０５である。また、HD^{b}は、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックである。

[0016] 本発明で用いる水添ブロック共重合体組成物としては、特に限定されないが、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ることが好ましい。

[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て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。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の含有量は、芳香族ビニル重合体ブロック全体に対して、８０重量％以上であることが好ましく、９０重量％以上であることがより好ましく、実質的に１００重量％であることが特に好ましい。

[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Ａｒ１^{a}、Ａｒ２^{a}、Ａｒ１^{b}、Ａｒ２^{b}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ＨＤ^{a}、ＨＤ^{b}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、重合反応性の観点から、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。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て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。各水添重合体ブロックにおける共役ジエン単量体単位（水素化された共役ジエン単量体単位も含む）の含有量は、共役ジエン重合体ブロック全体に対し、８０重量％以上であることが好ましく、９０重量％以上であることがより好ましく、実質的に１００重量％であることが特に好ましい。

[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（水素化された共役ジエン単量体単位も含む）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、Ａｒ１ａの重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１ａ））に対する、Ａｒ２ａの重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ２ａ））の比（Ｍｗ（Ａｒ２ａ）／Ｍｗ（Ａｒ１ａ））が２．６～６６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Ａｒ１ａ、共役ジエン重合体の水添重合体ブロックＨＤａ、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Ａｒ２ａ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、Ｍｗ（Ａｒ２ａ）／Ｍｗ（Ａｒ１ａ）は、２．６～６６の範囲である。Ｍｗ（Ａｒ２ａ）／Ｍｗ（Ａｒ１ａ）が小さすぎても、あるいは、大きすぎても、得られる成形体の引張応力と復元力とを両立することが困難となる。Ｍｗ（Ａｒ２ａ）／Ｍｗ（Ａｒ１ａ）は、耐衝撃性の観点から、好ましくは４～４０の範囲、より好ましくは４．５～３５の範囲である。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（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）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Ａｒ１ａの重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１ａ））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である。Ｍｗ（Ａｒ１ａ）を上記範囲とすることで、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。

[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Ａｒ２ａの重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ２ａ））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である。Ｍｗ（Ａｒ２ａ）を上記範囲とすることで、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。

[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、好ましくは１～８０モル％であり、より好ましくは１０～６０モル％であり、さらに好ましくは２０～４０モル％である。ビニル結合含有量を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体Ａとポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとの相溶性を高めることができ、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。共役ジエン重合体の水添重合体ブロックのビニル結合含有量は、溶媒として重クロロホルムを用いる^{1}Ｈ－ＮＭＲにより求めることができる。

[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（Ｍｗ（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、特に好ましくは２０，０００～８０，０００である。

[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３０～９５重量％であり、より好ましくは３５～９０重量％であり、さらに好ましくは４０～８７重量％、特に好ましくは４３～８５重量％である。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、高速液体クロマトグラフィの測定における、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ることができる。

[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Ａｒ１^{b}、Ａｒ２^{b}が結合して構成される芳香族ビニル－共役ジエン－芳香族ビニルブロック共重合体の水素化物である。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Ａｒ１^{b}、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）、Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））は、Ａｒ１^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}））に対する、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））の比（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}）／Ｍｗ（Ａｒ１^{b}））が０．９５～１．０５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Ａｒ１^{b}、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）、Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））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である。Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）およびＭｗ（Ａｒ２^{b}）を上記範囲とすることで、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。２つの芳香族ビニル重合体ブロックＡｒ１^{b}、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）、Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））は、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、Ａｒ１^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}））に対する、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））の比（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}）／Ｍｗ（Ａｒ１^{b}））が０．９５～１．０５の範囲にあればよいが、０．９７～１．０３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Ａｒ１^{b}、Ａｒ２^{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（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）、Ｍｗ（Ａｒ２^{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Ａｒ１^{a}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））と、等しくてもよく、異なってもよいが、実質的に等しいことがより好ましい。たとえば、Ａｒ１^{a}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））に対する、Ａｒ１^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}））の比（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）／Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））が０．９～２．２の範囲にあってよく、

Ａｒ１^{a}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））に対する、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））の比（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}）／Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））が０．９～２．２の範囲にあってもよい。また、たとえば、Ａｒ１^{a}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））に対する、Ａｒ１^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}））の比（Ｍｗ（Ａｒ１^{b}）／Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））が０．９５～１．０５の範囲にあるか、あるいは、Ａｒ１^{a}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ１^{a}））に対する、Ａｒ２^{b}の重量平均分子量（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}））の比（Ｍｗ（Ａｒ２^{b}）／Ｍｗ（Ａｒ１^{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、好ましくは１～８０モル％であり、より好ましくは１０～６０モル％であり、さらに好ましくは２０～４０モル％である。ビニル結合含有量を上記範囲とすることで、水添ブロック共重合体Ｂとポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとの相溶性を高めることができ、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。共役ジエン重合体の水添重合体ブロックのビニル結合含有量は、溶媒として重クロロホルムを用いる^{1}Ｈ－ＮＭＲにより求めることができる。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。たとえば、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に対する、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の比が０．９５～１．０５の範囲にあることが好ましい。

[0037] なお、本発明で用いる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ＨＤᵇ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もよい。

Ａｒ１ᵇ－（ＨＤᵇ’－Ｘ－ＨＤᵇ’’）－Ａｒ２ᵇ

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ＨＤᵇが、カップリング剤の残基Ｘを介して、ＨＤᵇ’、ＨＤᵇ’’がカップリングされてなるような態様であってもよい。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ＨＤᵇの重量平均分子量（Ｍｗ（ＨＤᵇ））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、特に好ましくは２０，０００～８０，０００である。

[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１０～３５重量％であり、より好ましくは１２～３２重量％であり、さらに好ましくは１５～３０重量％である。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、高速液体クロマトグラフィの測定における、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ることができる。

