

(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9月15日(15.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/191280 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 279/02 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/010556
- (22) 国際出願日: 2022年3月10日(10.03.2022)
- (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 2021-039619 2021年3月11日(11.03.2021) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 小西 大輔 (KONISHI, Daisuke);
〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地
株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐々木 啓
光 (SASAKI, Hiromitsu); 〒3140197 茨城県神
栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内
Ibaraki (JP). 長谷川 巧(HASEGAWA, Takumi);
〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株
式会社クラレ内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S
ビル7階 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, JM, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及び成形体

(57) Abstract: The present invention provides: a resin composition which has excellent impact resilience over a wide temperature range from about -5 ° C to about 55 ° C, while having excellent mechanical strength; and a molded body which uses this resin composition. A resin composition which contains a block copolymer (A) that has a polymer block (a1) containing a structural unit derived from an aromatic vinyl compound and a polymer block (a2) having a structural unit derived from a conjugated diene that contains isoprene, and which is characterized in that: the block copolymer (A) has an impact resilience of 60% or more at 25 ° C; and the content of the polymer block (a1) in the block copolymer (A) is from 5% by mass to 28% by mass.

(57) 要約: -5 ° C ~ 55 ° C 程度の幅広い温度にて反発弾性に優れると共に、機械的強度にも優れる樹脂組成物、及びこれを用いた成形体を提供する。芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含有する重合体ブロック (a 1) と、イソプレンを含む共役ジエン由来の構造単位を有する重合体ブロック (a 2) とを含むブロック共重合体 (A) を含む樹脂組成物であって、前記ブロック共重合体 (A) は、25 ° C における反発弾性率が60%以上であり、前記ブロック共重合体 (A) 中の前記重合体ブロック (a 1) の含有量が5~28質量%であることを特徴とする樹脂組成物。



WO 2022/191280 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、反発弾性及び機械的強度に優れる成形体を与えることができる樹脂組成物、及びそれを用いた成形体に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、耐摩耗性、耐寒性、反発弾性、及び機械的強度等を必要とする用途、例えば生活用品、電化製品部品、スポーツ用品、自動車用部品、及び建築土木部材等の用途において、スチレン系エラストマーが使用されることがある（例えば、特許文献1～3）。

前記各用途の中でも、靴底用材料等のスポーツ用品においては反発弾性に優れる必要があることから、成形体の反発弾性を向上させることができるスチレン系エラストマーに関する研究が盛んに行われており、例えば特許文献4には、特定のスチレン系熱可塑性エラストマー、炭化水素系ゴム用軟化剤、及びオレフィン系樹脂の混合物からなる樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特願昭50-14742号公報
特許文献2：特開昭52-65551号公報
特許文献3：特開昭58-206644号公報
特許文献4：特開2004-123988号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 前記樹脂組成物を用いた成形体においては、 -5°C 程度の低温下で材料が硬くなりクッション性の指標となる反発弾性等が低下するという問題があり、また 50°C を超える高温下では材料が柔らかくなり過ぎて、やはり反発弾性等が低下するという問題があるため改善が望まれていた。

[0005] 本発明は前記従来の問題点を鑑みてなされたものであって、 -5°C ～ 55°C 程度の幅広い温度にて反発弾性に優れると共に、機械的強度にも優れる樹脂組成物、及びこれを用いた成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] すなわち、本発明は下記 [1] ～ [11] を要旨とするものである。

[1] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含有する重合体ブロック (a 1) と、イソプレンを含む共役ジエン由来の構造単位を有する重合体ブロック (a 2) とを含むブロック共重合体 (A) を含む樹脂組成物であって、

前記ブロック共重合体 (A) は、 25°C における反発弾性率が60%以上であり、

前記ブロック共重合体 (A) 中の前記重合体ブロック (a 1) の含有量が5～28質量%であることを特徴とする樹脂組成物。

[2] 前記ブロック共重合体 (A) の -5°C における反発弾性率が42%以上である、前記 [1] に記載の樹脂組成物。

[3] 前記重合体ブロック (a 2) が更にブタジエン由来の構造単位を含有する、前記 [1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

[0007] [4] 前記ブロック共重合体 (A) が、前記ブロック共重合体 (A) 中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合が水素添加されている共重合体である、前記 [1] ～ [3] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 前記ブロック共重合体 (A) 中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合の水素添加率が85モル%以上である、前記 [4] に記載の樹脂組成物。

[6] 前記ブロック共重合体 (A) のピークトップ分子量が5,000～800,000である、前記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0008] [7] 更にエチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) を含有する、前記 [1] ～ [6] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) に対する前記ブロック共重合体 (A) の質量比 [(A) / (B)] が、10/90～99/1である、

前記〔7〕に記載の樹脂組成物。

〔9〕更に可塑剤（C）を含有する、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔10〕前記ブロック共重合体（A）100質量部に対して、前記可塑剤（C）を1～300質量部含有する、前記〔9〕に記載の樹脂組成物。

〔11〕前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた成形体。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、 -5°C ～ 55°C 程度の幅広い温度にて反発弾性に優れると共に、機械的強度にも優れる樹脂組成物、及びこれを用いた成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施態様の一例に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施態様は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は以下の記載に限定されない。

また本明細書においては、各実施態様の好ましい形態を示すが、個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、好ましい形態である。

数値範囲で示した事項については、いくつかの数値範囲がある場合、それらの下限値と上限値とを選択的に組み合わせて好ましい形態とすることができる。なお、「 $XX\sim YY$ 」との数値範囲の記載は「 XX 以上 YY 以下」を意味する。

温度の数値範囲について、例えば「 $-5^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ 」と表記した場合は「 $-5^{\circ}\text{C}\sim +55^{\circ}\text{C}$ 」を意味し、「+」の記号は省略する。

[0011] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含有する重合体ブロック（a1）と、イソプレンを含む共役ジエン由来の構造単位を有する重合体ブロック（a2）とを含むブロック共重合体（A）を含む樹脂組成物であって、

前記ブロック共重合体（A）は、25℃における反発弾性率が60%以上であり、

前記ブロック共重合体（A）中の前記重合体ブロック（a1）の含有量が5～28質量%であることを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

[0012] <ブロック共重合体（A）>

本発明において用いるブロック共重合体（A）は、25℃における反発弾性率が60%以上である。本発明において、25℃における反発弾性率が60%以上のブロック共重合体（A）を用いることにより、本発明の樹脂組成物を用いた成形体の反発弾性を向上させることが可能になる。特に本発明においては前記ブロック共重合体（A）中の前記重合体ブロック（a1）の含有量を特定の範囲に調整することにより、ブロック共重合体（A）がスフィアに近いミクロ相分離構造になると推測され、その結果、より幅広い温度条件下において反発弾性率が向上するものと考えられる。

