

(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7月14日(14.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/149574 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/00 (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01) *C09J 123/00* (2006.01)
C08F 297/04 (2006.01) *C09J 153/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/000074

(22) 国際出願日: 2022年1月5日(05.01.2022)

(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 2021-002403 2021年1月8日(08.01.2021) 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:加藤 真裕(**KATO, Masahiro**); 〒3140197
茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラ
レ内 Ibaraki (JP). 千田 泰史(**SENDA, Yasushi**);
〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式
会社クラレ内 Ibaraki (JP). 佐谷 遼(**SATANI,**
Ryo); 〒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: 特許業務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, 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, ADHESIVE AGENT, AND COMPATIBILIZER

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、接着剤、及び、相容化剤

(57) **Abstract:** A resin composition comprising: a modified hydrogenated product (A) of a block copolymer including a polymeric block (A-1) that has a structural unit derived from an aromatic vinyl compound and a polymeric block (A-2) that has a structural unit derived from a conjugated diene compound; and a polyolefin-based resin (B), wherein the modified hydrogenated product (A) has one or more functional groups selected from alkoxysilyl groups, carboxy group, amino group, hydroxy group, epoxy group, and groups derived from acid anhydrides, and the vinyl bonding amount of the polymeric block (A-2) is 50-99 mol%. A resin composition additionally comprising a polar resin (C).

(57) 要約: 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック (A-1) 及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック (A-2) を含むブロック共重合体の変性水素添加物 (A) と、ポリオレフィン系樹脂 (B) とを含み、変性水素添加物 (A) は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有し、重合体ブロック (A-2) のビニル結合量が50~99モル%である樹脂組成物、及び、極性樹脂 (C) を更に含む樹脂組成物。



WO 2022/149574 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、接着剤、及び、相容化剤

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、接着剤、及び、相容化剤に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロックと、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロックとを有するブロック共重合体及びその水素添加物には制振性を有するものがあることが知られており、制振材に利用されてきた。また、上記ブロック共重合体又はその水素添加物を変性して反応性を有する官能基を導入した変性物は、極性樹脂と非極性樹脂とを相容化するための相容化剤として用い得ることが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1～4には、ポリオレフィン樹脂と、ポリアミド樹脂と、相容化剤とが配合された樹脂組成物において、相容化剤として、オレフィン系エラストマーやスチレン系エラストマーの変性物が用いられることが記載されている。このうち、特許文献1、2、4には、上記スチレン系エラストマーとして、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とのブロック共重合体及びその水素添加物が挙げられることが記載されている。

また、特許文献5には、ポリアミド樹脂と、変性ポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂との混合物を含むブロー成型用組成物が記載されており、上記ポリオレフィン樹脂がポリオレフィン樹脂と変性ポリオレフィンとを含むものでもよいことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2017／169814号

特許文献2：特開2013－147645号公報

特許文献3：特開2013－147648号公報

特許文献4：国際公開第2017/094738号

特許文献5：特開平6-234897号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、上記ブロック共重合体又はその水素添加物の変性物の利用が広まるにつれて、様々な用途に適するように、極性樹脂と非極性樹脂とをより良好に相容化し、少量でも良好な相容性を示すような特性を有する相容化剤が求められている。

一方、例えば、車載部品に用いることなどを想定して、アルミニウム等の金属への接着性が求められる場合がある。しかしながら、ブロック共重合体又はその水素添加物の変性物を含む樹脂組成物について、金属に対する接着性の観点からは十分な検討がなされていないのが実情である。

[0006] そこで本発明は、金属に対して高い接着性を有する樹脂組成物及び接着剤を提供することを課題とする。

また、本発明は、極性樹脂及びポリオレフィン系樹脂のうち一方が他方に良好に分散された樹脂組成物を提供することを他の課題とする。

更に、本発明は、極性樹脂と非極性樹脂との相容化剤として、良好な相容性を発現する相容化剤を提供することを更に他の課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは下記本発明を想到し、当該課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

[0008] [1] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物（A）と、ポリオレフィン系樹脂（B）とを含み、

変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は

2種以上の官能基を有し、

重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が50～99モル%である、樹脂組成物。

〔2〕変性水素添加物（A）のガラス転移温度が $-30\sim+30^{\circ}\text{C}$ である、上記〔1〕に記載の樹脂組成物。

〔3〕ポリオレフィン系樹脂（B）が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、エチレン酢酸ビニル共重合体、及び、 α -オレフィンの単独重合体又は共重合体、プロピレン及び／又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の樹脂組成物。

〔4〕変性水素添加物（A）中の重合体ブロック（A-1）の含有量が、4～50質量%である、上記〔1〕～〔3〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔5〕変性水素添加物（A）の平均分子量が50,000～400,000である、上記〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔6〕重合体ブロック（A-2）の水素添加率が50～99モル%である、上記〔1〕～〔5〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔7〕変性水素添加物（A）における前記官能基の含有量が、変性水素添加物（A）に対して、0.1～5.0phrである、上記〔1〕～〔6〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔8〕JIS K7210（2014年）に従って、温度 230°C 、荷重21Nの条件で測定したメルトフローレートが、 $1\sim30\text{g}/10\text{min}$ である、上記〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔9〕変性水素添加物（A）の質量をAa、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量をBaとすると、Aa/Baが $95/5\sim5/95$ である、上記〔1〕～〔8〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔10〕上記〔1〕～〔9〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

〔11〕極性樹脂（C）を更に含む、上記〔1〕～〔8〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔12〕前記樹脂組成物の全質量に対して、極性樹脂（C）を10～90質量%含む、上記〔11〕に記載の樹脂組成物。

〔13〕ポリオレフィン系樹脂（B）及び極性樹脂（C）のうち一方のマトリクス中に、平均径が500nm以下の、ポリオレフィン系樹脂（B）及び極性樹脂（C）のうち他方を含むドメインが分散している、上記〔11〕又は〔12〕に記載の樹脂組成物。

〔14〕極性樹脂（C）が、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂である、上記〔11〕～〔13〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔15〕JIS K7244-10（2005年）に準拠して、歪み量0.1%、周波数10Hz、測定温度-100～+150℃、昇温速度3℃/分の条件で測定した損失正接（ $\tan \delta$ ）の、0～50℃におけるピーク強度が0.1～2.0である、上記〔11〕～〔14〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔16〕前記樹脂組成物中の、変性水素添加物（A）の質量をAb、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量をBbとすると、Ab/Bbが30/70～1/99である、上記〔11〕～〔15〕のいずれか一つに記載の樹脂組成物。