[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] 本発明で用いる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（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比〔（Ｍｗ）／（Ｍｎ）〕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] 本発明で用いる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、１０／９０～８０／２０である。重量比（Ａ／Ｂ）が小さすぎても、大きすぎても、高い弾性率と小さい永久伸びとを両立することが困難となる。重量比（Ａ／Ｂ）は、好ましくは１２／８８～６０／４０、より好ましくは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、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。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、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ることができる。

[0043] また、本発明で用いる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として、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が上記範囲であるものを含有する樹脂組成物によれば、高い弾性率と小さい永久伸びとを高いレベルで両立したまま、優れた熱安定性を得ることができ、さらには、優れた耐衝撃性をも得ることができるものである。

[0044] 本発明で用いる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％の範囲である。オレフィンの水添率が低すぎると、樹脂組成物が熱安定性に不十分なものとなってしまう。オレフィンの水添率は、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上記範囲であることにより、得られる成形体の優れた引張応力、復元力、耐衝撃性を保持したまま、熱安定性をより高めることができる。オレフィンの水添率は、溶媒として重クロロホルムを用いる^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル測定により求めることができる。

[0045] また、本発明で用いる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０～３００ｇＩ$_2$／１００ｇの範囲内であることが好ましく、０～１５０ｇＩ$_2$／１００ｇの範囲内であることがより好ましく、０～１２５ｇＩ$_2$／１００ｇの範囲内であることがさらに好ましく、０～１００ｇＩ$_2$／１００ｇの範囲内であることがことさらに好ましく、０～７５ｇＩ$_2$／１００ｇの範囲内であることが特に好ましく、０～３０ｇＩ$_2$／１００ｇの範囲内であることが最も好ましい。ヨウ素価が上記範囲内であることにより、得られる成形体の優れた引張応力、復元力、耐衝撃性を保持したまま、熱安定性をより高めることができる。ヨウ素価は、ＪＩＳ　Ｋ００７０に基づき求めることができる。

[0046] 本発明で用いる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２０～７０重量％であり、より好ましくは２５～６０重量％、さらに好ましくは３０～５０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、得られる成形体の引張応力と復元力とをより高いレベルで両立することができる。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。全体の芳香族ビニル単量体単位含有量は、溶媒として重クロロホルムを用いる^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定により求めることができる。

[0047] 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。同様の方法により、各ブロック共重合体中の芳香族ビニル単量体単位含有量および共役ジエン単量体単位含有量を求めることができる。

[0048] 本発明で用いる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。

[0049] また、本発明で用いる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（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）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１．０１～１０であり、より好ましくは１．０２～５、さらに好ましくは１．０３～３である。

[0050] また、本発明で用いる水添ブロック共重合体組成物のメルトインデックスは、好ましくは０．１～１５０ｇ／１０ｍｉｎであり、より好ましくは３～１００ｇ／１０ｍｉｎであり、さらに好ましくは５～５０ｇ／１０ｍｉｎである。水添ブロック共重合体組成物のメルトインデックスは、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８（Ｇ条件、２００℃、５ｋｇ）に準拠して測定することができる

。

[0051] 本発明で用いる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、以下に説明する製造方法が好適である。

[0052] すなわち、本発明で用いる水添ブロック共重合体組成物の製造方法は、下記の（１）～（７）の工程を有する製造方法であることが好ましい。

（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

[0053] ＜工程（１）＞

こ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。

[0054] 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列希土類金属化合物などが挙げられる。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] また、上記以外に、ネオジム、サマリウム、ガドリニウムなど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、ガドリニウムなど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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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、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－ｔ－アミルオキシド、カリウム－ｔ－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。

[0062] 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。

[0063] 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充分な圧力の範囲内とすればよく、特に限定されない。

[0064] 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Ａｒ１^{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^{b}、Ａｒ２^{b}のいずれか一方（すなわち、Ａｒ１^{b}またはＡｒ２^{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。

[0065] ＜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。

[0066] 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。

[0067] 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。）。

[0068] ＜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－芳香族ビニルブロック共重合体を含有する溶液を得る。

[0069] 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－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。

[0070] 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－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Ａｒ１^{b}、Ａｒ２^{b}のうち一方（すなわち、Ａｒ１^{b}またはＡｒ２^{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Ａｒ１^{b}を形成した場合には、Ａｒ２^{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。）。

[0071] ＜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－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。

[0072] 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。

[0073] 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、金属アリールオキシド、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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] ＜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。

[0077] 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。

[0078] 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}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Ａｒ２^{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。）。

[0079] ＜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。

[0080] 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。

[0081] 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Ｉ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。

[0082] 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号公報等に開示されている方法に従って行うことができる。

[0083] 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０．１～１５ＭＰａであり、より好ましくは０．２～１０ＭＰａ、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。

[0084] ＜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。

[0085] 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、上述したものを用いることができる。

[0086] 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スパン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。

[0087] 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。

[0088] 上記した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。

[0089] なお、本発明における水添ブロック共重合体組成物を製造する際には、上記した好適な製造方法（工程（１）～（７）を備える製造方法）のほかに、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も好ましく用いられる。

（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

（３ａ）：上記（２ａ）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

（４ａ）：上記（３ａ）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

（５ａ）：上記（４ａ）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

（６ａ）：上記（５ａ）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

[0090] ＜工程（１ａ）、工程（２ａ）＞

工程（１ａ）、工程（２ａ）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。

[0091] ＜工程（３ａ）＞

工程（３ａ）においては、上記工程（２ａ）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。

[0092] 工程（３ａ）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。

[0093] 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、ジブロモエタン、メチレンクロライド、ジブロモメタンなどの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。