[0013] 本発明の樹脂組成物を用いた成形体の反発弾性を向上させる観点から、25℃におけるブロック共重合体（A）の反発弾性率は、62%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましく、67%以上であることが更に好ましい。そして、上限値は実質的に100%であってもよく、99%であってもよい。

なお、本発明において用いる「25℃における反発弾性率が60%以上のブロック共重合体（A）」は、重合体ブロック（a1）の含有量を5～28質量%とし、更にブロック共重合体（A）を構成する共役ジエンの組合せやその比率、及びピークトップ分子量等を適宜調整することにより製造することができる。

[0014] また、ブロック共重合体（A）は、-5℃における反発弾性率が42%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましく、48%以上であることが更に好ましい。-5℃における反発弾性率が前記下限値以上であるブロック共重合体（A）を用いることにより、本発明の樹脂組成物を

用いた成形体の低温下における反発弾性率を向上させることが可能になる。
なお、 -5°C における反発弾性率の上限値は、実質的に100%であってもよく、99%であってもよい。

[0015] 更にブロック共重合体(A)は、 55°C における反発弾性率が60%以上であることが好ましく、63%以上であることがより好ましく、65%以上であることが更に好ましい。 55°C における反発弾性率が前記下限値以上であるブロック共重合体(A)を用いることにより、本発明の樹脂組成物を用いた成形体の高温下における反発弾性率を向上させることが可能になる。

なお、 55°C における反発弾性率の上限値は、実質的に100%であってもよく、99%であってもよい。

[0016] 本発明において -5°C 、 25°C 及び 55°C におけるブロック共重合体(A)の反発弾性率は、ASTM D1054 (ISO 4662:2017)に従って、 -5°C 、 25°C 又は 55°C 雰囲気下で測定した値を指し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0017] 本発明に用いるブロック共重合体(A)は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含有する重合体ブロック(a1)と、イソプレンを含む共役ジエン由来の構造単位を有する重合体ブロック(a2)とを含むものである。以下、各重合体ブロックの構成について説明する。

なお、本発明においてブロック共重合体(A)は、1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0018] [重合体ブロック(a1)]

重合体ブロック(a1)は、芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含有するものであり、重合体ブロック(a1)中の芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることがより更に好ましく、実質的に100質量%であることが特に好ましい。

[0019] 重合体ブロック(a1)を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば

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

なお、重合体ブロック(a1)は、後述する重合体ブロック(a2)を構成する単量体等のその他の単量体に由来する構造単位を含有してもよい。

[0020] 本発明においてブロック共重合体(A)中の重合体ブロック(a1)の含有量は5~28質量%である。重合体ブロック(a1)の含有量が5質量%未満であると樹脂組成物の成形加工性が低下しやすくなり、28質量%を超えると得られる成形体の反発弾性が低下しやすくなる。この観点から、ブロック共重合体(A)中の重合体ブロック(a1)の含有量は7~25質量%であることが好ましく、10~23質量%であることがより好ましく、12~21質量%であることが更に好ましい。

なお、本発明における重合体ブロック(a1)中の芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有量は、前述のとおり、60質量%以上であることが好ましく、実質的に100質量%であることが特に好ましい。

ここでブロック共重合体(A)中の重合体ブロック(a1)の含有量は実施例に記載の方法にしたがって測定することができ、具体的には¹H-NMRで測定した値より算出することができる。

[0021] [重合体ブロック(a2)]

重合体ブロック (a 2) は、少なくともイソプレンを含む共役ジエン由来の構造単位を有する。重合体ブロック (a 2) が少なくともイソプレンを含むことにより、得られる成形体の機械的強度を向上させることができる。

重合体ブロック (a 2) を構成するイソプレン以外の共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン、2, 3-ジメチル-ブタジエン、2-フェニル-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、1, 3, 7-オクタトリエン、ミルセン、ファルネセン、及びクロロプレン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ブタジエン、ミルセン及びファルネセンが好ましく、ブタジエン及びファルネセンがより好ましく、ブタジエンが更に好ましい。すなわち、本発明における重合体ブロック (a 2) は、イソプレン由来の構造単位の他に、更にブタジエン由来の構造単位を含有することが好ましい。

[0022] 重合体ブロック (a 2) 中の共役ジエン由来の構造単位の含有量は、60質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、実質的に100質量%であることが特に好ましい。

ブロック共重合体 (A) 中の重合体ブロック (a 2) の含有量は、好ましくは72~95質量%であり、好ましくは75~93質量%であり、より好ましくは77~90質量%であり、更に好ましくは79~88質量%である。重合体ブロック (a 2) の含有量が前記下限値以上であれば樹脂組成物の成形性が向上する。また、重合体ブロック (a 2) の含有量が前記上限値以下であると十分な柔軟性を有しつつ、破断強度及び破断伸び等を向上させることができる。

[0023] ブロック共重合体 (A) 中における重合体ブロック (a 1) と重合体ブロック (a 2) との質量比 $[(a 1) / (a 2)]$ は、5/95~28/72であることが好ましく、7/93~25/75であることがより好ましく、

10/90~23/77であることが更に好ましく、12/88~21/79であることがより更に好ましい。上記範囲内であると、柔軟性に優れ、より一層優れた成形性を有する樹脂組成物を得ることができる。

[0024] [結合形態]

ブロック共重合体(A)は、重合体ブロック(a1)及び重合体ブロック(a2)をそれぞれ少なくとも1個含むブロック共重合体である。

重合体ブロック(a1)及び重合体ブロック(a2)の結合形態は特に制限されず、直線状、分岐状、放射状又はそれらの2つ以上の組み合わせであってもよい。これらの中でも、各ブロックが直線状に結合した形態が好ましい。

直線状の結合形態としては、重合体ブロック(a1)をA、重合体ブロック(a2)をBで表したときに、 $(A-B)_l$ 、 $A-(B-A)_m$ 、又は $B-(A-B)_n$ で表される結合形態等を例示することができる。なお、前記l、m及びnはそれぞれ独立して1以上の整数を表す。