〔17〕前記樹脂組成物中の、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量をBb、極性樹脂（C）の質量をCとすると、Bb/Cが90/10～10/90である、上記〔11〕～〔16〕のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

〔18〕極性樹脂と非極性樹脂とを相容化させるための相容化剤であって、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物（A）からなり、

変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる１種又は２種以上の官能基を有し、

重合体ブロック（A－２）のビニル結合量が５０～９９モル％である、相容化剤。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、金属に対して高い接着性を有する樹脂組成物及び接着剤を提供することができる。

また、本発明によれば、極性樹脂及びポリオレフィン系樹脂のうち一方が他方に良好に分散された樹脂組成物を提供することができる。

更に、本発明によれば、極性樹脂と非極性樹脂との相容化剤として、良好な相容性を発現する相容化剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]第１の樹脂組成物（D１）及び比較例の樹脂組成物のモルフォロジーの一例を示す拡大断面写真である。

[図2]海島構造の一例を示す断面模式図である。

[図3]第２の樹脂組成物（D２）及び比較例の樹脂組成物のモルフォロジーの一例を示す拡大断面写真である。

[図4]第２の樹脂組成物（D２）及び比較例の樹脂組成物のモルフォロジーの一例を示す拡大断面写真である。

[図5]第２の樹脂組成物（D２）の粘弾性特性の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、好ましいとする規定は任意に選択でき、好ましいとする規定同士の組み合わせはより好ましいといえる。

本明細書において、「X X～Y Y」との記載は、「X X以上Y Y以下」を意味する。

本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせ

ることができる。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、「10～60」とすることもできる。

本明細書において、「～単位」（ここで「～」は単量体を示す）とは「～に由来する構造単位」を意味し、例えば「プロピレン単位」とは「プロピレンに由来する構造単位」を意味する。

本明細書において、例えば、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」と「メタクリル酸」の双方を示し、他の類似用語も同様である。

本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

本明細書において、「AAを主体とするBB」という場合、BBに少なくともAAが50質量%超含まれていることを意味する。

[0012] [第1の樹脂組成物（D1）]

本発明の実施形態に係る第1の樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物（A）と、ポリオレフィン系樹脂（B）とを含み、

変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有し、

重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が50～99モル%である。

なお、本明細書においては、第1の樹脂組成物（D1）を「樹脂組成物（D1）」と称することもある。

[0013] 重合体ブロック（A-2）のビニル結合量、すなわち、重合体ブロック（A-2）中の3，4-結合単位及び1，2-結合単位の含有量の合計が、上記範囲であることにより、樹脂組成物（D1）が優れた制振性を発現しやすくなることに加え、樹脂組成物（D1）が、各種材料に対して、特に金属に

対して高い接着性を示す。

ここで、ビニル結合量は、実施例に記載の方法に従って、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって算出した値である。

なお、重合体ブロック（A-2）がブタジエンのみからなる場合には、前記の「3，4-結合単位及び1，2-結合単位の含有量」とは「1，2-結合単位の含有量」と読み替えて適用する。

[0014] 樹脂組成物（D1）は、各種材料、特に金属に対して高い接着性を有する。樹脂組成物（D1）が優れた接着性を有する理由は、これに限るものではないが、以下のように推測される。

樹脂組成物（D1）において、変性水素添加物（A）を構成する重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が所定の範囲とされていることにより、変性水素添加物（A）の溶解度パラメーター（SP値）がポリオレフィン系樹脂（B）のSP値に近づくため、変性水素添加物（A）とポリオレフィン系樹脂（B）とが良好な相容性を示すため微細な共連続構造が形成される。また、それによって、組成物全体の柔軟性が確保されるとともに、変性水素添加物（A）が樹脂組成物（D1）中に均一に分散され、組成物の表面付近においても十分な量の変性水素添加物（A）が存在しやすくなる。このため、変性によって導入された変性水素添加物（A）の官能基が被接着体に接触しやすくなり、結果的に金属やその他の各種材料に対する接着性が高くなるものと推測される。

[0015] <樹脂組成物（D1）のモルフォロジー>

樹脂組成物（D1）の好ましい一態様は、変性水素添加物（A）とポリオレフィン系樹脂（B）とが、交互に隣り合った状態で伸びる構造を有する共連続構造を有する。

図1（a）は、樹脂組成物（D1）のモルフォロジーの一例を示す、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて撮影した拡大断面写真である。図1（a）では、左上から右下に向かう方向に沿って伸びる共連続構造が形成されている。

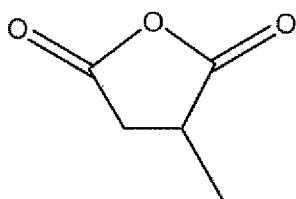
上述したように、変性水素添加物（A）はポリオレフィン系樹脂（B）に対して良好な相容性を示す。したがって、樹脂組成物（D1）やその成形品において形成される共連続構造は、その最大値が、例えば、長さ方向で10～500nm程度の非常に微細なものである。

[0016] <変性水素添加物（A）>

樹脂組成物（D1）に含まれる変性水素添加物（A）は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物である。そして、変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有する。更に、重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が50～99モル%である。

なお、本明細書において、酸無水物由来の基とは、酸無水物が有していた2つのカルボン酸基を脱水縮合させて得られる構造を備えた基を意味しており、酸無水物が無水マレイン酸の場合、例えば、下記に示す構造を有する基である。

[0017] [化1]



以下、上記ブロック共重合体を符号（A0）で、ブロック共重合体（A0）の水素添加物を符号（A1）で表すことがある。また、ブロック共重合体（A0）の水素添加物を「水添ブロック共重合体（A1）」ということがある。

[0018] 変性水素添加物（A）は、ブロック共重合体（A0）の水素添加物（A1）の変性物、又は、ブロック共重合体（A0）の変性物の水素添加物である。

変性水素添加物（A）の原料としてブロック共重合体（A0）を用いてい

ることにより、制振性及び耐衝撃性等の機械的特性を樹脂組成物（D1）に付与することができる。また、ブロック共重合体（A0）を水素添加していることにより、熱安定性も高めやすくなる。