[0094] 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。

[0095] 以上のようにして、工程（３ａ）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。

[0096] ＜工程（４ａ）＞

次に、工程（４ａ）においては、上記工程（３ａ）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。

[0097] 工程（４ａ）によれば、上記工程（３ａ）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。

[0098] このとき、工程（４ａ）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}を構成することとなる。そのため、工程（４ａ）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Ａｒ２^{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。）。

[0099] ＜工程（５ａ）、工程（６ａ）＞

そして、工程（４ａ）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（５ａ）、工程（６ａ）における操作を経て、本発明で用いる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（５ａ）、工程（６ａ）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。

[0100] 本発明の樹脂組成物は、上記の水添ブロック共重合体組成物に加えて、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃを含有してなるものである。

[0101] 本発明で用いるポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとしては、オレフィンを

主たる繰り返し単位とする熱可塑性を有する樹脂であれば特に限定されず、α－オレフィンの単独重合体、２種以上のα－オレフィンの共重合体、およびα－オレフィンとα－オレフィン以外の単量体との共重合体の何れであってもよく、また、これらの（共）重合体を変性したものであってもよい。ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとしては、芳香族ビニル重合体単位を実質的に含有しないものが好ましい。また、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとしては、α－オレフィン単位の含有量が９０重量％以上であるものが好ましく、９５重量％以上であるものがより好ましく、実質的に１００重量％であるものがさらに好ましい。

[0102] 本発明で用いるポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとしては、エチレン、プロピレン等のα－オレフィンの単独重合体または共重合体、たとえば、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、メタロセンポリエチレンなどのポリエチレン、ポリプロピレン、メタロセンポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテンなどのα－オレフィン単独重合体；エチレンと他のα－オレフィンとの共重合体、たとえば、エチレン－プロピレンランダム共重合体、エチレン－プロピレンブロック共重合体、エチレン－ブテン－１共重合体、エチレン－プロピレン－ブテン－１共重合体およびエチレン－環状オレフィン共重合体；α－オレフィンを主体とする、α－オレフィンとカルボン酸不飽和アルコールとの共重合体およびその鹸化物、例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体；α－オレフィンを主体とする、α－オレフィンとα，β－不飽和カルボン酸エステルまたはα，β－不飽和カルボン酸等との共重合体、例えば、エチレン－α，β－不飽和カルボン酸エステル共重合体（エチレン－アクリル酸エチル共重合体、エチレン－メタクリル酸メチル共重合体など）、エチレン－α，β－不飽和カルボン酸共重合体（エチレン－アクリル酸共重合体、エチレン－メタクリル酸共重合体等）；ポリエチレンやポリプロピレンなどのα－オレフィン（共）重合体をアクリル酸、メタクリル酸、マレイ

ン酸、無水マレイン酸、フマール酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸および／またはその無水物で変性した酸変性オレフィン樹脂；エチレンとメタクリル酸との共重合体などにＮａイオンやＺｎイオンなどを作用させたアイオノマー樹脂；これらの混合物；を挙げることができる。これらの中でも、ポリプロピレン系樹脂（すなわち、プロピレンの単独重合体または主成分としてのプロピレンと他のα－オレフィンとの共重合体）が好ましく、プロピレンの単独重合体または主成分としてのプロピレンとエチレンの共重合体がより好ましい。ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単位の含有量が５０重量％以上であるものが好ましく、プロピレン単位の含有量が７５重量％以上であるものがより好ましい。なお、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃは、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0103] ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとしては、具体的には、商品名「Ｖｉｓｔａｍａｘｘ６１０２」（エクソン社製、プロピレン単位を主成分として含むプロピレン－エチレン共重合体、エチレン含有率１６％、ＭＦＲ３ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃、２．１６ｋｇＡＳＴＭＤ１２３８）、密度０．８６２ｇ／ｃｍ^3））、商品名「ＰＴ－１００」（ＬＣＹＣＨＥＭＩＣＡＬ社製）、ホモポリプロピレン、ＭＦＲ１．６ｇ／１０分（２３０℃、２１．６Ｎ）、融点１６４℃、プロピレン含有量１００モル％）等を用いることができる。

[0104] ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃの重量平均分子量は、特に限定されないが、通常１００００～５０００００００の範囲で選択され、好ましくは５００００～８０００００の範囲で選択される。

[0105] ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃの密度は、通常０．８０～０．９５ｇ／ｃｍ^{3}の範囲で選択され、好ましくは０．８５～０．９４ｇ／ｃｍ^{3}の範囲で選択される。

[0106] ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃのメルトインデックスは、ＡＳＴＭ Ｄ－１２３８（Ｇ条件、２００℃、５ｋｇ）に準拠して測定される値として、通常１～１０００ｇ／１０ｍｉｎの範囲で選択され、好ましくは３～５００ｇ／１０ｍｉｎの範囲で選択される。

[0107] 本発明の樹脂組成物において、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の合計含有量に対する、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃの含有量の比率（Ｃ／Ａ＋Ｂ）は、重量比で、１０／９０～９０／１０であることが好ましく、３０／７０～８５／１５であることがより好ましく、５０／５０～８０／２０であることがさらに好ましい。該含有量の比率がこの範囲にあることにより、得られる成形体の引張応力、復元力、耐衝撃性をよりバランスよく高めることができる。

[0108] 本発明の樹脂組成物は、さらに、必要に応じて、酸化防止剤、粘着付与樹脂、軟化剤、抗菌剤、光安定剤、紫外線吸収剤、染料、滑剤等を含有してもよい。

[0109] 本発明の樹脂組成物は、水添ブロック共重合体組成物およびポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ以外に、必要に応じて酸化防止剤を含有することができる。その種類は特に限定されず、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燐酸塩類；を使用することができる。酸化防止剤の使用量は、特に限定されないが、水添ブロック共重合体組成物１００重量部に対し、通常１０重量部以下であり、好ましくは０．５～５重量部である。なお、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て用いてもよい。また、樹脂組成物へ酸化防止剤を配合する時期は特に限定されず、たとえば、樹脂組成物を構成するために用いる水添ブロック共重合体組成物に予め添加しておいてもよいし、水添ブロック共重合体組成物とポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとを混合する際に添加してもよい。

