明　細　書

発明の名称 ： ブロック共重合体含有樹脂組成物

技術分野

[0001]　本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体を含有する樹脂組成物に関する。更に詳しくは、優れた耐衝撃性及び透明性を有するシートやフィルムなどの成形体が得られる、ブロック共重合体含有樹脂組成物そのものとしても、各種熱可塑性樹脂との配合用としても有用であるブロック共重合体を含有する樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002]　ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなり、ビニル芳香族炭化水素の含有量が比較的高いブロック共重合体を含有する樹脂組成物、とりわけ、スチレンとブタジエンとのブロック共重合体、及び該ブロック共重合体をスチレン系重合体（ＧＰＰＳ）に配合した樹脂組成物は、その成形体が、大きい透明性や耐衝撃性等の特性を有することから、射出成形用途や、シート、フィルム等の押出成形用途等に幅広く使用されている。そして、これらのブロック共重合体を含有する樹脂組成物は、得られる成形体の剛性、表面硬度、耐折強度、引張弾性率、シートインパクト、透明性、耐衝撃性等における更なる特性の向上を目指して種々の提案がなされている。

[0003]　例えば、スチレンを５０重量％以上有するスチレン－ブタジエン共重合体ブロックＡと、ブタジエンを５０重量％以上有するスチレン－ブタジエン共重合体ブロックＢからなる、（Ａ－Ｂ）－Ｓｉの構造式を有するポリスチレン系重合体組成物が特許文献１に開示されている。また、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素からなるブロック共重合体を、有機リチウム化合物を開始剤としてバッチ重合法で製造するに際し、（ａ）有機リチウム化合物と第１段目のブロックを構成するモノマーを同時に連続的に供給し、（ｂ）有機リチウム化合物／第１段目のブロックを構成するモノマーの供給時間比が０．１～１．０である、ブロック共重合体の製造方法が特許文献２に開示さ

れている。

[0004] 更に、ブロック共重合体を構成するビニル芳香族炭化水素の含有量、及びビニル芳香族炭化水素重合体のブロックが特定のブロック率を有する２種類のブロック重合体とスチレン系樹脂とを組み合わせたブロック共重合体組成物が特許文献３に開示されている。また、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比、末端重合体ブロックと末端重合体ブロックの間の重合体ブロック、重合体ブロックの分子量、ビニル芳香族炭化水素重合体ブロックの分子量を制御した線状ブロック共重合体を用いたスチレン系樹脂組成物が特許文献４に開示されている。また、ビニル芳香族炭化水素を主成分とする重合体ブロックと、重合体ブロックを主成分とする重合体ブロックからなり、特定線状ブロック共重合体のポリマー構造を有し、ブロック共重合体中の構成モノマー単位が特定の質量比率を持ち、かつブロック共重合体が特定の分子量分布を有するブロック共重合体が特許文献５に開示されている。

[0005] 更に、特許文献６には、上記の特許文献１～５には開示されていないビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとを含むブロック共重合体の動的粘弾性に着目し、動的粘弾性測定により、－２０℃～＋２０℃の温度範囲内における損失弾性に特定の極大値を有し、ブロック共重合体の全質量に対する共役ジエンの質量割合が特定の範囲にあるブロック共重合体が記載されている。

しかし、上記したこれら従来のブロック共重合体樹脂組成物、及びそれを用いた各種熱可塑性樹脂との樹脂組成物については、それから得られる成形体、とりわけ、シート、フィルム等が更に優れた特性、すなわち、さらに大きい耐衝撃性や透明性等を、シートインパクト、耐折強度、引張弾性率などの特性を低下させることなく達成すべく改善することが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本特開平５－３０６３１３号公報

特許文献2：日本特開平７－２２８６４６号公報

特許文献3：日本特開平４－２６１４５８号公報

特許文献4：日本特開平１１－２５５８５１号公報

特許文献5：日本特開２００４－３４６２５９号公報

特許文献6：日本特開２０１０－２４３８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、例えば、シート、フィルム等の得られる成形体が、耐折強度、引張弾性率、シートインパクトなどの他の特性を低下せずに、特に、高い耐衝撃性及び透明性をバランス良く達成できる、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体を含有する樹脂組成物（以下、単に、樹脂組成物ともいう）、及び該樹脂組成物と熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物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

[0008] 本発明者らは、上記の課題を達成するべく種々の研究を行った結果、（Ａ）共役ジエンの含有比率、（Ｂ）ビニル芳香族炭化水素のブロック率、及び（Ｃ）示差屈折率法でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で得られるＭｗ／Ｍｎが、それぞれ、特定の範囲を有し、かつ（Ｄ）動的粘弾性測定で得られる損失正接（ｔａｎδ）が－９０～－３０℃の温度範囲に一つの極大値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）を有し、該極大値の温度（ｔａｎδピーク温度）より３０℃高温のときのｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値）が、前記極大値の温度におけるｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）に対して特定の範囲の比率を有する、すなわち、（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）が特定の比率を有する樹脂組成物により、上記の課題が達成し得ることを見出し、本発明に至った。

[0009] 特に、本発明のブロック共重合体を含有する樹脂組成物における、上記の（Ｄ）の動的粘弾性の要件である、後記する０．６以上という範囲は、従来の同種の樹脂組成物が有しない値であり、これは、後記するように、本発明の課題の達成の大きい原因になっているものである。

[0010] かくして、本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共

重合体を含有し、下記（Ａ）～（Ｄ）を満たすことを特徴とする樹脂組成物にある。

（Ａ）共役ジエンの含有比率（質量）が２２～３２％である。

（Ｂ）ビニル芳香族炭化水素のブロック率が９０～９８％である。

（Ｃ）示差屈折率法でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で得られるＭｗ／Ｍｎが１．１～１．６である（但し、Ｍｗ：重量平均分子量、Ｍｎ：数平均分子量）。

（Ｄ）動的粘弾性測定で得られる損失正接（ｔａｎδ）が－９０～－３０℃の温度範囲に一つの極大値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）を有し、該極大値の温度（ｔａｎδピーク温度）より３０℃高温のときのｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値）が、前記極大値の温度におけるｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）に対して０．６以上である。

発明の効果

[0011] 本発明のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体樹脂組成物、又は該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物を用いることにより、耐折強度、引張弾性率、シートインパクトなどの他の特性を低下させることなく、大きい耐衝撃性及び透明性のいずれもバランス良く有する、例えば、シート、フィルム等の押出成形や射出成形体を得ることができる。

[0012] 本発明により上記のような効果が得られるかについては必ずしも明らかではない。しかし、後記する実施例と比較例との対比からわかるように、本発明の樹脂組成物が、上記（Ａ）～（Ｄ）の要件、特に、従来のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体樹脂組成物の有さない、上記（Ｄ）の動的粘弾性に関する要件を満たすことにより達成されるものと思われる。

すなわち、本発明のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体において、上記（Ｄ）の要件である、ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値を０．６以上にするためには、ソフトセグメントブロ

ックとハードセグメントブロックを繰り返すことが必要であり、ポリマー設計上、各両者のブロックは明瞭に区別されるものの、ソフトセグメントブロックに挟まれたハードセグメントブロックは、ソフトセグメントブロックに取り込まれ、見かけ上ソフトセグメントとして機能すると考えられる。これにより、ブロック共重合体中のソフトセグメントブロックの割合を減らすことなく、共役ジエンの含有比率（質量）を減らすことができ、透明性が向上するものと考えられる。また、ソフトセグメントブロックのみの場合と比較して、低温側のＴｇ（ｔａｎδピーク温度）がほとんど変化しないため、見かけ上取り込まれたハードセグメントブロックがソフトセグメントの機能を阻害せずに良好な耐衝撃性が得られるものと考えられる。かくして、本発明の上記（Ｄ）の要件を満たすことで、通常は相反する透明性と耐衝撃性を両立させることができたものと考えられる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体を含有する樹脂組成物（以下、単に、本発明の樹脂組成物ともいう。）は、上記（Ａ）～（Ｄ）の要件を満たすことが必要である。

ここで使用されるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、２，５－ジメチルスチレン、α－メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。なかでも、スチレンが好ましい。ビニル芳香族炭化水素は、１種のみならず２種以上用いてもよい。

また、共役ジエンとしては、１，３－ブタジエン，２－メチル－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、１，３－ペンタジエン、１，３－ヘキサジエン等が挙げられる。なかでも、好ましくは１，３－ブタジエン又はイソプレンが好ましい。共役ジエンは、１種のみならず２種以上用いてもよい。

[0014] 本発明のブロック共重合体を含有する樹脂組成物は、ビニル芳香族炭化水

素と共役ジエンとのブロック共重合体からなり、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体は単独でも２種類以上の混合物でも良く、効果を妨げない範囲で、添加剤や他の樹脂を併用しても良い。

本発明のブロック共重合体はビニル芳香族炭化水素からなるブロックと、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなるランダムブロックを任意に組み合わせた構造が好ましい。

ランダムブロックは、ビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンを一定流量で反応容器に添加し、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンをランダムに重合することで得られる構造である。ランダムブロック部分のランダム化状態は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの分添速度、温度及びランダム化剤の濃度で調整することができる。