更に、重合体ブロック（A-2）のビニル結合量（つまり、重合体ブロック（A-2）における3,4-結合単位及び1,2-結合単位の含有量）が50～99モル%であることにより、制振性を高めるとともに、変性水素添加物（A）とポリオレフィン系樹脂（B）とが狭幅で交互に配置する共連続構造を形成しやすくする。このため、変性水素添加物（A）が有する制振性や耐衝撃性等の特性を樹脂組成物（D1）においても発現しやすくなる。

加えて、変性によって所定の官能基が導入されているため、上記の微細な共連続構造とも相まって、樹脂組成物（D1）が、金属やその他の各種材料に対して高い接着性を持つようになる。

[0019] 次に、変性水素添加物（A）を得るための、ブロック共重合体（A0）又はその水素添加物（A1）の構成成分とその使用割合、及び、特性等について説明する。なお、これらは変性前の物質であるが、ブロック共重合体（A0）や水添ブロック共重合体（A1）が有する重合体ブロック（A-1）及び重合体ブロック（A-2）を変性水素添加物（A）も有しており、変性を行ってもそれらの主骨格に変化はない。そのため、以下の重合体ブロック（A-1）及び重合体ブロック（A-2）に関する説明は、変性水素添加物（A）にも共通するものである。

[0020] （ブロック共重合体（A0））

ブロック共重合体（A0）は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（A-1）と、共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（A-2）とを有するものである。以下に、重合体ブロック（A-1）及び重合体ブロック（A-2）について説明する。

[0021] （重合体ブロック（A-1）の構成）

ブロック共重合体（A0）を構成する重合体ブロック（A-1）は、制振性及び耐衝撃性等の機械的特性の観点から、モノマーとして用いられる芳香

族ビニル化合物に由来する構造単位を有することが好ましい。

重合体ブロック（A-1）は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位（以下、「芳香族ビニル化合物単位」と略称することがある。）を、重合体ブロック（A-1）中70質量%超含有することが好ましく、耐衝撃性等の機械的特性の観点から、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上、より更に好ましくは95質量%以上であり、実質的に100質量%であることが特に好ましい。換言すれば、重合体ブロック（A-1）中の芳香族ビニル化合物単位の含有量は、好ましくは70質量%超100質量%以下である。

また、上記ブロック共重合体（A0）は、重合体ブロック（A-1）のみに芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含んでいることが、力学物性の観点から好ましい。ブロック共重合体（A0）中の芳香族ビニル化合物に由来する構造単位の含有量は、柔軟性の観点から、4～50質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましく、6～16質量%であることが更に好ましく、上記ブロック共重合体（A0）中の芳香族ビニル化合物に由来する構造単位は全て重合体ブロック（A-1）に含まれていることがより更に好ましい。

[0022] 上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -メチル-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,4-ジメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、

α -クロロ-p-クロロスチレン、 β -クロロ-o-クロロスチレン、 β -クロロ-m-クロロスチレン、 β -クロロ-p-クロロスチレン、2, 4, 6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2, 4-ジクロロスチレン、o-t-ブチルスチレン、m-t-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、o-ブロモメチルスチレン、m-ブロモメチルスチレン、p-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン、N-ビニルカルバゾール等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。なかでも、製造コストと物性バランスの観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、及びこれらの混合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

[0023] 本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、重合体ブロック(A-1)は芳香族ビニル化合物以外の他の不飽和単量体に由来する構造単位(以下、「他の不飽和単量体単位」と略称することがある。)を含有してもよいが、重合体ブロック(A-1)中好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%未満、更に好ましくは15モル%未満、より更に好ましくは10モル%未満、より更に好ましくは5モル%未満、特に好ましくは0モル%である。換言すれば、重合体ブロック(A-1)中の他の不飽和単量体単位の含有量は、好ましくは0~30モル%である。

該他の不飽和単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、 β -ファルネセン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、イソブチレン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 β -ピネン、8, 9-p-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等からなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。重合体ブロック(A-1)が該他の不飽和単量体単位を

含有する場合の結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー状のいずれでもよい。

[0024] ブロック共重合体 (A 0) は、前記重合体ブロック (A - 1) を少なくとも1つ有していればよい。ブロック共重合体 (A 0) が重合体ブロック (A - 1) を2つ以上有する場合には、それら重合体ブロック (A - 1) は、同一であっても異なってもよい。なお、本明細書において「重合体ブロックが異なる」とは、重合体ブロックを構成するモノマー単位、重量平均分子量、立体規則性、及び複数のモノマー単位を有する場合には各モノマー単位の比率及び共重合の形態 (ランダム、グラジエント、ブロック) のうち少なくとも1つが異なることを意味する。

[0025] (重合体ブロック (A - 1) の重量平均分子量)

重合体ブロック (A - 1) の重量平均分子量 (Mw) は、特に制限はないが、ブロック共重合体 (A 0) が有する重合体ブロック (A - 1) のうち、少なくとも1つの重合体ブロック (A - 1) の重量平均分子量が、好ましくは3,000~60,000、より好ましくは4,000~50,000である。ブロック共重合体 (A 0) が、上記範囲内の重量平均分子量である重合体ブロック (A - 1) を少なくとも1つ有することにより、制振性のさらなる向上に寄与できる。

なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0026] (重合体ブロック (A - 1) の含有量)

ブロック共重合体 (A 0) における重合体ブロック (A - 1) の含有量は、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、16質量%以下であることが更に好ましく、14質量%以下であることが特に好ましい。

50質量%以下であれば、適度な柔軟性を有し、 $\tan \delta$ のピークトップ強度 (以下、ピーク強度と称する場合もある。) が低下することなく制振性に優れたブロック共重合体 (A 0) 又は水添ブロック共重合体 (A 1) とす

ることができる。また、下限値は、4質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、6質量%以上であることが更に好ましい。4質量%以上であれば、樹脂組成物（D1）や後述する樹脂組成物（D2）の各種用途に好適な耐衝撃性等の機械的特性、成形加工性及び塗工性等の取扱い性を有するブロック共重合体（A0）又は水添ブロック共重合体（A1）とすることができる。換言すれば、ブロック共重合体（A0）又は水添ブロック共重合体（A1）における重合体ブロック（A-1）の含有量は、好ましくは4～50質量%である。

なお、ブロック共重合体（A0）における重合体ブロック（A-1）の含有量は、¹H-NMR測定により求めた値であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。