[0110] 本発明の樹脂組成物は、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、水添ブロック共重合体Ｂおよびポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ以外の重合体成分を含むものであってもよい。

[0111] 本発明の樹脂組成物が含有し得る、水添ブロック共重合体Ａ、水添ブロック共重合体Ｂおよびポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ以外の重合体成分としては、たとえば、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、芳香族ビニル－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－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；ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル－スチレン共重合体、アクリロニトリル－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。

[0112] 本発明の樹脂組成物において、水添ブロック共重合体Ａ、水添ブロック共重合体Ｂおよびポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ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く、５重量％以下であることがさらに好ましく、１重量％以下であることが特に好ましく、実質的に０重量％であることが最も好ましい。

[0113] 本発明の樹脂組成物は、たとえば、ブロック共重合体組成物とポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃと、必要に応じて用いられる各種添加剤とを混合する方法により製造することができる。これらの成分を混合する方法としては特に限定されず、たとえば、各成分をバンバリーミキサー、ニーダー、ラボプラストミル、単軸押出機、２軸押出機等の混練装置で加熱溶融混合する方法、各成分を溶剤に溶解し均一に混合した後、溶剤を加熱などにより除去する方法等を挙げることができる。これらの中でも、混合をより効率的に行う観点から、加熱溶融混合する方法が好ましい。なお、加熱溶融混合する際の温度は、特に限定されるものではないが、通常１００～２５０℃の範囲である。

[0114] 本発明の樹脂組成物は、成形体としても用いることができる。本発明の樹

脂組成物を用いて得られる成形体は、引張応力と復元力とが高いレベルで両立され、耐衝撃性に優れ、かつ、熱安定性にも優れていることから、伸縮性や、耐衝撃性や、熱安定性が求められる各種用途に用いることができる。

[0115] 本発明の樹脂組成物は、たとえば、衣料、食品、日用雑貨、工業資材等を包装するために用いられる包装用フィルムや包装容器、手袋、エラスティックバンド、コンドーム、ＯＡ機器、事務用等の各種ロール、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、制振ダンパー材等に用いられる成形材料、衣料、スポーツ用品等に用いられる弾性繊維、各種チューブ材料等の用途に用いることができる。

[0116] 本発明の樹脂組成物を用いて得られる成形体は、上述した水添ブロック共重合体Ａ、水添ブロック共重合体Ｂおよびポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃを含有する。成形体中における、これらの成分の含有比率は、樹脂組成物におけるこれらの成分の含有比率と同様であり、好適な範囲も同様である。

[0117] 本発明の樹脂組成物は、特に限定されないが、たとえば、押出成形法、射出成形法、キャスト成形法等により成形することができる。

[0118] 本発明の樹脂組成物を押出成形法により成形することで、フィルム、シート、チューブ等の各種形状の成形体を得ることができる。押出成形法としては、本発明の樹脂組成物を加熱し、本発明の樹脂組成物に含まれる熱可塑性の重合体成分を溶融させた後、押出機から押し出す成形方法を採用するものであれば、特に限定されず、押し出した樹脂組成物中に空気を吹き込むインフレーション成形であってもよい。

[0119] 押出成形法により樹脂組成物を成形する際の成形温度としては、樹脂組成物の温度として、好ましくは２５５℃以下であり、より好ましくは２５０℃以下であり、下限は樹脂組成物に含まれる熱可塑性の重合体成分を溶融可能な温度であればよいが、たとえば、２００℃以上である。成形温度を上記範囲内とすることにより、均質で形状の均一性にも優れた成形体が得られる。

[0120] 押出成形法に用いる押出機としては、特に限定されず、単軸押出機や二軸

押出機等を用いることができる。

[0121] また、本発明の樹脂組成物を射出成形法により成形することで、包装容器等の任意形状の成形体を得ることができる。射出成形の温度としては、押出成形温度と同様の温度を採用することができる。射出成形法に用いる射出成形機としては、特に限定されず、公知の射出成形機を用いることができる。

[0122] また、本発明の樹脂組成物をキャスト成形法により成形することで、フィルムなどの成形体を得ることができる。キャスト成形法においては、本発明の樹脂組成物を溶媒に溶解または分散させてなる溶液または分散液をキャストし、溶媒を除去することにより、フィルムなどの成形体に成形することができる。

[0123] 本発明の樹脂組成物を用いて、上述した押出成形法やキャスト成形法等により成形することで、本発明の伸縮性フィルムを得ることできる。本発明の伸縮性フィルムを成形する方法としては、平滑な伸縮性フィルムを良好な生産性で得る観点から、押出成形法が好ましく、なかでもＴ－ダイを用いた押出成形法がより好ましい。Ｔ－ダイを用いた押出成形法の具体例としては、単軸押出機や二軸押出機等のスクリュー押出機に装着したＴ－ダイから、上述した成形温度で加熱溶融した樹脂組成物を押出し、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。なお、引き取りロールで冷却する際に、伸縮性フィルムを延伸してもよい。また、伸縮性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、不織布又は離型紙からなる基材の上に樹脂組成物の溶融物をコーティングしながらフィルム化してもよいし、樹脂組成物の溶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。そのようにして得られた伸縮性フィルムは、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。