[0015] 次に、本発明のブロック共重合体の製造について説明する。ブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を重合開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーをアニオン重合することにより製造できる。有機溶媒は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。ブロック共重合体の溶解性の点で、シクロヘキサンが好ましい。

有機リチウム化合物は、分子中に１個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えば、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、ｔｅｒｔ－ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

[0016] 本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものを使用することができ、それぞれ１種又は２種以上を選んで重合に用いる

ことができる。そして、前記の有機リチウム化合物を重合開始剤とするリビングアニオン重合において、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、ほぼ全量が重合体に転化する。

本発明におけるブロック共重合体の分子量は、モノマーの全添加量に対する重合開始剤の添加量により制御できる。

ビニル芳香族炭化水素のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合し、ブロック共重合体を作製する際のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの供給速度やランダム化剤の添加量により制御できる。

[0017] ランダム化剤は、反応中でルイス塩基として作用する化合物であり、アミン類、エーテル類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、その他にカリウム又はナトリウムのアルコキシドなどが使用可能である。

アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第三級アミンや環状第三級アミンなどが挙げられる。

エーテル類としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、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エチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）などが挙げられる。

その他にトリフェニルフォスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム、ナトリウム等のブトキシドなどを挙げることができる。好ましくは、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）である。

[0018] ランダム化剤は１種又は複数の種類を使用することができる。その添加濃度としては、原料とするモノマー１００質量部当たり、０．００１～１０質量部とすることが好ましく、０．０１～０．１質量部がより好ましい。

添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖の重合前でも良い。また、必要に応じて、追加添加することもできる。

また、全モノマーを添加し、重合が完了した後、カップリング剤を添加しカップリングを実施してもよい。ここで、カップリングとは、ポリマー鎖の片末端に位置するリビング活性部位とカップリング剤分子中の反応部位との間に共有結合が生じ、それにより２本以上のポリマー鎖同士が１つのカップリング剤分子を介して結合することをいう。カップリング剤は、リビング活性部位が攻撃しうる反応部位を１分子当たり２個以上有する化合物である。

[0019] カップリング剤は限定されないが、ジメチルジクロロシラン、四塩化ケイ素、１，２－ビス（メチルジクロロシリル）エタン等のクロロシラン系化合物、ジメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシランやテトラフェノキシシラン等のアルコキシシラン系化合物、四塩化スズ、ポリハロゲン化炭化水素、カルボン酸エステル、ポリビニル化合物、エポキシ化大豆油やエポキシ化亜麻仁油等のエポキシ化油脂などが挙げられる。好ましくはエポキシ化油脂、さらに好ましくはエポキシ化大豆油が挙げられる。

[0020] １分子当たり２個の反応部位を有する二官能性カップリング剤としては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン等が、１分子当たり３個の反応部位を有する三官能性カップリング剤としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン等が挙げられる。１分子当たり４個の反応部位を有する四官能性カップリング剤としては、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラフェノキシシラン等があり、また、エポキシ化油脂には１分子当たり３個のエステル基を有する他、３個の長鎖アルキル基側には長鎖アルキル基１個あたり０～３個のエポキシ基を有することから、多官能性のカップリング剤となる。

カップリング剤は１種単独で用いてもよいし、２種以上の多官能性カップリング剤を併用してもよい。また、１種以上の二官能性カップリング剤と１種以上の多官能性カップリング剤の併用も可能である。好ましくは多官能性カップリング剤を１種単独で用いるのがよい。

[0021] また、カップリング剤におけるリビング活性部位が攻撃しうる反応部位は必ずしも完全に反応する必要はなく、一部は反応せずに残ってもよい。さら

に、全てのリビング活性部位を片末端に持つポリマー鎖が、カップリング剤の反応部位と全て反応している必要はなく、反応せずに残ったポリマー鎖が最終的に生成したブロック共重合体に残ってもよい。そして、使用したカップリング剤の反応部位が完全に反応した際に見込まれる分岐数よりも、少ない分岐数を有するブロック共重合体が、最終的に生成したブロック共重合体に混在していても構わない。また、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わっただけの、片末端にカップリング剤のみが結合したポリマー鎖が最終生成ブロック共重合体に混在していても構わない。むしろ、最終生成ブロック共重合体が、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数に等しい分岐数を持つブロック共重合体、使用したカップリング剤の反応サイトが完全に反応した際に見込まれる分岐数よりも少ない分岐数を有するブロック共重合体、リビング活性部位にカップリング剤が置き換わって結合しただけのポリマー鎖、及びカップリング剤の反応サイトと反応せずに残ったポリマー鎖のいずれか２種以上が混在したものであるほうが、良好な成形加工性を得る点で好ましい。

[0022] カップリング剤の添加量は任意でよいが、好ましくはリビング活性末端に対してカップリング剤の反応部位が化学量論量以上で存在するように設定される。具体的には、カップリング工程前の重合液中に存在するリビング活性末端のモル数に対して１～２当量の反応部位が存在するようにカップリング剤の添加量を設定するのが好ましい。

[0023] このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を活性末端が不活性化するのに充分な量を添加することで不活性化できる。得られたブロック共重合体の有機溶媒溶液より共重合体を回収する方法としては、メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法（ドラムドライヤー法）、濃縮器により溶液を濃縮した後にベント式押出機で溶媒を除去する方法、溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法（スチームストリッピング法）等、任意の方法が採用できる。

[0024] 本発明の樹脂組成物は、（Ａ）共役ジエンの含有比率が２２～３２質量％であることが必要である。共役ジエンの含有比率が２２質量％未満では樹脂組成物の衝撃強度が低下するため好ましくない。一方、共役ジエンの含有比率が３２質量％を超える場合には、剛性及び透明性が低下するため好ましくない。なかでも、共役ジエンの含有比率は、好ましくは２３～３２質量％、さらに好ましくは２４～３０質量％である。

[0025] 本発明の樹脂組成物は、（Ｂ）樹脂組成物中のビニル芳香族炭化水素のブロック率が、９０～９８％であることが必要である。ここにおける、ビニル芳香族炭化水素のブロック率（％）は次のようにして求めたものをいう。

ビニル芳香族炭化水素のブロック率（％）

＝（共重合体中にブロック状ホモ重合セグメントとして存在しているビニル芳香族炭化水素の質量／共重合体中に含有されているビニル芳香族炭化水素の質量）×１００

[0026] 本発明において、樹脂組成物中のビニル芳香族炭化水素のブロック率が９０％未満では、衝撃強度が低下するため好ましくない。一方、ビニル芳香族炭化水素のブロック率が９８％を超える場合には、剛性や透明性が低下する。なかでも、ブロック率は、９１～９７％であることが好ましく、９２～９６％であることがさらに好ましい。

本発明の樹脂組成物は、（Ｃ）示差屈折率法でのＧＰＣ測定で得られる分子量分布、すなわち重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ）が１．１～１．６であることが必要である。Ｍｗ／Ｍｎが１．１未満では衝撃強度が低下するため好ましくない。一方、Ｍｗ／Ｍｎが１．６を超えると、衝撃強度や透明性が低下するため好ましくない。なかでも、Ｍｗ／Ｍｎは、１．２～１．６であることが好ましく、１．２～１．５であることがさらに好ましい。

[0027] 更に、本発明の樹脂組成物は、（Ｄ）動的粘弾性測定で得られる損失正接（ｔａｎδ）が－９０～－３０℃の温度範囲に一つの極大値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）を有し、該極大値の温度（ｔａｎδピーク温度）より３０℃高温

のときのｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値）が、上記極大値の温度におけるｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）に対して０．６以上の比率、すなわち、（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）が０．６以上であることが必要である。

[0028] 従来のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体を含有する樹脂組成物は、ｔａｎδが－９０～－３０℃の温度範囲に一つの極大値を有していても、上記の（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）の比率は０．６未満である。特に、本発明では、上記の（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）の比率は、好ましくは０．６５以上、さらに好ましくは０．７０以上にせしめることにより、得られる成形体の耐衝撃性と透明性を、他の特性を損なうことなく、バランス良く増大せしめることができる。なお、本発明において、上記の（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）の比率について上限はなく、大きい方が好ましいが、通常は１未満である。

[0029] 本発明の樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）の要件を満たす、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体であり、好ましくは分子量の異なる少なくとも２種以上のブロック共重合体を含有する。かかるブロック共重合体の化学構造は、好ましくは、下記一般式（Ｉ）及び／又は（II）で表され、分子量の異なる少なくとも２種のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体を含有することが好ましい。

Ｓ－（Ｒ－Ｓ）ｎ－Ｒ－Ｓ　　（Ｉ）

（Ｓ－（Ｒ－Ｓ）ｎ－Ｒ－Ｓ）ｍ－Ｘ　　(II)

[0030] 上記一般式（Ｉ）及び（II）において、Ｓはビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックであり、Ｒはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを単量体単位とするランダム共重合体ブロックである。

ｍはカップリング剤残基と結合した高分子鎖の個数を表す。ｍは１以上の整数であり、好ましくは２～１０、より好ましくは２～５である。ｎは繰り返し単位の個数を表し、１以上の整数である。重合操作の簡便性から、ｎは