本発明では、ブロック共重合体（A0）における重合体ブロック（A-1）の含有量を変性水素添加物（A）中の重合体ブロック（A-1）の含有量とする。

[0027]（重合体ブロック（A-2）の構成）

ブロック共重合体（A0）を構成する重合体ブロック（A-2）は、制振性及び熱安定性等の観点から、共役ジエン化合物に由来する構造単位（以下、「共役ジエン化合物単位」と称することがある。）を有する。

重合体ブロック（A-2）は、共役ジエン化合物単位を30モル%以上含有することが好ましい。なかでも制振性及び熱安定性の観点から、重合体ブロック（A-2）は、共役ジエン化合物単位を、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは65モル%以上、より更に好ましくは80モル%以上、より更に好ましくは90モル%以上、実質的に100モル%含有することが特に好ましい。換言すれば、重合体ブロック（A-2）中の共役ジエン化合物単位の含有量は、好ましくは30モル%以上100モル%以下である。

なお、上記「共役ジエン化合物単位」は、共役ジエン化合物1種に由来する構造単位であっても、共役ジエン化合物2種以上に由来する構造単位であってもよい。

[0028] 上記共役ジエン化合物は、優れた制振性及び熱安定性を両立する観点から、好ましくはイソプレン、又は、イソプレン及びブタジエンを含有する。また共役ジエン化合物として、後述するとおりイソプレン及びブタジエン以外の共役ジエン化合物を含有してもよい。一方で、優れた制振性及び熱安定性を発現しやすい観点から、共役ジエン化合物におけるイソプレンの含有量が、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは45質量%以上、より更に好ましくは55質量%以上、より更に好ましくは75質量%以上、特に好ましくは100質量%、すなわち共役ジエン化合物としてイソプレンを用いることが特に好ましい。換言すれば、共役ジエン化合物におけるイソプレンの含有量は、好ましくは20質量%以上100質量%以下である。

[0029] また、共役ジエン化合物がブタジエンとイソプレンの混合物である場合、それらの混合比率〔イソプレン／ブタジエン〕（質量比）は、本発明の効果を損なわない限りにおいて特に制限はないが、好ましくは5／95～95／5、より好ましくは10／90～90／10、更に好ましくは40／60～70／30、特に好ましくは45／55～65／35である。なお、該混合比率〔イソプレン／ブタジエン〕をモル比で示すと、好ましくは5／95～95／5、より好ましくは10／90～90／10、更に好ましくは40／60～70／30、特に好ましくは45／55～55／45である。

[0030] 共役ジエン化合物としては、上記イソプレン及びブタジエン以外に、 β -ファルネセン、ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、ミルセン等を挙げることができる。共役ジエン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0031] また、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、重合体ブロック（A-2）は共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位を含有してもよい。この場合、重合体ブロック（A-2）において、共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位の含有量は、好ましくは70モル%未満、より好ましくは50モル%未満、更に好ましくは35

モル%未満、特に好ましくは20モル%未満である。共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位の含有量の下限值に特に制限はないが、0モル%であってもよいし、5モル%であってもよいし、10モル%であってもよい。

[0032] 該他の重合性の単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物、並びにメタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 N -ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9- p -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3-シクロオクタジエン等からなる群から選択される少なくとも1種の化合物が好ましく挙げられる。なかでも、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンがより好ましく、スチレンが更に好ましい。

[0033] またブロック共重合体(A0)は、重合体ブロック(A-2)を少なくとも1つ有していればよい。ブロック共重合体(A0)が重合体ブロック(A-2)を2つ以上有する場合には、それら重合体ブロック(A-2)は、同一であっても異なってもよい。重合体ブロック(A-2)が、2種以上の構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、又はそれらの2種以上の組み合わせからなってもよい。

[0034] 本発明の目的及び効果を損なわない限りにおいて、共役ジエン化合物の結合形態に特に制限はない。例えば、重合体ブロック(A-2)を構成する構造単位が、イソプレン単位、イソプレン及びブタジエンの混合物単位のいずれかである場合、イソプレン及びブタジエンそれぞれの結合形態としては、ブタジエンの場合には1,2-結合、1,4-結合、イソプレンの場合には1,2-結合、3,4-結合、1,4-結合のビニル結合をとることができる。

る。これらの結合形態の1種のみが存在していても、2種以上が存在していてもよい。

[0035] ブロック共重合体(A0)においては、重合体ブロック(A-2)における3,4-結合単位及び1,2-結合単位の含有量(つまりビニル結合量)の合計は、50モル%以上であり、好ましくは55モル%以上、更に好ましくは60モル%以上、より更に好ましくは65モル%以上、より更に好ましくは70モル%以上、より更に好ましくは75モル%以上である。重合体ブロック(A-2)におけるビニル結合量が50モル%以上であれば良好な制振性が確保され、ビニル結合量が高くなるにしたがい制振性が向上する傾向がある。

また、重合体ブロック(A-2)におけるビニル結合量は、99モル%以下であり、95モル%以下であってもよく、92モル%以下であってもよく、90モル%以下であってもよい。

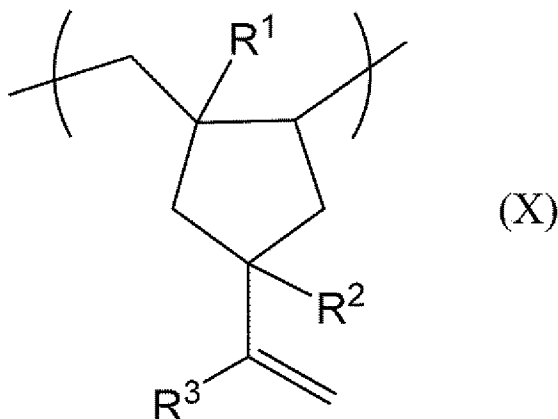
換言すれば、重合体ブロック(A-2)のビニル結合量は、50~99モル%であり、好ましくは55~99モル%、より好ましくは60~99モル%、更に好ましくは65~99モル%、より更に好ましくは70~99モル%、特に好ましくは75~99モル%である。

ここで、ビニル結合量は、実施例に記載の方法に従って、¹H-NMR測定によって算出される値である。

[0036] 重合体ブロック(A-2)は、共役ジエン化合物に由来する構造単位であって、下記式(X)で表される1種以上の脂環式骨格(X)を主鎖に含む構造単位を有していてもよい。

[0037]

[化2]