[0124] 伸縮性フィルムの厚みは、特に限定されないが、通常、０．０１～５ｍｍであり、０．０３～０．５ｍｍが好ましい。

[0125] 本発明の伸縮性フィルムは、その用途に応じて、単層のまま用いることも

できるし、他の部材と積層して多層体として使用することもできる。単層のまま用いる場合の具体例としては、紙おむつや生理用品等の衛生用品に用いられる伸縮性フィルム（エラスティックフィルム）、光学フィルム等を保護するための保護フィルム、容器の収縮包装や熱収縮ラベルとして用いられる熱収縮性フィルムとしての利用を挙げることができる。多層体とする場合の具体例としては、フィルムをスリット加工した後、これにホットメルト粘接着剤等を塗布してテープとし、このテープを縮めた状態で不織布、織布、プラスチックフィルム、又はこれらの積層体に接着し、テープの縮みを緩和することにより、伸縮性のギャザー部材を形成する場合を挙げることができる。さらに、その他用途に応じ、公知の方法に従って適宜加工し、例えば、伸縮性シップ用基材、手袋、手術用手袋、指サック、止血バンド、避妊具、ヘッドバンド、ゴーグルバンド、輪ゴム等の伸縮性部材として用いることもできる。

[0126] 本発明の樹脂組成物を用いて、上述した押出成形法等により成形することで、本発明のシートを得ることができる。本発明のシートの厚みは、特に限定されないが、通常、０．５～３０ｍｍであり、１～１０ｍｍが好ましい。本発明のシートは、たとえば、衣料、食品、日用雑貨、工業資材等を包装するための包装容器材料、電気電子機器用防振シート、衝撃吸収シート、衝撃緩衝シート、住宅用制振シート、制振ダンパー材等に用いられる成形材料等の用途に用いることができる。

[0127] 本発明の樹脂組成物を用いて、上述した押出成形法等により成形することで、本発明のチューブを得ることができる。本発明のチューブは、たとえば、バキュームコントロールチューブ、エミッションコントロールチューブ、フューエルラインチューブ、エアーブレーキチューブ等の自動車用チューブ、油圧機器用チューブ、空圧機器用チューブ、集中潤滑機器用チューブ、塗装機器用チューブ、化学プラント用チューブ、溶剤・薬液移送用チューブ、各種液化ガス移送用チューブ、食品関連機器用チューブ、理化学機器用チューブ、定量ポンプ用チューブ、紡績機械用チューブ、荷造機械用チューブ、

印刷機械用チューブ、伝導機械用チューブ、水処理装置用チューブ、流体素子用チューブ、産業ロボット用チューブ、産業車両用チューブ、農業機械用チューブ、建設機械用チューブ、工作機械用チューブ、射出成形機用チューブ、省力機械用チューブ、エアードライバー・エアーハンマー等のエアー工具用チューブ、稼働部のチューブ、空気圧／電気信号用チューブ、空気圧／信号用チューブ、耐熱・高絶縁・高周波特性を必要とする機器用チューブ、スポット溶接機器用チューブ等の各種産業機械・産業車両用チューブ、医療機器用チューブ等として用いることができる。

実施例

[0128] 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重量基準である。

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。

[0129] 〔重量平均分子量、分子量分布〕

流速０．３５ｍｌ／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の分子量に基づくチャートを得て、得られたチャートに基づいて求めた。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、分子量の較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。

[0130] 〔（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。

[0131] 〔（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１００ｍｌを入れた反応容器に、試料を３００ｍｇ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１７０ｍｌ／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５０ｍｌと水素化リチウムアルミニウム４７０ｍｇ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。

[0132] 〔（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。

[0133] 〔（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。

[0134] 〔（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〕

溶媒として重クロロホルムを用いた^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定に基づき求めた。

[0135] 〔（水添）イソプレン重合体ブロックのビニル結合含有量〕

溶媒として重クロロホルムを用いた^{1}Ｈ－ＮＭＲの測定に基づき求めた。

[0136] 〔（水添）ブロック共重合体組成物のオレフィン水添率（モル％）〕

溶媒として重クロロホルムを用いた^{1}Ｈ－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（モル％）を算出した。

^{1}Ｈ－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　ｓｅｒｉｅｓＡＬ４００（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。

[0137] 〔（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。

[0138] 〔（水添）ブロック共重合体組成物のメルトインデックス〕

ＡＳＴＭ　Ｄ－１２３８（Ｇ条件、２００℃、５ｋｇ）に準拠して測定した。

[0139] 〔２００％モジュラス〕

実施例および比較例で得られたフィルムを切り取ることで、幅２５ｍｍの試料を作成し、一方を成形時の溶融流れ垂直方向に沿って測定した。測定手順は以下の通りである。ＯＲＩＥＮＴＥＣ社製のテンシロン万能試験機ＲＴＣ－１２１０に試料を無張力でチャック間距離４０ｍｍとして固定した。そして、試料を３００ｍｍ／分の速度で２００％まで延伸し、次いで試料を３００ｍｍ／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２００％伸張時の引張応力を、２００％モジュラスとして求めた。２００％モジュラスが高いほど、引張応力が優れると判断できる。

[0140] 〔永久伸び〕

実施例および比較例で得られたフィルムについて、上記のテンシロン万能試験機を用いて、ＡＳＴＭ　４１２に準拠して、成形時の溶融流れ垂直方向に沿って測定した。具体的には、サンプル形状はＤｉｅＡを使用し、伸張前の標線間距離を４０ｍｍとして伸縮性フィルムを伸び率２００％で伸張させ、そのままの状態で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。