１～５が好ましく、１～３がより好ましい。Ｘはカップリング剤の残基を表す。

ブロック共重合体がこのような化学構造を有することにより、本発明の樹脂組成物で得られる耐衝撃性及び透明性等の物性バランスが優れるようになる。

[0031] 上記一般式（Ｉ）及び／又は（II）で表されるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体は、前記したようなアニオン重合で得ることができる。

上記一般式（Ｉ）及び（II）において、Ｒに挟まれたＳの分子量に特に制限はないが、好ましくは６００以上、より好ましくは６００～２０，０００である。分子量が６００以下であると、ブロック率測定時にランダムブロックと区別することができなくなり、ブロック率測定結果に影響を及ぼす可能性が考えられる。つまり、ＲとＳの境界は明瞭に区別されなければならず、Ｒに挟まれたＳの重合度は６以上が好ましいと考えられる。また２０，０００を超えると、一般的なポリスチレンの絡み合い点間分子量（Ｍｅ）を超えることから、ソフトセグメントブロックＲに挟まれたハードセグメントブロックＳがソフトセグメントブロックＲに取り込まれず、Ｒに挟まれたＳを見かけ上、ソフトセグメントブロックとみなすことができなくなり、衝撃強度などの物性が発現しなくなる可能性が挙げられる。

[0032] 本発明の樹脂組成物は、なかでも、下記（ｉ）及び（ii）を満たすビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体（ａ）と、下記（iii）及び（iv）を満たすビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体（ｂ）とを含有することが好ましい。

（ｉ）ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量（Ｍｐ）が１０５，０００～２５０，０００である少なくとも１つのピークを有する。

（ii）共役ジエンの含有比率（質量）が１０～２０％である。

（iii）ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量

（Ｍｐ）が４５，０００～１４０，０００である少なくとも１つのピークを有する。

（ｉｖ）共役ジエンの含有比率（質量）が２７～４０％である。

[0033] 上記（ｉ）及び（ｉｉｉ）において、ピークトップ分子量（Ｍｐ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で得られる分子量分布のピークの頂点の位置から求められるものである。ＧＰＣにおいて、複数のピークを有する場合には、最も大きい面積比を有するピークに相当するピークについての分子量である。またカップリングを実施した場合、本発明ではカップリング前のピークトップ分子量を意味する。

[0034] ブロック共重合体（ａ）のピークトップ分子量（Ｍｐ）が１０５，０００未満である場合には、耐衝撃性が低くなり、一方、２５０，０００を超える場合には、透明性が低下する。なかでも、ピークトップ分子量（Ｍｐ）が１０５，０００～２２０，０００が好ましく、特に、１２０，０００～２２０，０００が好ましい。

また、ブロック共重合体（ｂ）のピークトップ分子量（Ｍｐ）が４５，０００未満である場合には、剛性や透明性が低くなり、一方、１４０，０００を超える場合には、衝撃強度が低下する。なかでも、ピークトップ分子量（Ｍｐ）が４５，０００～１２０，０００が好ましく、特に、６０，０００～１２０，０００が好ましい。

[0035] 上記（ii）において、ブロック共重合体（ａ）の共役ジエンの含有比率（質量）が１０％未満である場合には、耐衝撃性が低くなり、一方、２０％を超える場合には、剛性が低下する。なかでも、共役ジエンの含有比率（質量）は、１０～１８％が好ましく、１１～１８％が特に好ましい。

[0036] また、上記、（ｉｖ）において、ブロック共重合体（ｂ）の共役ジエンの含有比率（質量）が２７％未満である場合には、耐衝撃性が低くなり、一方、４０％を超える場合には、剛性が低下する。なかでも、共役ジエンの含有比率（質量）は、２７～３８％が好ましく、２９～３７％が特に好ましい。

[0037] 本発明の樹脂組成物におけるブロック共重合体（ａ）とブロック共重合体

（ｂ）との含有量は、（ａ）／（ｂ）＝１５～６０／４０～８５（質量比）であるのが好ましい。かかる（ａ）／（ｂ）において、（ａ）が１５未満であり、（ｂ）が８５を超える場合には、剛性や透明性が低下するため好ましくない。一方、（ａ）が６０を超え、（ｂ）が４０未満である場合には、耐衝撃性が低下するため好ましくない。

かかる（ａ）／（ｂ）は、１５～５０／５０～８５が好ましく、２５～５０／５０～７５が特に好ましい。

[0038] 本発明の樹脂組成物は、他の熱可塑性樹脂と配合した樹脂組成物の形態で使用することができる。かかる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、ポリブテン系重合体、ポリ塩化ビニル系重合体、ポリ酢酸ビニル系重合体、ポリアミド系重合体、熱可塑性ポリエステル系重合体、ポリアクリレート系重合体、ポリフェノキシ系重合体、ポリフェニレンスルフィド系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアセタール系重合体、ポリブタジエン系重合体、熱可塑性ポリウレタン系重合体、ポリスルフィン系重合体等が挙げられる。好ましい熱可塑性樹脂はポリスチレン系重合体であり、汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）、耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）、メタクリル酸メチル－スチレン共重合体、メタクリル酸－スチレン共重合体、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－スチレン共重合体などが例示できるが、とりわけ、汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）が好適である。

[0039] 汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）に規定はないが、好ましくは重量平均分子量Ｍｗが１８０，０００～４００，０００であり、ホワイトオイルなどの流動パラフィン添加量が０～４質量％である。

[0040] 本発明の樹脂組成物と熱可塑性樹脂との配合質量比は、ブロック共重合体組成物／熱可塑性樹脂＝２０／８０～８０／２０が好ましく、さらに、３０／７０～７０／３０が好ましく、４０／６０～６０／４０が特に好ましい。上記ブロック共重合体組成物の配合質量比が２０未満の場合には、樹脂組成

物の衝撃強度が低下するため好ましくなく、８０を超える場合には、樹脂組成物の剛性が低下するため好ましくない。

[0041] 本発明の樹脂組成物、又は、該樹脂組成物と熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物には、必要に応じて、さらに各種の添加剤を配合できる。

すなわち、樹脂組成物が各種の加熱処理を受ける場合や、その成形品などが酸化性雰囲気や紫外線などの照射下にて使用され、物性が劣化することに対処するため、或いは、使用目的に適した物性をさらに付与するため、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤、耐候性向上剤、軟化剤、可塑剤、顔料、鉱油、フィラー、難燃剤などの添加剤を添加できる。

[0042] 安定剤としては、例えば、２－［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェニル）エチル］－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェニルアクリレート、２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレートや、オクタデシル－３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、２，２－メチレンビス（４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）オクチルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトール－ジ－フォスファイトなどのリン系酸化防止剤などが挙げられる。

[0043] また、滑剤、加工助剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、防曇剤などとしては、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸などの飽和脂肪酸、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチルなどの脂肪酸エステルやペンタエリスリトール脂肪酸エステル、さらに、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミドなどの脂肪酸アミドや、エチレンビスステアリン酸アミド、また、グリセリン－モノ－脂肪酸エステル、グリセリン－ジ－脂肪酸エステル、その他に、ソルビタン－モノ－パルミチン酸エ

ステル、ソルビタン－モノ‐ステアリン酸エステルなどのソルビタン脂肪酸エステル、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどに代表される高級アルコール、耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）などが挙げられる。

[0044] さらに、耐候性向上剤としては、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンゾエートなどのサリシレート系、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタンテトラカルボキシレートなどのヒンダードアミン型耐候性向上剤等が例として挙げられる。さらに、ホワイトオイルやミネラルオイルなどの流動パラフィン、シリコーンオイル、マイクロクリスタリンワックスなども加えることができる。

これらの添加剤は、本発明の樹脂組成物中、好ましくは７質量％以下、より好ましくは５質量％以下、特に好ましくは、０～３質量％の範囲で使用することが望ましい。

[0045] 本発明の樹脂組成物を得る場合における各成分の混合方法は、特に制限はないが、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Ｖブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に、押出機で溶融してペレット化してもよい。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加してもよい。

本発明の樹脂組成物は、従来既知の任意の成形加工方法、例えば、押出成形、射出成形、中空成形などによってシート、フィルムを含む各種形状の押出し成形品、射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品、２軸延伸成形品等、極めて多種多様にわたる実用上有用な製品に容易に成形加工できる。

実施例

[0046] 以下に、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、これらの実施例により本発明の解釈が限定されるものではない。

[0047] ＜重合例１＞

以下の（１）～（１２）の操作により、スチレンと１，３－ブタジエンのブロック共重合体を製造した。

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％シクロヘキサン溶液１４００ｍＬ(ミリリットル)を加え、３０℃に保った。

（３）スチレン１０．０ｋｇを加え、内温を８０℃まで上昇させ、スチレンをアニオン重合させた。

[0048] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量２．３ｋｇのスチレン、及び総量９．３ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ（時間）、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（５）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、２．４ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（６）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量２．３ｋｇのスチレン、及び総量９．３ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

[0049] （７）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、２．４ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（８）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量２．３ｋｇのスチレン、及び総量９．３ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を