[0038] 上記式 (X) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ～ 11 の炭化水素基を示し、複数ある $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。上記炭化水素基の炭素数は、好ましくは炭素数 1 ～ 5 であり、より好ましくは 1 ～ 3 であり、更に好ましくは 1 (すなわち、メチル基) である。また、上記炭化水素基は、直鎖又は分岐鎖であってもよく、飽和又は不飽和炭化水素基であってもよい。物性及び脂環式骨格 (X) 形成の観点から、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。

なお、ブロック共重合体 (A0) を水素添加した場合、上記式 (X) におけるビニル基は水素添加されて水素添加体となり得る。そのため、水素添加物における脂環式骨格 (X) の意味するところには、上記式 (X) におけるビニル基が水素添加された骨格も含まれる。

[0039] 重合体ブロック (A-2) は、脂環式骨格 (X) を、好ましくは 1 モル% 以上、より好ましくは 1.1 モル% 以上、更に好ましくは 1.4 モル% 以上、より更に好ましくは 1.8 モル% 以上含み、より更に好ましくは 4 モル% 以上、より更に好ましくは 10 モル% 以上、特に好ましくは 13 モル% 以上含む。また、重合ブロック (A-2) 中の脂環式骨格 (X) の含有量の上限は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば特に制限はないが、生産性の観点から、40 モル% 以下であることが好ましく、30 モル% 以下であってもよく、20 モル% 以下であってもよく、18 モル% 以下であってもよい。

なお、ブロック共重合体 (A0) 又は水添ブロック共重合体 (A1) に含

まれる上記脂環式骨格（X）含有量は、ブロック共重合体の ^{13}C -NMR測定により、重合体ブロック（A-2）中の脂環式骨格（X）由来の積分値から求めた値である。

[0040] （重合体ブロック（A-2）のビニル結合量）

重合体ブロック（A-2）を構成する構造単位が、イソプレン単位、ブタジエン単位、イソプレン及びブタジエンの混合物単位のいずれかである場合、脂環式骨格（X）を形成する結合形態以外のイソプレン及びブタジエンそれぞれの結合形態としては、ブタジエンの場合には1, 2-結合、1, 4-結合を、イソプレンの場合には1, 2-結合、3, 4-結合、1, 4-結合をとることができる。

[0041] ブロック共重合体（A0）及び水添ブロック共重合体（A1）においては、重合体ブロック（A-2）中の3, 4-結合単位及び1, 2-結合単位の含有量（以下、単に「ビニル結合量」と称することがある。）の合計が、50～99モル%であり、好ましくは55～95モル%、より好ましくは63～95モル%、更に好ましくは70～95モル%である。

上記記範囲であれば、非極性樹脂との相容性、特に、ポリオレフィン系樹脂（B）との相容性を高くすることができ、延いては金属やその他の材料に対する高い接着性を発現させる。また、優れた制振性を発現させやすくなる。

[0042] （重合体ブロック（A-2）の重量平均分子量）

重合体ブロック（A-2）の重量平均分子量（Mw）は、特に制限はないが、水素添加前のブロック共重合体（A0）が有する重合体ブロック（A-2）の合計の重量平均分子量が、好ましくは15,000～400,000、より好ましくは20,000～300,000、更に好ましくは30,000～250,000、より更に好ましくは30,000～200,000、より更に好ましくは30,000～150,000である。重合体ブロック（A-2）の合計の重量平均分子量が、上記範囲内であればより優れた制振性を発現しやすくなる。

[0043] (重合体ブロック (A-2) の含有量)

ブロック共重合体 (A0) における重合体ブロック (A-2) の含有量は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは94質量%以下である。重合体ブロック (A-2) の含有量が、99質量%以下であれば、制振性を有しつつ、各種用途に好適な機械的特性、力学物性、及び成形性を有する変性水素添加物 (A) 又はこれを含有する樹脂組成物 (D1) とすることが容易となる。また、ブロック共重合体 (A0) における重合体ブロック (A-2) の含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは75質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは85質量%以上である。重合体ブロック (A-2) の含有量が、30質量%以上であれば、制振性により優れた変性水素添加物 (A) 又はこれを含有する樹脂組成物 (D1) とすることができる。

[0044] (重合体ブロック (A-2) における他の構造単位)

重合体ブロック (A-2) は、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、前記共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。この場合、重合体ブロック (A-2) において、共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位の含有量は、好ましくは50モル%未満、より好ましくは30モル%未満、更に好ましくは20モル%未満、より更に好ましくは10モル%未満、特に好ましくは0モル%である。換言すれば、重合体ブロック (A-2) において、共役ジエン化合物以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位の含有量は、好ましくは0モル%以上50モル%未満である。

該他の重合性の単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 N -ビニルカルバゾール、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物、並びにメタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 β -ピネン、8,9- p -メン

テン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3-シクロオクタジエン等からなる群から選択される少なくとも1種の化合物が好ましく挙げられる。

ブロック共重合体(A0)は、上記重合体ブロック(A-2)を少なくとも1つ有していればよい。ブロック共重合体(A0)が重合体ブロック(A-2)を2つ以上有する場合には、それら重合体ブロック(A-2)は、同一であっても異なってもよい。

[0045] (重合体ブロック(A-1)と重合体ブロック(A-2)の結合様式)

ブロック共重合体(A0)は、重合体ブロック(A-1)と重合体ブロック(A-2)とが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、又はこれらの2つ以上が組合わさった結合様式のいずれでもよい。なかでも、重合体ブロック(A-1)と重合体ブロック(A-2)の結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロック(A-1)をAで、また重合体ブロック(A-2)をBで表したときに、A-Bで示されるジブロック共重合体、A-B-A又はB-A-Bで示されるトリブロック共重合体、A-B-A-Bで示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-A又はB-A-B-A-Bで示されるペンタブロック共重合体、(A-B)_nZ型共重合体(Zはカップリング剤残基を表し、nは3以上の整数を表す)等を挙げることができる。なかでも、直鎖状のトリブロック共重合体、又はジブロック共重合体が好ましく、A-B-A型のトリブロック共重合体が、柔軟性、製造の容易性等の観点から好ましく用いられる。

A-B-A型のトリブロック共重合体として具体的には、スチレン-水添ブタジエン/イソプレネ-スチレン共重合体が挙げられる。すなわち、ブロック共重合体として少なくともスチレン-水添ブタジエン/イソプレネ-スチレン共重合体を含むことが好ましい。