永久伸び（％）＝（Ｌ１－Ｌ０）／Ｌ０×１００

Ｌ０：伸張前の標線間距離（ｍｍ）

Ｌ１：収縮させて１０分間放置後の標線間距離（ｍｍ）

永久伸びが小さいほど、復元力が優れると判断できる。

[0141] 〔破袋強度〕

実施例および比較例で得られたフィルムを切り取り、１５ｃｍ×９ｃｍのフィルム片を２枚作成し、これらを重ね合わせ、４辺のうち３辺について、１４０℃、０．４ＭＰａ、加熱時間１秒間の条件下にてヒートシールを行うことで、バッグを作成した。得られたバッグに、ヒートシールを行わなかった１辺から、１００ｃｃの水を注入した後、当該１辺を上記同様の条件にてヒートシールを行うことで、内容量１００ｃｃの液体包装容器を作成した。得られた液体包装容器を、鉄板上に、２３℃の環境下で静置した後、液体包装容器の上方から１ｋｇ（９．８Ｎ）の鉄板を３回落下させる、落下試験を行った。落下試験は、まず、液体包装容器から鉄板までの垂直距離を１０ｃｍとして行った。次いで、当該条件では液体包装容器が破袋しない場合には、液体包装容器から鉄板までの垂直距離を２０ｃｍとして、再度落下試験を

行った。同様に、液体包装容器が破袋するまで、１０ｃｍ間隔で、液体包装容器から鉄板までの垂直距離を高くし、破袋が生じない上限の高さ（ｃｍ）を、破袋強度の指標とした。破袋強度の指標が大きいほど、耐衝撃性に優れる傾向があり、破袋強度の指標が４０ｃｍ以上であれば、耐衝撃性に優れると判断できる。

[0142] 〔粘度保持率〕

実施例および比較例で得られたフィルムについて、熱劣化試験（１８０℃×５時間；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、樹脂組成物が熱安定性に優れると判断できる。

粘度保持率（％）＝（熱劣化試験後の溶融粘度／熱劣化試験前の溶融粘度）×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／ｃｍ^2、ダイ形状１ｍｍφ×１０ｍｍの条件で測定した。

[0143] 〔製造例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、エチレングリコールジブチルエーテル２７０．６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％であった。

[0144] 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。

[0145] 次いで、５０～６０℃を保つように温度制御しながら、スチレン１．２２

ｋｇ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－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。

[0146] 次いで、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－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－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。

[0147] 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－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４段目）。このときのスチレンの重合転化率は１００％であった。

[0148] 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－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。

[0149] （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、Ｎｉ（ＡｃＡｃ）$_2$－ＴＩＢＡＬ触媒を、水添前のブロック共重合体組成物に対して０．５％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。

[0150] 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、水添ブロック共重合体組成物（全体）の重量平均分子量および分子量分布、組成物中の各水添ブロック共重合体の重量比率、各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、各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、各水添ブロック共重合体のスチレン単位含有量、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、各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ビニル結合含有量、ならびに水添ブロック共重合体組成物（全体）の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。

[0151] （３）水添ブロック共重合体組成物の回収

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－ｔ－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砕し、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。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、水添ブロック共重合体組成物を得た。得られた水添ブロック共重合体組成物について、ヨウ素価およびメルトインデックスの測定を行った。これらの結果を、表２にまとめて示す。

[0152] 〔製造例２〕

水素添加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、製造例１と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を得て、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0153] 〔製造例３〕

スチレン、エチレングリコールジブチルエーテル、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、および水素添加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、製造例１と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を得て、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0154] 〔製造例４〕

スチレン、エチレングリコールジブチルエーテル、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、および水素添加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、製造例１と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を得て、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0155] 〔製造例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５６．６ｋｇ、エチレングリコールジブチルエーテル４５１．５ミリモル、およびスチレン１．０４ｋｇ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）４５１．５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％であった。

[0156] 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時間重合反応を行うことで、活性末端を有するスチレン－イソプレンジブロック共重合体を含有する溶液を得た（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。

[0157] 次いで、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１５４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－イソプレンジ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－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。

[0158] 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０．９６ｋｇ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－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。

[0159] 最後に、重合停止剤として、メタノール５９５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－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。

[0160] （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、製造例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、製造例１と同様に各測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0161] （３）水添ブロック共重合体組成物の回収

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、製造例１と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を得た後、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0162] 〔製造例６〕

（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、エチレングリコールジブチルエーテル２８４．２ミリモル、およびスチレン１．７５ｋｇ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）２８４．２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。

[0163] 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。

[0164] 次いで、５０～６０℃を保つように温度制御しながら、スチレン１．７５ｋｇ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－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。

[0165] 最後に、重合停止剤として、メタノール５６８．４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－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。

[0166] （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、製造例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、製造例１と同様に各測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0167] （３）水添ブロック共重合体組成物の回収

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、製造例１と同様にして、水添ブロック共重合体組成物を得た後、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0168] 〔製造例７〕

スチレン、エチレングリコールジブチルエーテル、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、および水素添加反応を行わなかったこと以外は、製造例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、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0169] 〔製造例８〕

スチレン、エチレングリコールジブチルエーテル、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、および水素添加反応を行わなかったこと以外は、製造例６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、同様に測定を行った。結果を表２にまとめて示す。

[0170]

[表1]

表 1

	製造例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
シクロヘキサン(kg)	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6	56.6
エチレングリコールジブチルエーテル(ミリモル)	270.6	270.6	273.4	275.4	451.5	284.2	161.6	175.3
n-ブチルリチウム(ミリモル)	270.6	270.6	273.4	275.4	451.5	284.2	161.6	175.3
スチレン(kg) [重合1段目]	1.22	1.22	1.02	0.97	1.04	1.75	1.26	1.75
イソプレン(kg) [重合2段目]	6.49	6.49	5.00	7.30	7.99	6.49	6.49	6.49
スチレン(kg) [重合3段目]	1.22	1.22	1.02	0.97	–	1.75	1.26	1.75
メタノール(ミリモル) [重合3段目の後に添加]	195	195	197	198	–	–	113	–
ジメチルジクロロシラン(ミリモル) [重合3段目の後に添加]	–	–	–	–	154	–	–	–
スチレン(kg) [重合4段目]	1.06	1.06	2.95	0.76	0.96	–	0.97	–
メタノール(ミリモル) [重合4段目の後に添加]	345	345	350	353	595	568.4	210	351