同時に添加した。

[0050] （９）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は９０℃まで上昇した。

（１０）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを一括添加し、重合を完結させた。

（１１）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロックを持つＳ－（Ｒ－Ｓ）$_2$－Ｒ－Ｓ構造の重合体を含む重合液を得た。（上記一般式中、Ｓはポリスチレンブロックを表し、Ｒはスチレンとブタジエンのランダムブロックを表す。）

（１２）この重合液を脱揮して、重合例１のブロック共重合体を得た。ピークトップ分子量（Ｍｐ）は１６６，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０１であった。

上記重合例１について、その要点を表１に示す。

[0051] ＜重合例２～１２＞

上記重合例１において、上記（３）～（１０）で使用するモノマーの量を調整することでブロック共重合体の組成を決定することができ、上記（２）で使用するｎ－ブチルリチウムの量を調整することで分子量を決定することができる。従って、下記の表１に示した条件以外は、重合例１と同様に実施することにより、重合例２～１２のブロック共重合体を得た。

上記重合例２～１２について、その要点を表１にまとめて示す。

[0052] ＜重合例１３＞

以下の（１）～（１１）の操作により、スチレンと１，３－ブタジエンのブロック共重合体を製造した。

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びＴＨＦ７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％

シクロヘキサン溶液３６００ｍＬを加え、３０℃に保った。

（３）スチレン２６．０ｋｇを加え、内温を８０℃まで上昇させ、スチレンをアニオン重合させた。

[0053] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量５．８ｋｇのスチレン、及び総量２３．４ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（５）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、６．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（６）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量５．８ｋｇのスチレン、及び総量２３．４ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

[0054] （７）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、６．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（８）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量５．８ｋｇのスチレン、及び総量２３．４ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（９）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７４．０ｋｇのスチレンを一括添加し、重合を完結させた。

（１０）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロックを持つＳ－（Ｒ－Ｓ）$_2$－Ｒ－Ｓ構造の重合体を含む重合液を得た。

（１１）この重合液を脱揮して、重合例１３のブロック共重合体を得た。ピ

ークトップ分子量（Ｍｐ）は６９，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０６であった。

上記重合例１３について、その要点を表２に示す。

[0055] ＜重合例１４～２９＞

上記重合例１３において、上記（３）～（９）で使用するモノマーの量を調整することで、ブロック共重合体の組成を決定することができ、また、（２）で使用するｎ－ブチルリチウム量を調整することで、分子量を決定することができる。

従って、下記の表２に示した条件以外は、重合例１３と同様に実施することにより、重合例１４～２９のブロック共重合体を得た。なお、重合例２８はポリスチレンブロックとポリブタジエンブロックを持つＳ－（Ｂ－Ｓ）$_2$－Ｂ－Ｓ構造のブロック共重合体であり、ランダム構造を有さない。上記式中、Ｓはポリスチレンブロックを表し、Ｂはポリブタジエンブロックを表す。

上記重合例１４～２９について、その要点を表２にまとめて示す。

[0056] ＜重合例３０＞

以下の（１）～（１３）の操作により、スチレンと１，３－ブタジエンのブロック共重合体を製造した。

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びＴＨＦ７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％シクロヘキサン溶液１９１０ｍＬを加え、３０℃に保った。

（３）スチレン７５．２ｋｇを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は６３℃まで上昇した。

[0057] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５０℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は８４℃まで上昇した。

（５）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量２．０ｋｇのスチレン、及び総量８．０ｋｇの１，３－ブタジエンを

、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（６）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、４．８ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

[0058] （７）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量２．０ｋｇのスチレン、及び総量８．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（８）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、４．８ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（９）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量２．０ｋｇのスチレン、及び総量８．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（１０）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を７９℃に下げ、１０．０ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は８４℃まで上昇した。

[0059] （１１）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を７５℃に下げ、カップリング剤として１４９ｇのエポキシ化大豆油を２．５ｋｇのシクロヘキサンで希釈して添加し、重合を完結させた。

（１２）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロックを持つ重合体をカップリングした（Ｓ－（Ｒ－Ｓ）$_2$－Ｒ－Ｓ）ｍ－Ｘ構造の重合体を含む重合液を得た。式中、Ｓはポリスチレンブロックを表し、Ｒはスチレンとブタジエンのランダムブロックを表し、Ｘはカップリング剤の残基を表す。

（１３）この重合液を脱揮して、重合例３０のブロック共重合体を得た。カ

ップリング前のピークトップ分子量（Ｍｐ）は１１１，０００、カップリング後のＭｗ／Ｍｎは１．５３であった。

上記重合例３０について、その要点を表３にて示す。

[0060] ＜重合例３１＞

上記重合例３０において、上記（３）～（１０）で使用するモノマーの量を調整することで、ブロック共重合体の組成を決定することができ、また、（２）で使用するｎ－ブチルリチウム量を調整することで、分子量を決定することができ、上記（１１）で使用するエポキシ化大豆油の量を調整することで、カップリング後のＭｗ／Ｍｎを決定することができる。

従って、下記の表３に示した条件以外は、重合例３０と同様に実施することにより、重合例３１のブロック共重合体を得た。

上記重合例３１について、その要点を表３にまとめて示す。

[0061] ＜重合例３２＞

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びＴＨＦ７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％シクロヘキサン溶液１２８０ｍＬを加え、３０℃に保った。

（３）スチレン１０．０ｋｇを加え、内温を８０℃まで上昇させ、スチレンをアニオン重合させた。

[0062] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量１５．６ｋｇのスチレン、及び総量２４．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ６０．０ｋｇ／ｈ、９０．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（５）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は９１℃まで上昇した。

（６）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを一括添加し、重合を完結させた。

[0063] （７）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロックを持つＳ－Ｒ－Ｓ構造の重合体を含む重合液を得た。

（８）この重合液を脱揮して、重合例３２のブロック共重合体を得た。ピークトップ分子量（Ｍｐ）は１８４，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０２であった。

上記重合例３２について、その要点を表４に示す。

[0064] ＜重合例３３及び３４＞

重合例３２の上記（３）～（６）で使用するモノマーの量を調整することで、ブロック共重合体の組成を決定することができ、また、（２）で使用するｎ－ブチルリチウム量を調整することで、分子量を決定することができる。

従って、下記の表４に示した条件以外は、重合例３２と同様に実施することにより、重合例３３及び３４のブロック共重合体を得た。

上記重合例３３及び３４について、その要点を表４にまとめて示す。

[0065] ＜重合例３５＞

以下の（１）～（１０）の操作により、スチレンと１，３－ブタジエンのブロック共重合体を製造した。

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びＴＨＦ７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％シクロヘキサン溶液１２９０ｍＬを加え、３０℃に保った。

（３）スチレン１０．０ｋｇを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は３８℃まで上昇した。

[0066] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５０℃に上げ、１，３－ブタジエン８．０ｋｇとスチレン５．２ｋｇを同時に添加し、１，３－ブタジエンとスチレンをアニオン重合させた。内温は７５℃まで上昇した。

（５）１，３－ブタジエンとスチレンが完全に消費された後、反応系の内温

を５０℃に下げ、１，３－ブタジエン８．０ｋｇとスチレン５．２ｋｇを同時に添加し、１，３－ブタジエンとスチレンをアニオン重合させた。内温は７４℃まで上昇した。

（６）１，３－ブタジエンとスチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５０℃に下げ、１，３－ブタジエン８．０ｋｇとスチレン５．２ｋｇを同時に添加し、１，３－ブタジエンとスチレンをアニオン重合させた。内温は７６℃まで上昇した。

[0067] （７）１，３－ブタジエンとスチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は９０℃まで上昇した。

（８）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを一括添加し、重合を完結させた。

（９）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのテーパードブロックを有する、Ｓ－Ｔ－Ｔ－Ｔ－Ｓ構造（式中、Ｓはポリスチレンブロックを表し、Ｔはスチレンとブタジエンのテーパードブロック（Tapered Block）を表す）の重合体を含む重合液を得た。

（１０）この重合液を脱揮して、重合例３５のブロック共重合体を得た。ピークトップ分子量（Ｍｐ）は１８９，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０４であった。

上記重合例３５について、その要点を表５にまとめて示す。

[0068] ＜重合例３６＞

上記重合例３５において、上記（３）～（８）で使用するモノマーの量を調整することで、ブロック共重合体の組成を決定することができ、上記（２）で使用するｎ－ブチルリチウムの量を調整することで、分子量を決定することができる。従って、下記の表５に示した条件以外は、重合例３５と同様に実施することにより、重合例３６のブロック共重合体を得た。

上記重合例３６について、その要点を表５にまとめて示す。

[0069] ＜重合例３７＞

以下の（１）～（１０）の操作により、スチレンと１，３－ブタジエンのブロック共重合体を製造した。

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％シクロヘキサン溶液１２３０ｍＬを加え、３０℃に保った。

（３）スチレン１０．０ｋｇを加え、内温を８０℃まで上昇させ、スチレンをアニオン重合させた。

[0070] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量３．０ｋｇのスチレン、及び総量１２．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（５）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、９．６ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（６）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量３．０ｋｇのスチレン、及び総量１２．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

[0071] （７）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は９０℃まで上昇した。

（８）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを一括添加し、重合を完結させた。

（９）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロックを持つＳ－（Ｒ－Ｓ）$_1$－Ｒ－Ｓ構造の重合体を含む重合液を得た。