[0046] ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが二官能のカップリ

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、上記例示も含め、本来、厳密には $Y-Z-Y$ （ Z はカップリング残基を表す）と表記されるべき重合体ブロックは、特に単独の重合体ブロック Y と区別する必要がある場合を除き、全体として Y 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 $A-B-Z-B-A$ （ Z はカップリング剤残基を表す）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。

[0047]（重合体ブロック（ $A-1$ ）及び（ $A-2$ ）の含有量）

ブロック共重合体（ $A0$ ）において、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、前記重合ブロック（ $A-1$ ）及び（ $A-2$ ）以外の重合体ブロックを含有していてもよいが、前記重合体ブロック（ $A-1$ ）及び前記重合体ブロック（ $A-2$ ）の合計含有量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、実質的に100質量%であることが特に好ましい。90質量%以上であれば、より優れた制振性を発揮しやすい樹脂組成物を得やすくなる。換言すれば、上記ブロック共重合体（ $A0$ ）における重合体ブロック（ $A-1$ ）及び前記重合体ブロック（ $A-2$ ）の合計含有量は、好ましくは90～100質量%である。

[0048]（ブロック共重合体（ $A0$ ）及び水添ブロック共重合体（ $A1$ ）の重量平均分子量）

ブロック共重合体（ $A0$ ）及び水添ブロック共重合体（ $A1$ ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算で求めた重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは50,000～400,000であり、より好ましくは60,000～300,000であり、更に好ましくは70,000～250,000、より更に好ましくは80,000～200,000、特に好ましくは90,000～180,000である。ブロック共重合体（ $A0$ ）又は水添ブロック共重合体（ $A1$ ）の重量平均分子量が50,

000以上であれば、耐熱性が高くなり、400, 000以下であれば、得られる樹脂組成物の取扱い性が良好となる。

[0049] (水素添加率)

変性水素添加物(A)、又は、未変性の水添ブロック共重合体である水添ブロック共重合体(A1)においては、重合体ブロック(A-2)の水素添加率は0モル%超である。つまり、重合体ブロック(A-2)が有する炭素-炭素二重結合の少なくとも一部が水素添加されている。

上記水素添加率は、幅広い温度における制振性と、熱安定性を確保する観点から、好ましくは50モル%以上である。また、変性水素添加物(A)を含む樹脂組成物(D1)の柔軟性や力学物性の観点から、上記水素添加率は、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、より更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。水素添加率の上限値に特に制限はないが、上限値は99モル%であってもよく、98.5モル%であってもよい。換言すれば、上記水素添加率は、好ましくは50~99モル%である。

なお、上記水素添加率は、重合体ブロック(A-2)中の共役ジエン化合物由来の構造単位中の炭素-炭素二重結合の含有量を、水素添加後の¹H-NMR測定によって求めた値であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0050] (官能基)

変性水素添加物(A)は、例えば、上記ブロック共重合体(A0)を水素添加した水添ブロック共重合体(A1)に、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有する化合物を反応させて官能基を導入し、水添ブロック共重合体(A1)を変性することで製造することができる。当該官能基は、好ましくはアルコキシシリル基及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基である。なお、変性水素添加物(A)の製造方法は後述する。

水添ブロック共重合体（A1）に上記官能基を導入することにより、変性水素添加物（A）を含む樹脂組成物（D1）に、金属やその他の材料に対する高い接着性をもたらすことができる。変性水素添加物（A）は、側鎖に上記官能基を有することが好ましく、これにより主鎖と側鎖との分子運動性の差が大きくなり、ガラス転移温度が制御されて幅広い温度において優れた制振性を示し得るものとすることができる。

[0051] 変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、好ましくは0.1 phr以上、より好ましくは0.15 phr以上、更に好ましくは0.2 phr以上、より更に好ましくは0.25 phr以上である。また、変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、好ましくは5.0 phr以下、より好ましくは4.0 phr以下、更に好ましくは3.0 phr以下、より更に好ましくは2.0 phr以下、より更に好ましくは0.95 phr以下である。換言すれば、変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、好ましくは0.1～5.0 phrである。

また、変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、好ましくは0.1モル%以上、より好ましくは0.15モル%以上、更に好ましくは0.2モル%以上、より更に好ましくは0.25モル%以上である。また、変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、好ましくは5.0モル%以下、より好ましくは4.0モル%以下、更に好ましくは3.0モル%以下、より更に好ましくは2.0モル%以下、より更に好ましくは0.95モル%以下である。換言すれば、変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、好ましくは0.1～5.0モル%である。

変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量が、上記範囲内であれば変性水素添加物（A）を含む樹脂組成物（D1）の接着性を優れたものとすることができる。なお、当該官能基の含有量（phr）は、変性水素添加物（A）100質量部に対する官能基の質量部を意味し、変性水素添加物（A）における上記官能基の含有量は、滴定や¹H-NMR測定、赤外分光分析に基づく測定（IR測定）により算出することができる。

変性水素添加物（A）における変性量は、使用する変性剤の使用割合や種類等を調整することにより、調整することができる。

[0052] （変性水素添加物（A）の特性）

変性水素添加物（A）の重量平均分子量は、好ましくは50,000～400,000であり、より好ましくは60,000～300,000であり、更に好ましくは70,000～250,000、特に好ましくは80,000～200,000、最も好ましくは90,000～180,000である。

変性水素添加物（A）の重量平均分子量は、例えば、重合時に用いる重合開始剤の量により調整することができる。

[0053] 変性水素添加物（A）のガラス転移温度は、制振性向上の観点から、好ましくは $-30\sim+30^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-15\sim+30^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $-10\sim+25^{\circ}\text{C}$ である。

なお、本明細書において、ガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）測定装置を用いて測定した値であり、具体的には実施例に記載の方法で測定される。

変性水素添加物（A）のガラス転移温度は、例えば、共役ジエンの3,4-結合及び1,2-結合の含有量により調整することができる。

[0054] 変性水素添加物（A）の、JIS K7210（2014年）に従って、温度 230°C 、荷重21Nの条件で測定したメルトフローレートは、成形性の観点から、好ましくは $1\sim30\text{ g}/10\text{ min}$ 、より好ましくは $3\sim25\text{ g}/10\text{ min}$ 、更に好ましくは $5\sim20\text{ g}/10\text{ min}$ である。