ブロック共重合体(A)が、重合体ブロック(a1)及び重合体ブロック(a2)をそれぞれ少なくとも1個含む場合、重合体ブロック(a1)、重合体ブロック(a2)、重合体ブロック(a1)の順にブロックを有する結合形態であって、 $A-B-A$ で表されるトリブロック共重合体であることが好ましい。

すなわち、ブロック共重合体(A)は、 $A-B-A$ で表されるトリブロック共重合体であることが好ましく、上記トリブロック共重合体は未水素添加物であっても水素添加物であってもよいが、水素添加物であることが好ましい。

[0025] ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが2価のカップリング剤等を介して直線状に結合している場合、結合している重合体ブロック全体は一つの重合体ブロックとして取り扱われる。これに従い、本来厳密には $A-X-A$ (Xはカップリング剤残基を表す)と表記されるべき重合体ブロックは、全体としてAと表示される。本明細書においては、カップリング剤

残基を含むこの種の重合体ブロックを上記のように取り扱うので、例えば、カップリング剤残基を含み、厳密にはA-B-X-B-Aと表記されるべきブロック共重合体は、A-B-Aと表記され、トリブロック共重合体の一例として取り扱われる。

[0026] また、上述のブロック共重合体(A)における2個以上の重合体ブロック(a1)は、それぞれ同じ構造単位からなる重合体ブロックであっても、異なる構造単位からなる重合体ブロックであってもよい。同様に、ブロック共重合体(A)が、重合体ブロック(a2)を2個以上有する場合には、それぞれの重合体ブロックは、同じ構造単位からなる重合体ブロックであっても、異なる構造単位からなる重合体ブロックであってもよい。例えば、A-B-Aで表されるトリブロック共重合体における2個の重合体ブロック(a1)において、それぞれの芳香族ビニル化合物は、その種類が同じであっても異なってもよい。

[0027] [他の単量体で構成される重合体ブロック(a3)]

ブロック共重合体(A)は、重合体ブロック(a1)及び重合体ブロック(a2)の他に、本発明の効果を阻害しない限り、他の単量体で構成される重合体ブロック(a3)を含有していてもよい。

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

は1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0028] ブロック共重合体(A)が他の重合体ブロック(a3)を有する場合、その含有量は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

ブロック共重合体(A)が、重合体ブロック(a1)及び重合体ブロック(a2)以外の重合体ブロック(a3)を含む場合、ブロック共重合体(A)中における、重合体ブロック(a1)及び重合体ブロック(a2)の合計含有量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが更に好ましく、100質量%であることがより更に好ましい。

[0029] [ブロック共重合体(A)の製造方法]

ブロック共重合体(A)の製造方法としては、例えば、アニオン重合によるブロック共重合体の製造方法を挙げることができる。更に、ブロック共重合体(A)が水添ブロック共重合体である場合、前記ブロック共重合体中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合を水素添加する工程により好適に製造できる。

[0030] (重合工程)

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

[0031] アニオン重合開始剤としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属；ランタン、ネオジム等のランタノイド

系希土類金属；前記アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタノイド系希土類金属を含有する化合物等が挙げられる。中でもアルカリ金属及びアルカリ土類金属を含有する化合物が好ましく、有機アルカリ金属化合物がより好ましい。

[0032] 前記有機アルカリ金属化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、フェニルリチウム、スチルベンリチウム、ジリチオメタン、ジリチオナフタレン、1,4-ジリチオブタン、1,4-ジリチオ-2-エチルシクロヘキサン、1,3,5-トリリチオベンゼン等の有機リチウム化合物；ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン等が挙げられる。中でも有機リチウム化合物が好ましく、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムがより好ましく、*sec*-ブチルリチウムが更に好ましい。なお、有機アルカリ金属化合物は、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジベンジルアミン等の第2級アミンと反応させて、有機アルカリ金属アミドとして用いてもよい。

重合に用いる有機アルカリ金属化合物の使用量は、ブロック共重合体（A）の分子量によっても異なるが、通常、ブロック共重合体（A）を構成するモノマーの総量に対して0.01～3質量%の範囲である。

[0033] 溶媒としてはアニオン重合反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、イソオクタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の飽和脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量には特に制限はない。

[0034] ルイス塩基は、共役ジエン由来の構造単位におけるミクロ構造を制御する役割がある。かかるルイス塩基としては、例えばジブチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル化合物；ピリジン；N, N, N', N'-テトラメ

チルエチレンジアミン、トリメチルアミン等の3級アミン；カリウムt-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；ホスフィン化合物等が挙げられる。ルイス塩基を使用する場合、その量は、通常、アニオン重合開始剤1モルに対して0.01~1,000モル当量の範囲であることが好ましい。

[0035] 重合反応の温度は、通常、-80~150℃程度、好ましくは0~100℃、より好ましくは10~90℃の範囲である。重合反応の形式は回分式でも連続式でもよい。重合反応系中において各単量体が特定範囲になるように、重合反応液中に連続的あるいは断続的に供給するか、又は重合反応液中で各単量体が特定比となるように順次重合することで、ブロック共重合体(A)を製造することができる。

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

[0036] ブロック共重合体(A)の好ましい実施態様の一例として、重合体ブロック(a1)、重合体ブロック(a2)、及び重合体ブロック(a1)をこの順に有する構造が挙げられる。したがって、重合体ブロック(a1)、重合体ブロック(a2)、重合体ブロック(a1)をこの順に製造することによりブロック共重合体(A)を得る工程が好ましい。また、水素添加物の場合は、更に得られたブロック共重合体(A)を水素添加する工程を含む方法により水素添加されたブロック共重合体(A)を製造することがより好ましい。

[0037] ブロック共重合体(A)の製造においては、効率的に製造する観点から、カップリング剤を用いることができる。

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

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

[0038]（水素添加工程）

ブロック共重合体（A）は、前記方法により得られたブロック共重合体を水素添加する工程に付すことにより、水素添加されたブロック共重合体（A）としてもよい。すなわち、前記ブロック共重合体（A）は、共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合が水素添加された共重合体であることが好ましい。

水素添加する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、水素添加反応に影響を及ぼさない溶媒にブロック共重合体（A）を溶解させた溶液に、チーグラ系触媒；カーボン、シリカ、けいそう土等に担持されたニッケル、白金、パラジウム、ルテニウム又はロジウム金属触媒；コバルト、ニッケル、パラジウム、ロジウム又はルテニウム金属を有する有機金属錯体等を、水素添加触媒として存在させて水素化反応を行う。