[0171]

[表2]

表 2

	製造例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(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($Ar1^a$)重量平均分子量[$Mw(Ar1^a)$]	5000	5000	4000	3700	2500	–	8000	–
比較的大きいスチレンブロック($Ar2^a$)重量平均分子量[$Mw(Ar2^a)$]	25000	25000	57000	18000	12500	–	40000	–
$Mw(Ar2^a)/Mw(Ar1^a)$	5.0	5.0	14.3	4.9	5.0	–	5.0	–
(水添)インプレンブロック重量平均分子量[$Mw(HD^a)$]	38000	38000	30000	41000	21250	–	64000	–
(水添)インプレンブロックビニル結合含有量(%)	30	29	29	32	31	–	31	–
(水添)ブロック重合体Aのスチレン単位含有量(%)	53	53	75.6	42.5	34.2	–	52	–
(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[$Mw(Ar1^b)$=$Mw(Ar2^b)$]	5000	5000	4000	3700	2500	6000	8000	12000
(水添)インプレンブロック重量平均分子量[$Mw(HD^b)$]	38000	38000	30000	41000	42500	38000	64000	64000
(水添)インプレンブロックビニル結合含有量(%)	30	29	29	32	31	32	31	28
(水添)ブロック重合体Bのスチレン単位含有量(%)	27	27	29	21	14.8	35	28	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	50000	88000	88000
分子量分布	1.031	1.030	1.033	1.032	1.032	1.014	1.032	1.012
スチレン単位含有量(%)	35	35	50	27	20	35	35	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	–
オレフィン水添率(mol%)	100	50	20	80	100	100	0	0
ヨウ素価(gI_2/100g)	0	121.0	148.8	54.3	0	0	241.9	241.9
メルトインデックス(g/10min)	14	22	41	31	28	33	82	62

[0172] 〔実施例１〕

製造例１で得られた水添ブロック共重合体組成物３０部と、ポリプロピレ

ン系樹脂（商品名「Ｖｉｓｔａｍａｘｘ６１０２」、エクソン社製、プロピレン単位を主成分として含むプロピレン－エチレン共重合体、エチレン含有率１６％、ＭＦＲ３ｇ／１０ｍｉｎ（２３０℃、２．１６ｋｇＡＳＴＭＤ１２３８）、密度０．８６２ｇ／ｃｍ^3）７０部とを、Ｔ－ダイを装着した二軸押出機に投入した。そして、この二軸押出機内において、これらを２００℃で加熱溶融、混練することにより、樹脂組成物を構成し、これを２０分間連続してＰＥＴ製離型フィルムに挟み込むようにして押し出すことにより、平均厚さ０．０５ｍｍのフィルム状に成形した後、ＰＥＴ製離型フィルムを除去することにより、フィルムを得た。なお、フィルムの成形条件の詳細は、以下の通りである。

（フィルムの成形条件）

配合物処理速度	：	５ｋｇ／時間
フィルム引き取り速度	：	４ｍ／分
押出機温度	：	投入口１００℃、Ｔ－ダイ２００℃に調整
スクリュー	：	フルフライト
押出機Ｌ／Ｄ	：	３０
Ｔ－ダイ	：	幅２００ｍｍ、リップ０．５ｍｍ

[0173] 得られたフィルムを用いて、２００％モジュラス、永久伸び、破袋強度、粘度保持率を測定した。その結果を表３にまとめて示す。

[0174] 〔実施例２～５、比較例１～３〕

用いる水添ブロック共重合体組成物の種類を表３に示す通りに変更したこと以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物を調製し、フィルムを得た。そして、得られたフィルムを用いて、実施例１と同様に評価を行なった。結果を表３にまとめて示す。

[0175]

[表3]

表 3

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
樹脂組成物の配合(部)									
ブロック共重合体組成物	製造例1	30							
	製造例2		30						
	製造例3			30					
	製造例4				30				
	製造例5					30			
	製造例6						30		
	製造例7							30	
	製造例8								30
ポリプロピレン系樹脂		70	70	70	70	70	70	70	70
引張応力・復元力の評価									
200%モジュラス(MPa)		2.1	1.3	3.2	1.8	3.4	3.1	1.1	1.4
永久伸び(%)		30	23	25	21	22	56	21	71
耐衝撃性の評価									
破袋強度(cm)		70	80	50	70	90	30	80	40
熱安定性の評価									
粘度保持率(%)		100	92	88	95	100	100	75	72

[0176] 表３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と、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃとを含有してなる樹脂組成物によれば、得られるフィルム（成形体）は、引張応力と復元力とが高いレベルで両立され、耐衝撃性に優れ、熱安定性にも優れたものであった（実施例１～５）。

[0177] 一方、一般式（Ａ）で表される水添ブロック共重合体Ａを含有しなかった場合には、得られるフィルム（成形体）は、復元力に劣り、引張応力と復元力とが両立されておらず、さらには、耐衝撃性にも劣るものであった（比較例１）。

また、オレフィンの水添率が１０％未満であるブロック共重合体組成物を用いた場合には、得られるフィルム（成形体）は、熱安定性に劣るものであった（比較例２）。

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％未満であるブロック共重合体組成物を用いた場合には、得られるフィルム（成形体）は、復元力に劣り、引張応力と復元力とが両立されておらず、さらには、熱安定性に劣るものであった（比較例３）。

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および下記一般式（Ｂ）で表される水添ブロック共重合体Ｂを有する水添ブロック共重合体組成物と、ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃ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組成物における、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、