[0055] 変性水素添加物（A）の $\tan\delta$ （損失正接）は、動的粘弾測定における周波数1Hzにおける損失弾性率／貯蔵弾性率の比であり、 $\tan\delta$ のピークトップ温度及び強度は、制振性、及びその他の物性に大きく寄与する。ここで、 $\tan\delta$ のピークトップ強度とは、 $\tan\delta$ のピークが最大となるときの $\tan\delta$ の値のことである。また、 $\tan\delta$ のピークトップ温度とは、 $\tan\delta$ のピークが最大となるときの温度のことである。

本明細書においてブロック共重合体（A0）又は水添ブロック共重合体（A1）の $\tan \delta$ のピークトップ温度及び強度は、ブロック共重合体（A0）又は水添ブロック共重合体（A1）を、温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧することで、厚み1.0mmの単層シートを作製し、該単層シートを円板形状に切り出し、これを試験片として測定する。測定条件は、JIS K 7244-10（2005年）に準拠して、歪み量0.1%、周波数1Hz、測定温度-70～+100℃、昇温速度3℃/分である。

なお、ブロック共重合体（A0）又は水添ブロック共重合体（A1）の $\tan \delta$ のピークトップ温度及び $\tan \delta$ のピークトップ強度は、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。

[0056] 変性水素添加物（A）は、上記測定により、 $\tan \delta$ のピークトップ強度が1.0以上となり得る。より高いものでは、1.5以上、更には1.9以上となるものもある。 $\tan \delta$ のピークトップ強度が高い程、その温度における制振性等の物性に優れることを示し、1.0以上であれば、実使用環境下において十分な制振性を得ることができる。

また、変性水素添加物（A）は、 $\tan \delta$ のピークトップ温度が、好ましくは-50℃以上、より好ましくは-40℃以上、更に好ましくは-30℃以上、より更に好ましくは-25℃以上であり、0℃以上であってもよい。また、上記 $\tan \delta$ のピークトップ温度の上限は、本発明の効果を損なわない範囲であればよく、+50℃以下であってもよく、+40℃以下であってもよく、+35℃以下であってもよい。 $\tan \delta$ のピークトップ温度の範囲として、例えば、好ましくは-50～+50℃であり、より好ましくは-40～+40℃、更に好ましくは-30～+30℃、より更に好ましくは-25～+25℃である。上記 $\tan \delta$ のピークトップ温度が-50℃以上または+50℃以下であれば、実使用環境下において十分な制振性を得ることができる。

[0057] <変性水素添加物（A）の製造方法>

変性水素添加物（A）は、少なくとも芳香族ビニル化合物及び共役ジエン

化合物をモノマーとして用い、これらを重合してブロック共重合体（A O）とし、このブロック共重合体（A O）を水素化する前又は水素化した後に、変性剤を用いて変性反応する工程を経ることによって製造することができる。

[0058] （ブロック共重合体（A O）の調製）

ブロック共重合体（A O）は、モノマーとして少なくとも芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を用い、重合反応を行うことによって、上記芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（A-1）と、上記共役ジエン化合物に由来する構造単位を含有する重合体ブロック（A-2）とを有するブロック共重合体として得ることができる。

なお、上記芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物、重合体ブロック（A-1）及び重合体ブロック（A-2）は、変性水素添加物（A）の説明において前述したものと同義である。

[0059] 上記重合反応は、例えば、溶液重合法、乳化重合法、又は固相重合法等により製造することができる。なかでも溶液重合法が好ましく、例えば、アニオン重合、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。なかでも、アニオン重合法が好ましい。アニオン重合法では、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、芳香族ビニル化合物及び共役ジエン化合物を逐次添加して、ブロック共重合体を得、必要に応じてカップリング剤を添加して反応させればよい。

[0060] 上記方法においてアニオン重合の重合開始剤として使用し得る有機リチウム化合物としては、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、*tert*-ブチルリチウム、ペンチルリチウム等が挙げられる。また、重合開始剤として使用し得るジリチウム化合物としては、例えばナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼン等が挙げられる。

前記カップリング剤としては、例えばジクロロメタン、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジブロモベンゼン、安息香酸フェニル等

が挙げられる。

これらの重合開始剤及びカップリング剤の使用量は、ブロック共重合体（A0）又は水添ブロック共重合体（A1）の所望とする重量平均分子量により適宜決定される。通常は、アルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物等の開始剤は、重合に用いる重合体ブロック（A-1）のモノマー及び共役ジエン化合物等の単量体の合計100質量部当たり0.01～0.2質量部の割合で用いられるのが好ましく、カップリング剤を使用する場合は、前記単量体の合計100質量部当たり0.001～0.8質量部の割合で用いられるのが好ましい。

[0061] 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、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン等の脂肪族炭化水素；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。また、重合反応は、通常0～100℃、好ましくは10～70℃の温度で、0.5～50時間、好ましくは1～30時間行う。

[0062] また、共役ジエン化合物の重合の際に共触媒としてルイス塩基を添加する方法により、重合体ブロック（A-2）における上記脂環式骨格（X）の含有量や、3，4-結合及び1，2-結合の含有量を高めることができる。

用いることのできるルイス塩基としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2，2-ジ（2-テトラヒドロフリル）プロパン（DTHFP）等のエーテル類；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メチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類；トリエチルアミン、N，N，N'，N'-テトラメチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン（TME DA）、N-メチルモルホリン等のアミン類；ナトリウム *t*-ブチレート、ナトリウム *t*-アミレート又はナトリウムイソペンチレート等の脂肪族アルコールのナトリウム又はカリウム塩、あるいは、ジアルキルナトリウムシクロヘキサノレート、例えば、ナトリウムメントレートのような脂環式アルコー

ルのナトリウム又はカリウム塩等の金属塩；等が挙げられる。

上記ルイス塩基のなかでも、制振性と熱安定性の観点から、テトラヒドロフラン及びDTHFPを用いることが好ましい。また、高いビニル結合量とすることができ、過剰量の水添触媒を用いずとも高い水素添加率を達成しやすく、より優れた制振性と熱安定性の両立を実現し得ることからDTHFPを用いることがより好ましい。

これらのルイス塩基は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0063] ルイス塩基の添加量は、前記重合体ブロック（A-2）が、特にイソプレン及び／又はブタジエンに由来する構造単位を含む場合には、重合体ブロック（A-2）を構成するイソプレン単位及び／又はブタジエン単位のビニル結合量をどの程度に制御するかにより決定される。そのため、ルイス塩基の添加量に厳密な意味での制限はないが、重合開始剤として用いられるアルキルリチウム化合物又はジリチウム化合物に含有されるリチウム1グラム原子当たり、通常0.1～1,000モル、好ましくは1～100モルの範囲内で用いるのが好ましい。