水素添加工程においては、前記したブロック共重合体（A）の製造方法によって得られたブロック共重合体を含む重合反応液に、水素添加触媒を添加して水素添加反応を行ってもよい。本発明において水素添加触媒は、パラジウムをカーボンに担持させたパラジウムカーボンが好ましい。

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

[0039] ブロック共重合体（A）中の共役ジエン由来の構造単位における炭素－炭素二重結合の水素添加率は、好ましくは85モル%以上であることが好ましい。水素添加率が85モル%以上であると、成形体の耐候性が向上する。この観点から、共役ジエン由来の構造単位における炭素－炭素二重結合の水素添加率は、90～99.9モル%であることがより好ましく、95～99.9モル%であることが更に好ましい。

水素添加率は、水素添加前のブロック共重合体（A）及び水素添加後のブロック共重合体（A）の¹H-NMRを測定することにより算出できる。

[0040] なお、上記水素添加率は、ブロック共重合体（A）中に存在する全ての共役ジエン由来の構造単位における炭素－炭素二重結合の水素添加率である。

ブロック共重合体（A）中に存在する共役ジエン由来の構造単位における炭素－炭素二重結合としては、例えば、重合体ブロック（a2）中の共役ジエン由来の構造単位における炭素－炭素二重結合が挙げられる。

なお本明細書において、水素添加されたブロック共重合体（A）中の重合体ブロック（a2）は水素添加されているが、水素添加前と同様にこれらを「重合体ブロック（a2）」と表記する。

[0041] 本発明においては、未変性のブロック共重合体を用いてもよいが、以下のように変性したブロック共重合体を用いてもよい。

変性したブロック共重合体の場合、水素添加工程の後に、ブロック共重合体を変性してもよい。変性により導入可能な官能基としては、例えばアミノ基、アルコキシシリル基、水酸基、エポキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、メルカプト基、イソシアネート基、酸無水物基等が挙げられる。

[0042] ブロック共重合体の変性方法としては、例えば、単離後の水素添加されたブロック共重合体に、無水マレイン酸等の変性剤を用いてグラフト化する方法が挙げられる。

また、ブロック共重合体は水素添加工程の前に変性することもできる。具体的手法としては、重合停止剤を添加する前に、重合活性末端と反応し得る四塩化錫、テトラクロロシラン、ジクロロジメチルシラン、ジメチルジエ

トキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、2, 4-トリレンジイソシアネート等のカップリング剤や、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N-ビニルピロリドン等の重合末端変性剤、又は特開2011-132298号公報に記載のその他の変性剤を添加する方法が挙げられる。

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

[0043] [ピークトップ分子量]

ブロック共重合体(A)のピークトップ分子量(M_p)の下限は、機械的強度を向上させる観点から5,000以上であることが好ましく、9,000以上であることがより好ましく、15,000以上であることが更に好ましく、30,000以上であることがより更に好ましく、40,000以上であることがより更に好ましい。また、ブロック共重合体(A)のピークトップ分子量(M_p)の上限は、成形性を向上させる観点から800,000以下であることが好ましく、500,000以下であることがより好ましく、300,000以下であることが更に好ましく、200,000以下であることがより更に好ましく、150,000以下であることが特に好ましい。

[0044] ブロック共重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)は1.00~4.00であることが好ましく、1.00~3.00であることがより好ましく、1.00~2.00であることが更に好ましく、1.00~1.50であることがより更に好ましい。分子量分布が前記範囲内であると、ブロック共重合体(A)の粘度のばらつきが小さく、取り扱いが容易である。

なお、本明細書におけるピークトップ分子量(M_p)及び分子量分布(M_w/M_n)は、後述する実施例に記載の方法で測定した値である。

[0045] 重合体ブロック (a 1) のピークトップ分子量は、得られる成形体の成形性を向上させる観点から、2,000~100,000であることが好ましく、4,000~80,000であることがより好ましく、5,000~70,000であることが更に好ましく、6,000~65,000であることが特に好ましい。

[0046] 本発明の樹脂組成物中のブロック共重合体 (A) の含有量は、40~95質量%であることが好ましく、45~90質量%であることがより好ましく、50~85質量%であることが更に好ましい。樹脂組成物中のブロック共重合体 (A) の含有量が前記範囲内であると、幅広い温度において反発弾性に優れる成形体を得やすくなる。

[0047] <エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B)>

本発明の樹脂組成物は、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) を含有することが好ましい。本発明の樹脂組成物がエチレン-酢酸ビニル共重合体を含有することにより、本発明の樹脂組成物を用いた成形体の低温下における硬度、破断強度、破断伸び等の機械的強度が向上する。

[0048] エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) 中の酢酸ビニル由来の構造単位の含有率 (VA率) は、5~60質量%であることが好ましく、5~55質量%であることがより好ましく、10~50質量%であることが更に好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル由来の構造単位の含有率が前記範囲内であると、機械的強度に優れる成形体を得やすくなる。

[0049] 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) のSP値は、4.0~10.0 (cal/cm³)^{1/2}であることが好ましく、5.0~9.5 (cal/cm³)^{1/2}であることがより好ましく、6.0~9.0 (cal/cm³)^{1/2}であることが更に好ましく、7.0~9.0 (cal/cm³)^{1/2}であることがより更に好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) のSP値が前記範囲内であると、ブロック共重合体 (A) との相溶性を向上させやすくなり、成形体の加工性を向上させることができる。

なお、本発明においてSP値 (溶解度パラメータ) は、D.W. Van Krevelen

の推算法に基づき計算されるものであり、前記推算法は凝集エネルギー密度とモル分子容とを基に計算されるものである (D.W. Van Krevelen, Klaas te Nijenhuis, "Properties of Polymers, Fourth Edition" Elsevier Science, 2009)。

[0050] エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) の温度 190°C、荷重 2.16 kg における MFR (メルトフローレート) は、0.5~20.0 g/10 分であることが好ましく、1.0~15.0 g/10 分であることがより好ましく、1.2~10.0 g/10 分であることが更に好ましい。MFR が前記範囲内であると、成形加工性が良好になる。

[0051] なお、本発明で用いるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) には、エチレンと酢酸ビニルの他、酢酸ビニルの一部を加水分解して生成したビニルアルコールを含む共重合体も本願のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) に含まれる。この場合の酢酸ビニル含有率は、共重合体中の酢酸ビニルとビニルアルコールとの合計の量と定義し、酢酸ビニル含有率を規定する。