（１０）この重合液を脱揮して、重合例３７のブロック共重合体を得た。ピークトップ分子量（Ｍｐ）は１８７，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０３であった。

上記重合例３７について、その要点を表６にまとめて示す。

[0072] ＜重合例３８＞

上記重合例３７において、上記（３）～（８）で使用するモノマーの量を調整することで、ブロック共重合体の組成を決定することができ、上記（２）で使用するｎ－ブチルリチウムの量を調整することで、分子量を決定することができる。従って、下記の表６に示した条件以外は、重合例３７と同様に実施することにより、重合例３８のブロック共重合体を得た。

上記重合例３８について、その要点を表６にまとめて示す。

[0073] ＜重合例３９＞

以下の（１）～（１４）の操作により、スチレンと１，３－ブタジエンのブロック共重合体を製造した。

（１）反応容器中にシクロヘキサン５００．０ｋｇ、及びＴＨＦ７５．０ｇを入れた。

（２）この中に、重合開始剤溶液として、ｎ－ブチルリチウムの１０質量％シクロヘキサン溶液１２１０ｍＬを加え、３０℃に保った。

（３）スチレン１０．０ｋｇを加え、内温を８０℃まで上昇させ、スチレンをアニオン重合させた。

[0074] （４）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量１．５ｋｇのスチレン、及び総量６．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（５）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、３．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（６）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら

、総量１．５ｋｇのスチレン、及び総量６．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（７）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、３．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

[0075] （８）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量１．５ｋｇのスチレン、及び総量６．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（９）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、３．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。

（１０）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を８０℃に保ちながら、総量１．５ｋｇのスチレン、及び総量６．０ｋｇの１，３－ブタジエンを、それぞれ２５．０ｋｇ／ｈ、１００．０ｋｇ／ｈの一定添加速度で両者を同時に添加した。

（１１）スチレンと１，３－ブタジエンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを加え、スチレンをアニオン重合させた。内温は９２℃まで上昇した。

（１２）スチレンが完全に消費された後、反応系の内温を５５℃に下げ、７５．２ｋｇのスチレンを一括添加し、重合を完結させた。

[0076] （１３）最後に、全ての重合活性末端を水により失活させて、ポリスチレンブロック、スチレンとブタジエンのランダムブロックを持つＳ－（Ｒ－Ｓ）$_3$－Ｒ－Ｓ構造の重合体を含む重合液を得た。

（１４）この重合液を脱揮して、重合例３９のブロック共重合体を得た。ピークトップ分子量（Ｍｐ）は１８５，０００、Ｍｗ／Ｍｎは１．０４であった。

上記重合例３９について、その要点を表７にまとめて示す。

[0077] ＜重合例４０＞

上記重合例３９において、上記（３）～（１２）で使用するモノマーの量を調整することで、ブロック共重合体の組成を決定することができ、上記（２）で使用するｎ－ブチルリチウムの量を調整することで、分子量を決定することができる。従って、下記の表７に示した条件以外は、重合例３９と同様に実施することにより、重合例４０のブロック共重合体を得た。

上記重合例４０について、その要点を表７にまとめて示す。

[0078] ＜配合例＞

＜配合例１～３７＞

重合例１～４０で得られたブロック共重合体を、表８に示した配合比率(質量比)でヘンシェルミキサーで混合しブロック共重合体樹脂組成物を製造した。かかるブロック共重合体樹脂組成物を、単軸押出機（田端機械工業社製、ＨＶ－４０－３０、φ４０ｍｍ）を用い、押出温度２００℃、スクリュー回転数１００ｒｐｍで溶融混練し、ストランド状に押し出し、冷却した後、ペレタイザーにてペレット化した。

配合例１～３７におけるブロック共重合体樹脂組成物の配合組成、共役ジエン含有質量比、スチレンのビニル芳香族炭化水素ブロック率、Ｍｗ／Ｍｎ、ｔａｎδピーク温度及びｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値を表８にまとめて示した。

[0079] ＜分子量、及び分散度Ｍｗ／Ｍｎの測定＞

ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）を用いた。本発明では、特に断りが無い場合、分子量はピークトップ分子量Ｍｐであり、カップリングを実施した場合は、カップリング前のＭｐである。また、分散度は重量平均分子量Ｍｗ／数平均分子量Ｍｎであり、カップリングを実施した場合は、カップリング後のＭｗ／Ｍｎである。

ＧＰＣ装置名：東ソー社製「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」

使用カラム：昭和電工社製「ＳｈｏｄｅｘＧＰＣＫＦ－４０４」を直列に

４本接続、

カラム温度：４０℃、検出方法：示差屈折率法、移動相：テトラヒドロフラン、

サンプル濃度：２質量％

検量線：ＶＡＲＩＡＮ社製標準ポリスチレン（ピークトップ分子量Ｍｐ＝２，５６０，０００、８４１，７００、２８０，５００、１４３，４００、６３，３５０、３１，４２０、９，９２０、及び２，９３０）を用いて作成した。

[0080] ＜樹脂組成物のブタジエン含有比率（質量）＞

上記重合例で使用した全モノマー量に対する１，３－ブタジエン量の使用割合及び配合比から、ブロック共重合体樹脂組成物の共役ジエン含有比率をそれぞれ算出した。

[0081] ＜樹脂組成物におけるスチレンのブロック率＞

核磁気共鳴（ＮＭＲ）を用いて^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、算出した。ポリスチレンの芳香族環に付加したプロトン５つの内、オルト位に付加した２つのプロトンとして帰属される６．２～６．８ｐｐｍのピーク強度積分値から、プロトン５つに換算した値をブロック状スチレン量Ｗとした。

[0082] また、パラ位とメタ位に付加した３つのプロトンとして帰属される６．８～７．６ｐｐｍのピーク強度の積分値を含む、６．２～７．６ｐｐｍのピーク強度の積分値から重クロロホルムのピーク強度の積分値を差し引いた値を全スチレン量（全ビニル芳香族炭化水素量）Ｗ０とした。

かかるＷ、及びＷ０を下記の定義式に代入することにより、ブロック率を算出した。なお、ブロック状スチレン量（ブロック状ビニル芳香族炭化水素量）Ｗは、装置の感度上の理由から、５個以上のモノマー単位からなる連鎖である。

スチレンのブロック率（％）＝（Ｗ／Ｗ０）×１００

核磁気共鳴装置名：ブルカー・バイオスピン社製ＡＶＡＮＣＥ－３００

測定核種：^{1}Ｈ、共鳴周波数：３００ＭＨｚ（^{1}Ｈ）、測定溶媒：$CDCl_3$

[0083] ＜ｔａｎδピーク温度及び（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）＞　動的粘弾性測定（チャート）から求めた。測定から損失正接（ｔａｎδ）を求め、－９０～－３０℃の温度範囲におけるｔａｎδ極大値の内、最大値を「ｔａｎδ（ｍａｘ）値」とし、その温度を「ｔａｎδピーク温度」とした。次にｔａｎδピーク温度から３０℃高い温度でのｔａｎδ値を「ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値」とし、（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値）を算出した。

[0084] ＜動的粘弾性測定＞

下記の装置を用い、被検サンプルに周波数１Ｈｚの引っ張り方向の応力、及び歪みを加え、４℃／分の割合で温度を上げながら、貯蔵弾性率（Ｅ’）、損失弾性率（Ｅ”）、及び損失正接（ｔａｎδ）を測定した（なおｔａｎδ＝Ｅ”／Ｅ’である）。動的粘弾性測定用の樹脂組成物のサンプルは、加熱プレスにより、２００～２２０℃の条件下で、２分間加圧保持して配向を緩和させた後、急冷することにより、無配向状態の０．６ｍｍ厚シートとした。その後、温度２３℃、相対湿度５０％ＲＨに調整された室内にて２４時間以上保管して使用した。

動的粘弾性測定装置：ティー・エイ・インスツルメント社製ＲＳＡ３、

設定温度範囲：－１２０～１３０℃、設定昇温速度：４℃／分、

測定周波数：１Ｈｚ

[0085] 配合例２２及び２３より、ランダムブロックとポリスチレンブロックを繰り返すことにより、ブロック率、及びｔａｎδピーク温度を変化させることなく、共役ジエン質量比を４％減量することができた。この際、ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値は０．６以上となることがわかった。

配合例７及び２５より、各々のブロック共重合体樹脂組成物の共役ジエン質量比を固定し、ランダムブロックとポリスチレンブロックを繰り返す場合と、繰り返しを行わず、ランダムブロックのスチレン／１，３－ブタジエン比を変更した場合では、ブロック率、ｔａｎδピーク温度、及びｔａｎδ（

ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値が変化することがわかった。

配合例７及び３５より、各々のブロック共重合体樹脂組成物の共役ジエン質量比を固定し、ランダムブロックとポリスチレンブロックを繰り返す場合と、テーパードブロックを繰り返す場合では、ブロック率、及びｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値が変化することがわかった。