前記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％である樹脂組成物。

$$Ar1^{a}-HD^{a}-Ar2^{a} \quad (A)$$

$$Ar1^{b}-HD^{b}-Ar2^{b} \quad (B)$$

（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（$Ar1^{a}$））は２．６～６６であり、$Ar1^{b}$の重量平均分子量（Ｍｗ（$Ar1^{b}$））に対する、$Ar2^{b}$の重量平均分子量（Ｍｗ（$Ar2^{b}$））の比（Ｍｗ（$Ar2^{b}$）／Ｍｗ（$Ar1^{b}$））は０．９５～１．０５である。）

[請求項2] 前記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に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記水添ブロック共重合体組成物の上記一般式（Ａ）および一般式（Ｂ）における、HD^{a}およびHD^{b}が、それぞれ、ビニル結合含有量が１～８０モル％である請求項１または２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記水添ブロック共重合体組成物の上記一般式（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、１０，０００～３００，０００の範囲である請求項１～３のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記水添ブロック共重合体Ａおよび前記水添ブロック共重合体Ｂの合計含有量に対する、前記ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃの含有量の比率（Ｃ／Ａ＋Ｂ）が、重量比で、１０／９０～９０／１０である請求項１～４のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記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が、３０，０００～４００，０００である請求項１～５のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリオレフィン系熱可塑性樹脂Ｃが、ポリプロピレン系樹脂である請求項１～６のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる伸縮性フィルム。

[請求項9] 請求項１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなるシート。

[請求項10] 請求項１～７のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなるチューブ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/037373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/04(2006.01)i; ***C08F 297/04***(2006.01)i; ***C08L 23/00***(2006.01)i; ***C08L 53/02***(2006.01)i
FI: C08L23/00; 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)

C08F8/04; C08F297/04; C08L23/00; C08L53/02

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	JP 2020-002296 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims 1-7, paragraphs [0028]-[0031], [0034], [0051]-[0057], [0061], [0063], preparation examples, examples	1-10
Y	JP 2006-089546 A (KURARAY CO., LTD.) 06 April 2006 (2006-04-06) claims 1-3, paragraph [0032], examples	1-10
Y	JP 2000-143889 A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 26 May 2000 (2000-05-26) claim 1, paragraphs [0010], [0044], examples	1-10
Y	WO 2017/159800 A1 (KURARAY CO., LTD.) 21 September 2017 (2017-09-21) claim 1, paragraphs [0011]-[0013], [0054], examples	1-10
Y	JP 2017-119756 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 06 July 2017 (2017-07-06) claims 1-10, paragraphs [0037], [0042], [0044], [0047]-[0068], [0079], [0109]-[0110], [0115]-[0116], [0125], examples	1-10
A	WO 2011/001896 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 06 January 2011 (2011-01-06) claims 1-8, examples	1-10

☑ 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	Date of mailing of the international search report
18 November 2021	**07 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/037373

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2021/065623 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08) claims 1-7, examples	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/037373

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-002296 A	09 January 2020	(Family: none)	
JP 2006-089546 A	06 April 2006	(Family: none)	
JP 2000-143889 A	26 May 2000	(Family: none)	
WO 2017/159800 A1	21 September 2017	US 2019/0077947 A1 claim 1, paragraphs [0031]-[0036], [0136], examples EP 3431545 A1 CN 108713041 A KR 10-2018-0124871 A TW 201802165 A	
JP 2017-119756 A	06 July 2017	(Family: none)	
WO 2011/001896 A1	06 January 2011	US 2012/0088423 A1 claims 1-16, examples EP 2450396 A1 CN 102803356 A KR 10-2012-0111931 A	
WO 2021/065623 A1	08 April 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/037373

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 23/00(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i
FI: C08L23/00; 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））

C08F8/04; C08F297/04; C08L23/00; C08L53/02

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
Y	JP 2020-002296 A (日本ゼオン株式会社) 09.01.2020 (2020-01-09) 請求項1-7,[0028]-[0031],[0034],[0051]-[0057],[0061],[0063],製造例,実施例	1-10
Y	JP 2006-089546 A (株式会社クラレ) 06.04.2006 (2006-04-06) 請求項1-3,[0032],実施例	1-10
Y	JP 2000-143889 A (旭化成工業株式会社) 26.05.2000 (2000-05-26) 請求項1,[0010],[0044],実施例	1-10
Y	WO 2017/159800 A1 (株式会社クラレ) 21.09.2017 (2017-09-21) 請求項1,[0011]-[0013],[0054],実施例	1-10
Y	JP 2017-119756 A (日本ゼオン株式会社) 06.07.2017 (2017-07-06) 請求項1-10,[0037],[0042],[0044],[0047]-[0068],[0079],[0109]-[0110],[0115]-[0116],[0125],実施例	1-10
A	WO 2011/001896 A1 (日本ゼオン株式会社) 06.01.2011 (2011-01-06) 請求項1-8,実施例	1-10
P, A	WO 2021/065623 A1 (日本ゼオン株式会社) 08.04.2021 (2021-04-08) 請求項1-7,実施例	1-10

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
18.11.2021	07.12.2021

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）
中川　裕文 4J 5580

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2021/037373

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-002296 A	09.01.2020	（ファミリーなし）	
JP 2006-089546 A	06.04.2006	（ファミリーなし）	
JP 2000-143889 A	26.05.2000	（ファミリーなし）	
WO 2017/159800 A1	21.09.2017	US 2019/0077947 A1 請求項1,[0031]-[0036],[0136],実施例 EP 3431545 A1 CN 108713041 A KR 10-2018-0124871 A TW 201802165 A	
JP 2017-119756 A	06.07.2017	（ファミリーなし）	
WO 2011/001896 A1	06.01.2011	US 2012/0088423 A1 請求項1-16,実施例 EP 2450396 A1 CN 102803356 A KR 10-2012-0111931 A	
WO 2021/065623 A1	08.04.2021	（ファミリーなし）	