[0052] 本発明の樹脂組成物中のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) の含有量は、5~60 質量%であることが好ましく、10~55 質量%であることがより好ましく、15~50 質量%であることが更に好ましい。樹脂組成物中のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) の含有量が前記範囲内であると、成形性を確保しつつ、機械的強度に優れる成形体を得やすくなる。

[0053] 本発明の樹脂組成物が、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) を含む場合、前記エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) に対するブロック共重合体 (A) の質量比 [(A) / (B)] は、10/90~99/1 であることが好ましく、20/80~95/5 であることが更に好ましく、30/70~90/10 であることがより更に好ましく、50/50~85/15 であることが特に好ましく、55/45~85/15 であることが最も好ましい。上記範囲内であれば幅広い温度範囲で高い反発弾性率を発現する。

[0054] 本発明に用いることができるエチレン-酢酸ビニル共重合体 (B) の市販品としては、例えば、三井・ダウポリケミカル (株) 製「エバフレックス」

(商品名、登録商標)、東ソー(株)製「ウルトラセン」(商品名、登録商標)、宇部丸善ポリエチレン(株)製「UBEポリエチレン(EVA)」(商品名、登録商標は「UBEポリエチレン」)、旭化成ケミカルズ(株)製「サンテック-EVA」(商品名、登録商標)、(株)NUC製「エチレン酢酸ビニルコポリマー NUC」(銘柄)等が挙げられる。

[0055] <可塑剤(C)>

本発明の樹脂組成物は、成形性及び流動性の観点から、可塑剤(C)を含んでいてもよい。

可塑剤(C)としては、例えば、パラフィン系、ナフテン系及び芳香族系等のプロセスオイル、ミネラルオイル、ホワイトオイル等のオイル系軟化剤；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸誘導体；エチレンと α -オレフィンとの液状コオリゴマー；流動パラフィン；ポリブテン；低分子量ポリイソブチレン；液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状ポリイソプレン/ブタジエン共重合体、液状スチレン/ブタジエン共重合体、液状スチレン/イソプレン共重合体等の液状ポリジエン、及びこれらの水素添加物又は変性物、植物由来油等が挙げられる。可塑剤(C)は、1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0056] 前記可塑剤の中でも、ブロック共重合体(A)との相容性の観点から、パラフィン系及びナフテン系プロセスオイル；エチレンと α -オレフィンとの液状コオリゴマー；流動パラフィン；低分子量ポリイソブチレンが好ましく、パラフィン系及びナフテン系プロセスオイルがより好ましく、パラフィン系プロセスオイルが更に好ましい。

[0057] 本発明の樹脂組成物が前記可塑剤(C)を含む場合、前記ブロック共重合体(A)100質量部に対して、可塑剤(C)の含有量が1~300質量部であることが好ましく、10~250質量部であることが更に好ましく、20~200質量部であることが特に好ましい。可塑剤(C)の含有量が前記範囲内であれば幅広い温度範囲で高い反発弾性を発現することができる。

[0058] <添加剤>

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、上述したもの以外のその他の添加剤や無機充填剤を添加することができる。その他の添加剤としては、例えば、熱老化防止剤、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、顔料、染料、及び増白剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種を単独で又は2種以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物がその他の添加剤を含有する場合、その含有量は、樹脂組成物中、15質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。その他の添加剤の含有量は、樹脂組成物中、例えば、0.01質量%以上とすることができる。

[0059] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、各成分を、例えば一軸押出機、多軸押出機、バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー、加熱ロール、各種ニーダー等に供給して溶融混練する方法が挙げられる。

また、ブロック共重合体(A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)及び必要に応じてその他の任意成分を別々の仕込み口から供給して溶融混練する方法等であってもよい。

混練時の温度は、通常45℃～270℃の範囲で任意に選択することができる。

[0060] [成形体]

本発明の成形体は、本発明の樹脂組成物を用いたものである。

成形体の形状は、本発明の樹脂組成物を用いて製造できる成形体であればいずれでもよい。例えばペレット、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、棒状体、粒状体等種々の形状に成形することができる。この成形体の製造方法は特に制限はなく、従来からの各種成形法、例えば、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形等により成形することができる。

[0061] <成形体の反発弾性率>

本発明の成形体の -5°C における反発弾性率は、 20% 以上であることが好ましく、 25% 以上であることがより好ましく、 30% 以上であることが更に好ましい。前記成形体が、可塑剤(C)を添加した樹脂組成物から成形された場合の -5°C における反発弾性率は、 30% 以上であることが好ましく、 35% 以上であることがより好ましく、 40% 以上であることが更に好ましい。

[0062] また、本発明の成形体の 25°C における反発弾性率は、 40% 以上であることが好ましく、 45% 以上であることがより好ましく、 50% 以上であることが更に好ましい。前記成形体が、可塑剤(C)を添加した樹脂組成物から成形された場合の 25°C における反発弾性率は、 50% 以上であることが好ましく、 60% 以上であることがより好ましく、 68% 以上であることが更に好ましく、 71% 以上であることがより更に好ましい。

[0063] 更に本発明の成形体の 55°C における反発弾性率は 50% 以上であることが好ましく、 55% 以上であることがより好ましく、 60% 以上であることが更に好ましく、 65% 以上であることがより更に好ましい。

前記成形体が、可塑剤(C)を添加した樹脂組成物から成形された場合の 55°C における反発弾性率は、 60% 以上であることが好ましく、 70% 以上であることがより好ましく、 74% 以上であることが更に好ましい。

各温度において前記反発弾性率を満たすと、本発明の成形体を鞋底用材料等の分野において好適に用いることができる。

いずれの温度においても反発弾性率の上限値は特に限定されないが、実質的に 100% であってもよく、 99% であってもよい。

[0064] 本発明において -5°C 、 25°C 及び 55°C における成形体の反発弾性率は、ASTM D1054 (ISO 4662:2017)に従って、 -5°C 、 25°C 又は 55°C 雰囲気下で測定した値を指し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0065] <成形体の硬度>

本発明の成形体の硬度は、 60 以上であることが好ましく、 65 以上であ

ることがより好ましく、70以上であることが更に好ましい。本発明の成形体の硬度が前記下限値以上であると低温でも良好な硬度を維持することができる。前記成形体が、可塑剤（C）を添加した樹脂組成物から成形される場合は、70以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、40以下であることが更に好ましい。

なお、本発明の成形体の硬度は、JIS K 6253-2:2012のタイプAデュロメータ法により測定した硬度を指し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0066] <成形体の破断強度>