[0086] ＜実施例１～２９、比較例１～１０、及び参考例１＞

（ＧＰＰＳブレンドシートの作製）

ブロック共重合体樹脂組成物とＧＰＰＳを表９～１１に示した配合比率で混ぜ、以下の手順でシート成形した。先端に幅４０ｃｍのＴダイを取り付けた田辺プラスチックス社製のφ４０ｍｍ単軸押出機(ＶＳ４０－２６)を用い、押出温度２００℃、Ｔダイ温度２００℃、スクリュー回転数６０ｒｐｍにて、配合例の樹脂を用いてシート押出を実施し、田辺プラスチックス社製の４８０型シーティング装置を用い、冷却ロール温度５０℃でシート厚０．６ｍｍの単層シートを作製した。シートの厚みはダイのリップ開度で調整し、シートの引き取り速度は一定とした。使用した樹脂について表９～１１に示す。

ＧＰＰＳは、汎用ポリスチレン樹脂（東洋スチレン社製、トーヨースチロールＧＰ　Ｇ２００Ｃ、ピークトップ分子量（Ｍｐ）２８６，０００、Ｍｗ／Ｍｎ２．５３）を使用した。

[0087] ＜シートインパクト＞

インパクトテスター（テスター産業社製）を用い、先端の直径が１２．７ｍｍの撃芯を使用して測定した。その他の測定条件は、ＡＳＴＭ　Ｄ３４２０に準拠した。打ち抜けない場合は、「＞５．０」と記載した。

＜デュポン衝撃強度＞

デュポン衝撃試験機（東洋精機製作所社製）を用い、シートから切り出した６０ｍｍ四方の試験片２０枚を、受け台の上に置き、先端の直径が６．３５ｍｍの撃芯を試験片上に乗せ、撃芯上端に１００ｇの錘を落下させ、目視により、シートに生じた割れの有無を調べ、エネルギー値に換算して求めた

。なお、本測定の前に、別の予備試験片２～３枚を用いて、シートが破壊するおおよその落錘高さを求め、１枚目は予備測定の結果から定めた落錘高さで測定し、２枚目以降は直前の測定結果を基に、シートが割れなかった場合は落錘高さを５ｃｍ上げ、割れた場合は落錘高さを５ｃｍ下げ、同様に測定した。この操作を連続して２０回行い、各回での落錘高さと割れの有無の記録から、以下に示した式によりデュポン衝撃強度を求めた。

Ｘ＝（高さ×Ａの枚数）の合計／Ａの枚数（ｍ）　Ａ：割れが生じないシート

Ｙ＝（高さ×Ｂの枚数）の合計／Ｂの枚数（ｍ）　Ｂ：割れが生じたシート

Ｚ＝（Ｘ＋Ｙ）／２（ｍ）

デュポン衝撃強度（Ｊ）＝０．１（ｋｇ）×９．８（ｍ／ｓ^2）×Ｚ（ｍ）

[0088] ＜耐折強度＞

ＭＩＴ耐折疲労試験機（東洋精機製作所社製、ＭＩＴ－ＤＡ）を用い、ＭＤ方向×ＴＤ方向＝１００ｍｍ×１０ｍｍ及び１０ｍｍ×１００ｍｍに切削したサンプルを、それぞれ６回ずつ測定し、その平均値を使用した。測定は折り曲げ角度左右４５°、折り曲げ回数１７５回／分、加重１ｋｇで実施した。測定平均が５，０００回を超えた場合、「＞５０００」と記載した。

[0089] ＜引張弾性率＞

テンシロン万能試験機（エー・アンド・デイ社製、ＲＴＣ－１２１０Ａ）を用い、シートからＪＩＳ　Ｋ６７３２に準拠したダンベル型試験片を、ＭＤ方向が長手となるように切削し、初期チャック間隔５０ｍｍ、引張速度１０ｍｍ／ｍｉｎ、２３℃環境下でＭＤ方向へ引っ張ることで測定を行い、試験回数７回の平均を測定値とした。

＜透明性＞

濁度計（日本電色工業社製、ＮＤＨ２０００）を用い、ＪＩＳ　Ｋ７１３６に準じて測定し、そのＨＡＺＥ値を記載した。

[0090] 実施例１～３、比較例１、２及び９より、樹脂組成物中の共役ジエン含有比率が２２％未満では衝撃強度が低く、３２％を超えると剛性が低く、透明性も低下した。

実施例４、５、比較例３及び４より、樹脂組成物中のビニル芳香族炭化水素のブロック率が９０％未満では衝撃強度が低く、９８％を超えると剛性が低く、透明性も低下した。

実施例６～１１、比較例５及び６より、樹脂組成物中のＭｗ／Ｍｎが１．１未満では衝撃強度が低く、また１．６を超えると一部の衝撃強度が低く、透明性も低下した。

実施例７、比較例７及び８より、樹脂組成物の「ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値／ｔａｎδ（ｍａｘ）値」が０．６未満では衝撃強度が低下した。

実施例６～１１、比較例５及び６より、樹脂組成物中のブロック共重合体はカップリングの有無で物性に影響は与えず、樹脂組成物中のブロック共重合体の一部だけカップリングしても良いことがわかった。

[0091] 実施例３、１３、２３及び比較例２より、ブロック共重合体の質量比は（ａ）／（ｂ）は、（ａ）が１５未満、（ｂ）が８５を超えると、剛性が低く、透明性も大幅に低下した。一方、（ａ）が６０を超え、（ｂ）が４０未満となると、衝撃強度がやや低下した。

実施例１４、１５、２４及び２５より、ブロック共重合体のピークトップ分子量（Ｍｐ）が、１０５，０００未満では衝撃強度がやや低く、２５０，０００を超えると透明性が低下した。

実施例１６、１７、２６及び２７より、ブロック共重合体のピークトップ分子量（Ｍｐ）が４５，０００未満では透明性が低下した。

比較例５及び参考例１より、ランダムブロックとポリスチレンブロックを繰り返すことで、剛性と透明性が改善され、衝撃強度を維持したまま、１，３－ブタジエン使用量を４％削減することが可能であった。

[0092] 実施例７及び比較例７より、ランダムブロックとポリスチレンブロックを繰り返すことで、透明性と衝撃強度が改善することがわかった。ランダムブ

ロックに挟まれたポリスチレンブロックが見かけ上ランダムブロックに取り込まれ、ソフトセグメントとして機能し、かつ低温側のＴｇ（ｔａｎδピーク温度）が変化しないため、ソフトセグメントとしての機能が阻害されない結果、耐衝撃性が向上したものと思われる。

実施例７及び比較例１０より、テーパードブロックを繰り返しても、ランダムブロックとポリスチレンブロックを繰り返した場合に比べて、耐衝撃性は劣ることがわかった。つまり、ランダムブロックとポリスチレンブロックは明確に区別されなければならないと考えられる。

[0093]

[0094]

[表1]

表 1

			重合例1	重合例2	重合例3	重合例4	重合例5	重合例6	重合例7	重合例8	重合例9	重合例10	重合例11	重合例12
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	THF	g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	1400	1370	1240	1220	1180	1260	1300	860	950	2150	2430	1100
(3)	スチレン	kg	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(4)	スチレン	kg	2.3	2.0	2.0	1.3	1.7	3.3	4.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加速度	kg/h	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	9.3	8.0	8.0	5.4	6.7	13.3	17.3	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	添加速度	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(5)	スチレン	kg	2.4	4.8	4.8	9.8	7.2	2.4	2.4	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
(6)	スチレン	kg	2.3	2.0	2.0	1.3	1.7	3.3	4.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加速度	kg/h	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	9.3	8.0	8.0	5.4	6.7	13.3	17.3	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	添加速度	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(7)	スチレン	kg	2.4	4.8	4.8	9.8	7.2	2.4	2.4	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
(8)	スチレン	kg	2.3	2.0	2.0	1.3	1.7	3.3	4.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	添加速度	kg/h	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	9.3	8.0	8.0	5.4	6.7	13.3	17.3	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	添加速度	kg/h	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(9)	スチレン	kg	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	67.7	60.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2
(10)	スチレン	kg	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2	67.7	60.2	75.2	75.2	75.2	75.2	75.2
(12)	$Mp \times 10^{-4}$	−	16.6	15.6	18.4	18.5	19.2	18.8	18.7	27.9	25.0	10.5	9.3	21.1
	Mw/Mn	−	1.01	1.02	1.02	1.01	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.04	1.02	1.01
共役ジエン質量比		%	14.0	12.0	12.0	8.1	10.1	20.0	26.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0

n-ブチルリチウムは、10質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[表2]