本発明の成形体の破断強度は、20MPa以上であることが好ましく、25MPa以上であることがより好ましく、30MPa以上であることが更に好ましい。本発明の成形体の破断強度が前記下限値以上であると靴底用材料等のスポーツ用品に好適に用いることができる。前記成形体が、可塑剤（C）を添加した樹脂組成物から成形された場合の破断強度は、3.0MPa以上であることが好ましく、3.5MPa以上であることがより好ましく、4.0MPa以上であることが更に好ましい。

なお、本発明の破断強度は、JIS K 6251:2010に準じて測定した破断強度を指し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0067] <成形体の破断伸び>

本発明の成形体の破断伸びは、450%以上であることが好ましく、480%以上であることがより好ましく、500%以上であることが更に好ましい。本発明の成形体の破断伸びが前記下限値以上であると靴底用材料等のスポーツ用品に好適に用いることができる。前記成形体が、可塑剤（C）を添加した樹脂組成物から成形された場合の破断伸びは、600%以上であることが好ましく、650%以上であることがより好ましく、700%以上であることが更に好ましい。

なお、本発明の破断伸びは、JIS K 6251:2010に準じて測

定した破断伸びを指し、具体的には実施例に記載の方法で測定することができる。

[0068] <成形体の用途>

本発明の樹脂組成物を用いた成形体は低温でも物性が低下しにくく、更に反発弾性率、機械的強度のいずれにも優れることが期待できる。そのため、本発明の樹脂組成物及び成形体は、シート、フィルム、チューブ、ホース、ベルト等の成形品として好適に用いることができる。

より具体的には、防振ゴム、マット、シート、クッション、ダンパー、パッド、マウントゴム等の各種防振、制振部材；スポーツシューズ、ファッションサンダル等の履物、より具体的には、これら履物の靴底用材料；テレビ、ステレオ、掃除機、冷蔵庫等の家電用品部材；建築物の扉、窓枠用シーリング用パッキン等の建材；バンパー部品、ボディーパネル、ウェザーストリップ、グロメット、インパネ等の表皮、エアバッグカバー等の自動車内装、外装部品；ドライバー、ゴルフクラブ、テニスラケット、スキースtock、自転車、バイク、釣具及び水上競技等のスポーツ及びフィットネス等に用いる器具のグリップ；ハンマー、ドライバー、ペンチ及びレンチ等の工具及び電気工具のグリップ；台所用品、歯ブラシ、歯間ブラシ、髭剃り、浴槽の手すり等の水周り用品のグリップ；ペン及びはさみ等の筆記具のグリップ；シフトレバー及びアシストノブ等の自動車内外装に用いられるグリップ；靴のグリップ；手袋の滑り止め、キッチンマット等の滑り止めマット；玩具；自動車用タイヤ、自転車用タイヤ及びバイク用タイヤ等のタイヤ等に好適に用いることができる。

また、食品ラップフィルム等の食品用包装材；輸液バッグ、シリンジ、カテーテル等の医療用具；食品、飲料、薬等を貯蔵する容器用の栓、キャップライナー等にも好適に用いることができる。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例及び比較例に使用した各成分は次のとおりである。

<ブロック共重合体 (A)>

後述の製造例1～6で得られたブロック共重合体 (A-1)～(A-6)

<ブロック共重合体 (A')>

後述の比較製造例1～4で得られたブロック共重合体 (A'-1)～(A'-4)

[0070] <エチレン-酢酸ビニル共重合体 (B)>

EV460 (VA率=19質量%、温度190℃、荷重2.16kgにおけるMFR=2.5g/10分、三井・ダウポリケミカル(株)製)、SP値:8.3 (cal/cm³)^{1/2}

[0071] <可塑剤 (C)>

パラフィン系プロセスオイル (製品名:ダイアナプロセスPW-90、出光興産(株)製)

[0072] 製造例で得られた各ブロック共重合体に関する測定方法は次のとおりである。

(1) ブロック共重合体 (A) 中の重合体ブロック (a1) の含有量

水素添加後の共重合体をCDCl₃に溶解して、¹H-NMR測定 [装置:「ADVANCE 400 Nano bay」(Bruker社製)、測定温度:30℃] を行い、スチレンに由来するピーク面積と共役ジエン (イソプレン及び/又はブタジエン) に由来するピーク面積との比率から重合体ブロック (a1) の含有量を算出した。

[0073] (2) 分子量分布及びピークトップ分子量 (Mp) 等の測定

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

- ・装置 : 東ソー(株)製 GPC装置「HLC-8320GPC」
- ・分離カラム : 東ソー(株)製 カラム「TSK gel SuperHZ4

000」

- ・溶離液 : テトラヒドロフラン
- ・溶離液流量 : 0.7 mL/min
- ・サンプル濃度 : 5 mg/10 mL
- ・カラム温度 : 40°C

[0074] (3) 水素添加率の測定方法

水素添加前の各ブロック共重合体、及び水素添加後の各ブロック共重合体をそれぞれCDCl₃に溶解して、¹H-NMR測定 [装置:「ADVANCE 400 Nano bay」(Bruker社製)、測定温度:30°C]を行った。

水素添加前の各ブロック共重合体中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合の水素添加率は、得られたスペクトルの4.5~6.0 ppmに現れる炭素-炭素二重結合が有するプロトンのピークから、下記式により算出した。

水素添加率 (モル%) = {1 - (水素添加後の各ブロック共重合体1モルあたりに含まれる炭素-炭素二重結合のモル数) / (水素添加前の各ブロック共重合体1モルあたりに含まれる炭素-炭素二重結合のモル数)} × 100

[0075] (4) ブロック共重合体及び成形体の反発弾性率

製造例で得られた各ブロック共重合体の反発弾性率、及び成形体の反発弾性率は以下のとおり測定した。

まず、得られた各ブロック共重合体を用いて、プレス成形により40 mm × 40 mm × 5 mmのシートを作製し、このシートを直径40 mmに打ち抜いた試験片を作成した。次いで、この試験片を用いてASTM D1054 (ISO 4662:2017)に準じて測定した。

なお、成形体についても同様に試験片を作成し、同様の方法で測定した。

[0076] (5) 硬度

実施例及び比較例で得られた各樹脂組成物のシートからJIS K 62

51 : 2010に準拠した打ち抜き刃を用い、ダンベル3号形試験片(2 mm)を得た。

得られた試験片を3枚重ねて厚み6 mmの硬度をタイプAデュロメータの圧子を用い、JIS K 6253-3 : 2012に準拠して測定した。なお、硬度の数値が低いほど柔軟性に優れる。

[0077] (6) 破断強度及び破断伸び

前記硬度の測定と同様の方法で作製したダンベル3号形試験片(2 mm)を用い、JIS K 6251 : 2010に準じて、破断強度及び破断伸びを測定した。破断強度及び破断伸びの数値が高いほど引張特性に優れる。

[0078] <ブロック共重合体(A)の製造>

[製造例1]

・ブロック共重合体(A-1)

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50.0 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウム(10.5質量%シクロヘキサン溶液)0.0744 kgを仕込み、50℃に昇温した後、スチレン(1)0.57 kgを加えて1時間重合を行い、イソプレン4.28 kg及びブタジエン3.40 kgの混合液を加えて2時間重合を行い、更にスチレン(2)0.57 kgを加えて1時間重合を行い、ポリスチレンーポリ(ブタジエン/イソプレン)ーポリスチレントリブロック共重合体を含む反応液を得た。

上記反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン(パラジウム担持量:5質量%)を上記ブロック共重合体に対して5質量%添加し、水素圧力2 MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。放冷、放圧後、濾過により水素添加触媒を除去し、濾液を濃縮し、更に真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリ(ブタジエン/イソプレン)ーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(ブロック共重合体(A-1))を得た。

ブロック共重合体(A-1)について上記の物性を測定した。結果を表1に示す。

[0079] [製造例 2～3、5～6、比較製造例 1～4]

・ブロック共重合体 (A-2)～(A-3)、(A-5)～(A-6)、(A'-1)～(A'-4)の製造

原料及びその使用量を表 1 に示すものとしたこと以外は、製造例 1 と同様の手順で、ブロック共重合体 (A-2)～(A-3)、(A-5)～(A-6)、(A'-1)～(A'-4)を製造した。

得られたブロック共重合体について上記の物性を測定した。結果を表 1 に示す。

[0080] [製造例 4]

・ブロック共重合体 (A-4)の製造

原料及びその使用量を表 1 に示すものとしたこと、スチレン (2) を重合した後に、エチレンオキサイド 12 g を加えて、末端に水酸基を含有するポリスチレンーポリ (ブタジエン/イソプレン)ーポリスチレントリブロック共重合体を含む反応液を得た。上記反応液を製造例 1 と同様の方法で水素添加してポリスチレンーポリ (ブタジエン/イソプレン)ーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 (ブロック共重合体 (A-4)) を得た。

[0081]

[表1]

使用量 (kg)	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3	比較製造例4
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A'-1	A'-2	A'-3	A'-4
シクロヘキサンの	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
sec-ブチルリチウム (10.5質量%シクロヘキサノール溶液)	0.0744	0.0840	0.0868	0.1541	0.0432	0.0880	0.0984	0.1647	0.0874	0.1028
テトラヒドロフラン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.073
重合体 ブロック(a1)	0.57	0.66	0.88	1.21	0.57	0.79	1.32	1.32	2.87	1.32
	0.57	0.66	0.88	1.21	0.57	0.79	1.32	1.32	2.87	1.32
重合体 ブロック(a2)	3.40	3.22	3.12	2.83	-	-	2.73	-	-	6.18
	4.28	4.18	3.94	3.57	7.68	7.24	3.44	6.18	3.09	-
エチレンオキサライド	-	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-
(a1)/(a2)[質量比](* 1)	13/87	15/85	20/80	28/72	13/87	18/82	30/70	30/70	60/40	30/70
(a1)含有量(質量%)	13	15	20	28	13	18	30	30	60	30
ポリマー骨格(* 2)	St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-lp-St	St-lp-St	St-(Bd/lp)-St	St-lp-St	St-Bd-St	St-Bd-St
重合体ブロック(a1)の ピークトップ分子量(Mp)	4,700	4,800	6,200	4,800	8,100	5,500	8,200	4,900	25,400	7,850
ブロック共重合体の ピークトップ分子量(Mp)	140,000	141,000	98,000	53,300	182,000	87,600	82,400	44,800	111,600	86,200
水素添加率(モル%)(* 3)	99.0	99.1	98.9	98.0	98.7	99.0	99.1	98.5	97.7	98.3
分子重量分布(Mw/Mn)	1.04	1.04	1.02	1.03	1.03	1.03	1.04	1.03	1.12	1.07
反発弾性率(%) (雰囲気温度)	-5°C	58	57	51	50	44	47	40	28	37
	25°C	67	76	69	61	69	52	56	24	48
	55°C	74	77	69	63	75	53	61	27	48

表1

物性

[0082] なお、表1中の各表記は下記のとおりである。

*1: [(a1) / (a2)]:

重合体ブロック(a2)の含有量に対する重合体ブロック(a1)の含有量の質量比を示す。

*2: ポリマー骨格

St-(Bd/lp)-Stは、ポリスチレンーポリ(ブタジエン/イソプレン)ーポリスチレントリブロック共重合体を示す。

St-lp-Stは、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体を示す。

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

*3: 水素添加率は、ブロック共重合体(A-1)~(A-6)、(A'-1)~(A'-4)中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合の水素添加率を示す。

[0083] <実施例1~9, 比較例1~4>

ブロック共重合体(A)、ブロック共重合体(A')、エチレンー酢酸ビニル共重合体(B)を表2及び表3に示す配合にてブラベンダー(ブラベンダー社製、「プラストグラフEC 50ccミキサー」)に投入し、シリンダー温度200℃、スクリー回転数60rpmで3分間溶融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について前記評価を行った。結果を表2及び表3に示す。

[0084]

[表2]

表2

			実施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂組成物の配合(質量部)	ブロック共重合体(A)	(A-1)	70								
		(A-2)		70							
		(A-3)			70				50	80	
		(A-4)				70					
		(A-5)					70				
		(A-6)						70			80
	ブロック共重合体(A')	(A'-1)									
		(A'-2)									
		(A'-3)									
		(A'-4)									
エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)		30	30	30	30	30	30	50	20	20	
ブロック共重合体(A)中の重合体ブロック(a1)の含有量(質量%)		13	15	20	28	13	18	20	20	18	
ブロック共重合体(A)のポリマー骨格		St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-lp-St	St-lp-St	St-(Bd/lp)-St	St-(Bd/lp)-St	St-lp-St	
物性	反発弾性率(%)	-5°C	39	39	39	39	37	34	31	42	36
		25°C	54	62	56	51	55	52	49	56	52
		55°C	65	68	61	56	64	57	56	62	56
	硬度	Type A	77	78	80	83	69	77	74	69	66
	破断強度	MPa	37	38	40	40	30	36	33	27	24
	破断伸び	%	540	520	490	580	780	670	500	510	690