表 2

			重合例13	重合例14	重合例15	重合例16	重合例17	重合例18	重合例19	重合例20	重合例21	重合例22	重合例23	重合例24	重合例25	重合例26	重合例27	重合例28	重合例29
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
	THF	g	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	3600	3400	3490	3510	3380	2550	2030	2500	2520	2680	2710	1580	1710	5130	6080	3540	2030
(3)	スチレン	kg	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	10.0
(4)	スチレン	kg	5.8	11.7	10.2	1.3	5.0	5.0	5.0	4.3	4.5	6.7	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	4.7
	添加速度	kg/h	25	47	43	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	0	25
	1, 3-ブタジエン	kg	23.4	17.5	19.0	23.7	20.0	20.0	20.0	17.4	18.0	26.7	28.0	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	18.7
	添加速度	kg/h	100	70	80	91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(5)	スチレン	kg	6.2	6.2	6.2	12.5	12.5	12.5	12.5	17.5	16.3	6.2	6.2	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	5.0
(6)	スチレン	kg	5.8	11.7	10.2	1.3	5.0	5.0	5.0	4.3	4.5	6.7	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	4.6
	添加速度	kg/h	25	47	43	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	0	25
	1, 3-ブタジエン	kg	23.4	17.5	19.0	23.7	20.0	20.0	20.0	17.4	18.0	26.7	28.0	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	18.6
	添加速度	kg/h	100	70	80	91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(7)	スチレン	kg	6.2	6.2	6.2	12.5	12.5	12.5	12.5	17.5	16.3	6.2	6.2	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	5.0
(8)	スチレン	kg	5.8	11.7	10.2	1.3	5.0	5.0	5.0	4.3	4.5	6.7	7.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.0	4.7
	添加速度	kg/h	25	47	43	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	0	25
	1, 3-ブタジエン	kg	23.4	17.5	19.0	23.7	20.0	20.0	20.0	17.4	18.0	26.7	28.0	20.0	20.0	20.0	20.0	25.0	18.7
	添加速度	kg/h	100	70	80	91	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(9)	スチレン	kg	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	61.4	56.6	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0	110.0
(11)	$Mp \times 10^{-4}$	–	6.9	7.0	6.9	7.1	7.0	9.6	11.5	9.5	9.5	9.3	9.4	15.2	14.0	4.5	3.8	7.1	12.1
	Mw/Mn	–	1.06	1.05	1.05	1.06	1.06	1.06	1.01	1.02	1.02	1.02	1.02	1.01	1.01	1.05	1.05	1.06	1.02
共役ジエン質量比		%	35.1	26.3	28.5	35.6	30.0	30.0	30.0	26.1	27.0	40.1	42.0	30.0	30.0	30.0	30.0	37.5	28.0

n-ブチルリチウムは、10質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[0095] [表3]

			重合例 30	重合例 31
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	1910	3460
(3)	スチレン	kg	75.2	74.0
(4)	スチレン	kg	75.2	0.0
(5)	スチレン	kg	2.0	5.0
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	8.0	20.0
	添加速度	kg/h	100	100
(6)	スチレン	kg	4.8	12.5
(7)	スチレン	kg	2.0	5.0
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	8.0	20.0
	添加速度	kg/h	100	100
(8)	スチレン	kg	4.8	12.5
(9)	スチレン	kg	2.0	5.0
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	8.0	20.0
	添加速度	kg/h	100	100
(10)	スチレン	kg	10.0	26.0
(11)	エポキシ化大豆油	g	149	387
	シクロヘキサン	kg	2.5	3.8
(13)	$Mp \times 10^{-4}$	-	11.1	7.1
	Mw/Mn	-	1.53	1.46
共役ジエン質量比		%	12.0	30.0

n-ブチルリチウムは、10 質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[0096]

[表4]

			重合例 32	重合例 33	重合例 34
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500	500
	THF	g	75	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	1280	2180	2460
(3)	スチレン	kg	10.0	10.0	26.0
(4)	スチレン	kg	15.6	16.0	40.0
	添加速度	kg/h	60	25	60
	1, 3-ブタジエン	kg	24.0	64.0	60.0
	添加速度	kg/h	90	100	90
(5)	スチレン	kg	75.2	110.0	74.0
(6)	スチレン	kg	75.2	0.0	0.0
(8)	$Mp \times 10^{-4}$	-	18.4	11.3	9.6
	Mw/Mn	-	1.02	1.01	1.04
共役ジエン質量比		%	12.0	32.0	30.0

n-ブチルリチウムは、10 質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[0097]

[表5]

			重合例 35	重合例 36
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	1290	2550
(3)	スチレン	kg	10.0	26.0
(4)	1, 3-ブタジエン	kg	8.0	20.0
	スチレン	kg	5.2	13.3
(5)	1, 3-ブタジエン	kg	8.0	20.0
	スチレン	kg	5.2	13.4
(6)	1, 3-ブタジエン	kg	8.0	20.0
	スチレン	kg	5.2	13.3
(7)	スチレン	kg	75.2	74.0
(8)	スチレン	kg	75.2	0.0
(10)	$Mp \times 10^{-4}$	-	18.9	9.8
	Mw/Mn	-	1.04	1.03
共役ジエン質量比		%	12.0	30.0

n-ブチルリチウムは、10 質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[0098]

[表6]

			重合例 37	重合例 38
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	1230	2580
(3)	スチレン	kg	10.0	26.0
(4)	スチレン	kg	3.0	7.5
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	12.0	30.0
	添加速度	kg/h	100	100
(5)	スチレン	kg	9.6	25.0
(6)	スチレン	kg	3.0	7.5
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	12.0	30.0
	添加速度	kg/h	100	100
(7)	スチレン	kg	75.2	74.0
(8)	スチレン	kg	75.2	0.0
(10)	Mp×10^{-4}	-	18.7	9.6
	Mw/Mn	-	1.03	1.04
共役ジエン質量比		%	12.0	30.0

n-ブチルリチウムは、10 質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[0099]

[表7]

			重合例 39	重合例 40
(1)	シクロヘキサン	kg	500	500
	THF	g	75	75
(2)	n-ブチルリチウム	ml	1210	2600
(3)	スチレン	kg	10.0	26.0
(4)	スチレン	kg	1.5	3.7
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	6.0	15.0
	添加速度	kg/h	100	100
(5)	スチレン	kg	3.2	8.3
(6)	スチレン	kg	1.5	3.8
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	6.0	15.0
	添加速度	kg/h	100	100
(7)	スチレン	kg	3.2	8.4
(8)	スチレン	kg	1.5	3.7
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	6.0	15.0
	添加速度	kg/h	100	100
(9)	スチレン	kg	3.2	8.3
(10)	スチレン	kg	1.5	3.8
	添加速度	kg/h	25	25
	1, 3-ブタジエン	kg	6.0	15.0
	添加速度	kg/h	100	100
(11)	スチレン	kg	75.2	74.0
(12)	スチレン	kg	75.2	0.0
(14)	$Mp \times 10^{-4}$	-	18.5	9.5
	Mw/Mn	-	1.04	1.04
共役ジエン質量比		%	12.0	30.0

n-ブチルリチウムは、10 質量%シクロヘキサン溶液の添加量

Mp:ピークトップ分子量、Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

[0100]

[表8]

	ブロック共重合体樹脂組成物配合				共役ジエン質量比	ブロック率	Mw/Mn	tanδピーク温度	tanδ(max+30 ℃)値/tanδ(max)値
	ブロック共重合体(a)		ブロック共重合体(b)		%	%	-	℃	-
配合例1	重合例1	60.0 %	重合例13	40.0 %	22	96	1.30	-60	0.67
配合例2	重合例1	33.3 %	重合例13	66.7 %	28	96	1.39	-59	0.73
配合例3	重合例1	15.0 %	重合例13	85.0 %	32	96	1.10	-58	0.70
配合例4	重合例1	33.3 %	重合例15	66.7 %	24	90	1.30	-46	0.70
配合例5	重合例1	33.3 %	重合例16	66.7 %	28	98	1.30	-70	0.91
配合例6	重合例2	33.3 %	重合例17	66.7 %	24	96	1.30	-54	0.85
配合例7	重合例3	33.3 %	重合例18	66.7 %	24	96	1.29	-55	0.91
配合例8	重合例2	33.3 %	重合例17 重合例31	33.3 % 33.3 %	24	96	1.40	-51	0.96
配合例9	重合例30	33.3 %	重合例19	66.7 %	24	96	1.39	-60	0.85
配合例10	重合例3	33.3 %	重合例31	66.7 %	24	96	1.46	-46	0.95
配合例11	重合例30	33.3 %	重合例31	66.7 %	24	96	1.60	-45	0.99
配合例12	重合例5	25.0 %	重合例21	75.0 %	23	96	1.20	-59	0.83
配合例13	重合例6	60.0 %	重合例22	40.0 %	28	96	1.30	-58	0.74
配合例14	重合例9	33.3 %	重合例18	66.7 %	24	96	1.50	-55	0.92
配合例15	重合例10	33.3 %	重合例18	66.7 %	24	96	1.20	-54	0.95
配合例16	重合例12	33.3 %	重合例25	66.7 %	24	96	1.25	-54	0.89
配合例17	重合例12	33.3 %	重合例26	66.7 %	24	96	1.50	-50	0.88
配合例18	重合例1	66.7 %	重合例13	33.3 %	21	96	1.30	-60	0.68
配合例19	重合例1	10.0 %	重合例13	90.0 %	33	96	1.10	-58	0.70
配合例20	重合例1	33.3 %	重合例14	66.7 %	22	89	1.30	-40	0.74
配合例21	重合例1	33.3 %	重合例28	66.7 %	30	99	1.30	-74	0.90
配合例22			重合例29	100.0 %	28	96	1.02	-63	0.61
配合例23			重合例33	100.0 %	32	96	1.01	-65	0.22
配合例24	重合例30	33.3 %	重合例17	66.7 %	24	96	1.70	-51	0.94
配合例25	重合例32	33.3 %	重合例34	66.7 %	24	85	1.30	-37	0.40
配合例26	重合例32	33.3 %	重合例18 重合例34	33.3 % 33.3 %	24	90	1.30	-42	0.53
配合例27	重合例4	25.0 %	重合例20	75.0 %	22	96	1.20	-60	0.75
配合例28	重合例7	60.0 %	重合例23	40.0 %	32	96	1.30	-58	0.72
配合例29	重合例6	65.0 %	重合例22	35.0 %	27	96	1.30	-59	0.77
配合例30	重合例6	33.3 %	重合例22	66.7 %	33	96	1.30	-58	0.75
配合例31	重合例8	33.3 %	重合例18	66.7 %	24	96	1.50	-61	0.86
配合例32	重合例11	33.3 %	重合例18	66.7 %	24	96	1.10	-55	0.86
配合例33	重合例12	33.3 %	重合例24	66.7 %	24	96	1.25	-57	0.89
配合例34	重合例12	33.3 %	重合例27	66.7 %	24	96	1.60	-53	0.88
配合例35	重合例35	33.3 %	重合例36	66.7 %	24	89	1.30	-52	0.48
配合例36	重合例37	33.3 %	重合例38	66.7 %	24	96	1.29	-55	0.92
配合例37	重合例39	33.3 %	重合例40	66.7 %	24	96	1.29	-57	0.88