[0085] [表3]

表3

			比較例			
			1	2	3	4
樹脂組成物の配合(質量部)	ブロック共重合体(A)	(A-1)				
		(A-2)				
		(A-3)				
		(A-4)				
		(A-5)				
		(A-6)				
	ブロック共重合体(A')	(A'-1)	70			
		(A'-2)		70		
		(A'-3)			70	
		(A'-4)				70
エチレン-酢酸ビニル共重合体(B)		30	30	30	30	
ブロック共重合体(A)中の重合体ブロック(a1)の含有量(質量%)		30	30	60	30	
ブロック共重合体(A)のポリマー骨格		St-(Bd/lp)-St	St-lp-St	St-Bd-St	St-Bd-St	
物性	反発弾性率(%)	-5°C	34	33	29	32
		25°C	47	50	33	46
		55°C	52	56	32	50
	硬度	Type A	84	82	98	87
	破断強度	MPa	43	26	32	45
	破断伸び	%	530	680	640	590

[0086] <実施例10~12、比較例5~6>

ブロック共重合体(A)、ブロック共重合体(A')、及び可塑剤(C)

を表4に示す配合にてブラベンダー（ブラベンダー社製、「プラストグラフ EC 50ccミキサー」）に投入し、シリンダー温度200℃、スクリー一回転数60rpmで3分間溶融混練した後、ストランド状に押し出し、切断して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物について前記評価を行った。結果を表4に示す。

[0087] [表4]

表4

			実施例			比較例	
			10	11	12	5	6
樹脂組成物の配合（質量部）	ブロック共重合体(A)	(A-3)		100	100		
		(A-6)	100				
	ブロック共重合体(A')	(A'-1)				100	100
	可塑剤(C)		70	120	100	100	70
物性	反発弾性率(%)	-5℃	43	43	46	40	45
		25℃	75	64	70	70	64
		55℃	75	76	77	72	69
	硬度	Type A	31	28	30	28	46
	破断強度	MPa	4.3	6.0	7.7	9.3	18
	破断伸び	%	710	880	790	960	950

[0088] 表2～4に記載の結果より明らかなように、本発明の樹脂組成物を用いた成形体は、-5℃～55℃程度の幅広い温度にて反発弾性に優れることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物由来の構造単位を含有する重合体ブロック（a 1）と、イソプレンを含む共役ジエン由来の構造単位を有する重合体ブロック（a 2）とを含むブロック共重合体（A）を含む樹脂組成物であって、
- 前記ブロック共重合体（A）は、25℃における反発弾性率が60%以上であり、
- 前記ブロック共重合体（A）中の前記重合体ブロック（a 1）の含有量が5～28質量%であることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ブロック共重合体（A）の-5℃における反発弾性率が42%以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記重合体ブロック（a 2）が更にブタジエン由来の構造単位を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ブロック共重合体（A）が、前記ブロック共重合体（A）中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合が水素添加されている共重合体である、請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ブロック共重合体（A）中の共役ジエン由来の構造単位における炭素-炭素二重結合の水素添加率が85モル%以上である、請求項4に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ブロック共重合体（A）のピークトップ分子量が5,000～800,000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] 更にエチレン-酢酸ビニル共重合体（B）を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記エチレン-酢酸ビニル共重合体（B）に対する前記ブロック共重合体（A）の質量比〔（A）／（B）〕が、10／90～99／1である、請求項7に記載の樹脂組成物。

- [請求項9] 更に可塑剤（C）を含有する、請求項1～8のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記ブロック共重合体（A）100質量部に対して、前記可塑剤（C）を1～300質量部含有する、請求項9に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の樹脂組成物を用いた成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010556

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 279/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 31/04</i> (2006.01)i; <i>C08L 53/02</i> (2006.01)i FI: C08F279/02; C08L53/02; C08L31/04 S		
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) C08F279/02; C08L31/04; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
X	WO 2019/103048 A1 (KURARAY CO) 31 May 2019 (2019-05-31) claims, paragraphs [0001], [0014]-[0015], [0019]-[0020], [0024], [0052]-[0053], [0056], [0061]-[0062], [0068], [0070], [0073]-[0151]	1-11
X	JP 8-157547 A (KURARAY CO) 18 June 1996 (1996-06-18) claims, paragraphs [0006]-[0010], [0015], [0027]-[0029], [0031]-[0047]	1-11
A	JP 2003-047654 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 18 February 2003 (2003-02-18) entire text	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 09 May 2022		Date of mailing of the international search report 24 May 2022
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
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/010556

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/103048	A1	31 May 2019	US 2020/0283617 A1 claims, paragraphs [0001], [0022]-[0024], [0030]-[0033], [0038], [0091]-[0093], [0096], [0103]-[0106], [0114], [0119], [0127]-[0301] EP 3715395 A1 CN 111344320 A	
JP	8-157547	A	18 June 1996	(Family: none)	
JP	2003-047654	A	18 February 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 279/02(2006.01)i; C08L 31/04(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i FI: C08F279/02; C08L53/02; C08L31/04 S		
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）） C08F279/02; C08L31/04; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
X	WO 2019/103048 A1 (株式会社クラレ) 31.05.2019 (2019-05-31) 請求の範囲, [0001], [0014]-[0015], [0019]-[0020], [0024], [0052]-[0053], [0056], [0061]-[0062], [0068], [0070], [0073]-[0151]	1-11
X	JP 8-157547 A (株式会社クラレ) 18.06.1996 (1996-06-18) 特許請求の範囲, [0006]-[0010], [0015], [0027]-[0029], [0031]-[0047]	1-11
A	JP 2003-047654 A (積水化学工業株式会社) 18.02.2003 (2003-02-18) 全文	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 09.05.2022	国際調査報告の発送日 24.05.2022	
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） 飛弾 浩一 4J 5815 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/JP2022/010556

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/103048	A1	31.05.2019	US 2020/0283617 A1 Claims, [0001], [0022]- [0024], [0030]-[0033], [0038], [0091]-[0093], [0096], [0103]-[0106], [0114], [0119], [0127]- [0301] EP 3715395 A1 CN 111344320 A	
JP	8-157547	A	18.06.1996	(ファミリーなし)	
JP	2003-047654	A	18.02.2003	(ファミリーなし)	