[0101]

[表9]

	シート配合		シート インパクト	デュポン 衝撃強度	耐折強度	引張 弾性率	透明性
	ブロック共重合体 樹脂組成物	GPPS	kJ/m	J	回	MPa	%
実施例 1	配合例 1 40 %	60 %	2.7	0.12	110	1800	3.3
実施例 2	配合例 2 40 %	60 %	>5.0	0.29	130	1650	4.2
実施例 3	配合例 3 40 %	60 %	>5.0	0.32	1000	1300	6.0
実施例 4	配合例 4 40 %	60 %	2.7	0.12	120	1700	2.8
実施例 5	配合例 5 40 %	60 %	>5.0	0.30	200	1400	4.5
実施例 6	配合例 6 40 %	60 %	2.7	0.18	120	1350	5.5
実施例 7	配合例 7 40 %	60 %	2.9	0.22	210	1750	2.9
実施例 8	配合例 8 40 %	60 %	2.7	0.16	290	1650	5.3
実施例 9	配合例 9 40 %	60 %	2.7	0.14	160	1800	3.5
実施例 10	配合例 10 40 %	60 %	2.8	0.17	280	1750	5.0
実施例 11	配合例 11 40 %	60 %	2.7	0.12	200	1650	6.0
実施例 12	配合例 12 40 %	60 %	2.7	0.12	110	1800	2.1
実施例 13	配合例 13 40 %	60 %	2.7	0.12	330	1350	5.9
実施例 14	配合例 14 40 %	60 %	2.7	0.14	190	1750	3.2
実施例 15	配合例 15 40 %	60 %	3.0	0.24	260	1700	3.6
実施例 16	配合例 16 40 %	60 %	2.7	0.12	150	1800	3.0
実施例 17	配合例 17 40 %	60 %	3.0	0.14	200	1350	6.0
実施例 18	配合例 7 80 %	20 %	>5.0	0.85	>5000	1300	2.5
実施例 19	配合例 7 60 %	40 %	3.3	0.58	1250	1500	3.4
実施例 20	配合例 7 20 %	80 %	2.7	0.12	110	1900	2.3
実施例 21	配合例 27 40 %	60 %	2.6	0.10	100	1900	1.8
実施例 22	配合例 28 40 %	60 %	2.8	0.20	710	1150	6.0
実施例 23	配合例 29 40 %	60 %	2.6	0.10	260	1350	5.7
実施例 24	配合例 31 40 %	60 %	2.9	0.12	200	1650	7.0
実施例 25	配合例 32 40 %	60 %	2.6	0.10	100	1500	5.0
実施例 26	配合例 33 40 %	60 %	2.7	0.10	150	1800	2.7
実施例 27	配合例 34 40 %	60 %	2.9	0.15	200	1300	7.0
実施例 28	配合例 36 40 %	60 %	2.7	0.13	170	1750	2.9
実施例 29	配合例 37 40 %	60 %	2.8	0.16	180	1750	3.1

[0102]

[表10]

	シート配合		シート インパクト	デュポン 衝撃強度	耐折強度	引張 弾性率	透明性
	ブロック共重合体 樹脂組成物	GPPS	kJ/m	J	回	MPa	%
比較例 1	配合例 18 40 %	60 %	2.4	0.07	80	1950	3.0
比較例 2	配合例 19 40 %	60 %	>5.0	0.24	1100	1100	15.0
比較例 3	配合例 20 40 %	60 %	2.5	0.07	80	1800	2.5
比較例 4	配合例 21 40 %	60 %	>5.0	0.29	250	1100	8.0
比較例 5	配合例 22 40 %	60 %	2.7	0.07	70	1900	2.9
比較例 6	配合例 24 40 %	60 %	2.5	0.12	170	1750	8.0
比較例 7	配合例 25 40 %	60 %	2.5	0.05	15	1850	3.6
比較例 8	配合例 26 40 %	60 %	2.4	0.07	90	1850	3.9
比較例 9	配合例 30 40 %	60 %	3.2	0.15	490	1000	9.3
比較例 10	配合例 35 40 %	60 %	2.3	0.07	170	1800	2.7

[0103] [表11]

	シート配合		シート インパクト	デュポン 衝撃強度	耐折強度	引張 弾性率	透明性
	ブロック共重合体 樹脂組成物	GPPS	kJ/m	J	回	MPa	%
参考例 1	配合例 23 40 %	60 %	3.1	0.06	30	1600	4.1

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の樹脂組成物、及び該樹脂組成物を各種熱可塑性樹脂と配合した組成物は、シート、フィルム用の材料として有効であり、優れた耐衝撃性、透明性，及び機械的特性を生かして食品包装容器等の他、日用雑貨包装用，ラミネートシート・フィルム等として広く利用できる。

なお、２０１４年６月６日に出願された日本特許出願２０１４－１１８１２０号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体を含有し、下記（Ａ）～（Ｄ）を満たすことを特徴とする樹脂組成物。

（Ａ）共役ジエンの含有比率（質量）が２２～３２％である。

（Ｂ）ビニル芳香族炭化水素のブロック率が９０～９８％である。

（Ｃ）示差屈折率法でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で得られるＭｗ／Ｍｎが１．１～１．６である（但し、Ｍｗ：重量平均分子量、Ｍｎ：数平均分子量）。

（Ｄ）動的粘弾性測定で得られる損失正接（ｔａｎδ）が－９０～－３０℃の温度範囲に一つの極大値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）を有し、該極大値の温度（ｔａｎδピーク温度）より３０℃高温のときのｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ＋３０℃）値）が、前記極大値の温度におけるｔａｎδ値（ｔａｎδ（ｍａｘ）値）に対して０．６以上である。

[請求項2] 前記ブロック共重合体が、下記式（Ｉ）及び／又は式（II）で表されるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体である請求項１に記載の樹脂組成物。

Ｓ－（Ｒ－Ｓ）ｎ－Ｒ－Ｓ （Ｉ）

（Ｓ－（Ｒ－Ｓ）ｎ－Ｒ－Ｓ）ｍ－Ｘ （II）

（式中、Ｓはビニル芳香族炭化水素を単量体単位とする重合体ブロックであり、Ｒ はビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを単量体単位とするランダム共重合体ブロックである。ｍはカップリング剤残基と結合した高分子鎖の個数を表す１以上の整数であり、ｎは繰り返し単位の個数を表す１以上の整数である。Ｘはカップリング剤の残基を表す。）

[請求項3] 下記（ｉ）及び（ii）を満たすビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体（ａ）と、下記（iii）及び（iv）を満たすビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体（ｂ）とを、

（ａ）／（ｂ）＝１５～６０／４０～８５（質量比）で含有する請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

（ｉ）ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量が１０５，０００～２５０，０００である少なくとも１つのピークを有する。

（ii）共役ジエンの含有比率（質量）が１０～２０％である。

（iii）ゲルパーミエーションクロマトグラムにおいて、ピークトップ分子量が４５，０００～１４０，０００である少なくとも１つのピークを有する。

（iv）共役ジエンの含有比率（質量）が２７～４０％である。

[請求項4] 前記ビニル芳香族炭化水素がスチレンであり、共役ジエンが１，３－ブタジエンである請求項１～３のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載の樹脂組成物と、それ以外の熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～４のいずれかに記載の樹脂組成物とそれ以外の熱可塑性樹脂との含有比率（質量）が２０／８０～８０／２０である請求項５に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記それ以外の熱可塑性樹脂がポリスチレン系重合体である請求項５又は６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成形した成形体。

[請求項9] シート、フィルムもしくは射出成形品である請求項８に記載の成形体。

[請求項10] 請求項８又は９に記載の成形体を二次加工した成形体。

[請求項11] 容器、延伸シートもしくは延伸フィルムである請求項１０に記載の成形体。

[請求項12] 請求項１１に記載の延伸シートもしくは延伸フィルムを三次加工した成形体。

[請求項13] 容器である請求項１２に記載の成形体。