上記した方法により重合を行なった後、アルコール類、カルボン酸類、水等の活性水素化合物を添加して重合反応を停止させることにより、ブロック共重合体を得ることができる。

- [0064] （水素添加反応）

上記の製造方法により得られたブロック共重合体（A0）を、不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水素添加反応（水添反応）することにより、水添ブロック共重合体（A1）を作製することができる。上記水添反応により、ブロック共重合体（A0）における重合体ブロック（A-2）中の共役ジエン化合物由来の炭素-炭素二重結合が水素添加され、ブロック共重合体（A0）の水素添加物、すなわち、水添ブロック共重合体（A1）とすることができる。

なお、ブロック共重合体（A0）を後述の方法で変性した後に水素添加し

てもよい。

水添反応は、水素圧力を0.1～20MPa程度、好ましくは0.5～15MPa、より好ましくは0.5～5MPa、反応温度を20～250℃程度、好ましくは50～180℃、より好ましくは70～180℃、反応時間を通常0.1～100時間程度、好ましくは1～50時間として実施することができる。

水添触媒としては、例えば、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一系触媒；遷移金属化合物とアルキルアルミニウム化合物、アルキルリチウム化合物等との組み合わせからなるチーグラ系触媒；メタロセン系触媒等が挙げられる。

[0065] このようにして得られた水添ブロック共重合体（A1）（又は、変性水素添加物（A））は、重合反応液をメタノール等に注ぎ、攪拌後にろ過し、加熱又は減圧乾燥させるか、重合反応液をスチームとともに熱水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストリッピングを施した後、加熱又は減圧乾燥することにより取得することができる。

[0066] 水素添加物とする際の上記重合体ブロック（A-2）中の炭素-炭素二重結合の水素添加率をどの程度にするかは、樹脂組成物（D1）や後述する樹脂組成物（D2）の各種用途において所望される性能に応じて特定することができる。

水素添加物の水素添加率が高い程、耐熱性や耐候性が向上した水素添加物とすることが可能であり、樹脂組成物（D1）に用いる変性水素添加物（A）においては、上述したように、重合体ブロック（A-2）の水素添加率は、好ましくは50～99モル%である。

[0067] （変性反応）

変性水素添加物（A）は、ブロック共重合体（A0）を水素添加した後に前述の官能基を導入することにより、又は、ブロック共重合体（A0）を水素添加する前に前述の官能基を導入した後に水素添加することにより生成す

ることができる。ラジカル反応による変性の場合、反応制御の観点から、ブロック共重合体（A 0）を水素添加して水添ブロック共重合体（A 1）とした後、特定の官能基を導入して製造することが好ましい。

[0068] また、水添ブロック共重合体（A 1）に前述の官能基を導入して変性する反応（以下、「変性反応」と称することがある）は、公知の方法で行うことができる。

上記変性反応は、例えば、水添ブロック共重合体（A 1）を有機溶媒に溶解し、そこへ前述の官能基を付加することができる各種変性剤を添加し、50～300℃程度、0.5～10時間程度で反応させることにより行うことができる。

また上記変性反応は、例えば、水添ブロック共重合体（A 1）を、溶媒を用いずに押出機等を使用して熔融状態にし、各種変性剤を添加することにより行うことができる。この場合、変性反応の温度は、通常水添ブロック共重合体（A 1）の融点以上から400℃以下であり、好ましくは90～350℃、より好ましくは100～300℃であり、反応時間は通常0.5～10分程度である。

また、熔融状態で上記変性反応を行う際にラジカル開始剤を添加することが好ましく、副反応を抑制する観点等から老化防止剤を添加してもよい。

[0069] 上記変性水素添加物（A）の製造方法において、上記変性反応は、作業性や、制振性及び熱安定性が優れやすくなる観点から、後者の熔融状態で変性する方法により行うことが好ましい。

すなわち、変性水素添加物（A）の製造方法の好ましい態様は、ブロック共重合体（A 0）を水素添加して水添ブロック共重合体（A 1）とした後、熔融状態の水添ブロック共重合体（A 1）に、ラジカル開始剤を用いて、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を導入する工程を更に有する。

[0070] 上記官能基を付加することができる変性剤としては、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、ビニルベンジルジエチルアミン、ビニルベンジルジメチルアミン、1-グリシジル-4-(2-ピリジル)ピペラジン、1-グリシジル-4-フェニルピペラジン、1-グリシジル-4-メチルピペラジン、1-グリシジル-4-メチルホモピペラジン、1-グリシジルヘキサメチレンイミン、及びテトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられ、また変性剤として、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水2,3-ジメチルマレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物も用いることができる。更に、特開2011-132298号公報に記載の変性剤から、上記官能基を付加することができる変性剤を採用してもよい。上記変性剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0071] 変性剤の添加量は、前述した変性水素添加物(A)における上記官能基の含有量に応じて、所望する上記官能基の含有量となるように適宜決定すればよいが、水添ブロック共重合体(A1)又はブロック共重合体(A0)100質量部に対し、変性剤は通常0.01~10質量部程度、好ましくは0.01~5質量部、より好ましくは0.01~3質量部であり、更に好ましくは0.05~2質量部である。

[0072] ラジカル開始剤としては、ジアルキルパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、パーオキシケタール類、及びハイドロパーオキサイド類等の有機パーオキサイド又は有機パーエステルを用いられ、またアゾビスイソブチロニトリル、及びジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物等も用いることができる。上記ラジカル開始剤のなかでも、好ましくは有機パーオキサイドであり、より好ましくはジアルキルパーオキサイド類である。

ラジカル開始剤の添加量は、水添ブロック共重合体(A1)又はブロック共重合体(A0)と変性剤との組み合わせにより適宜決定すればよいが、水

添ブロック共重合体（A 1）又はブロック共重合体（A 0）100質量部に対しラジカル開始剤は、通常0.01～10質量部程度、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.01～3質量部であり、更に好ましくは0.05～2質量部である。

[0073] <ポリオレフィン系樹脂（B）>

樹脂組成物（D 1）に含まれるポリオレフィン系樹脂（B）としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、エチレン酢酸ビニル共重合体、及び、これらのうち複数種類を組み合わせた樹脂が挙げられる。

上記ポリプロピレンとしては、ホモポリプロピレン、エチレン等の α -オレフィンとのブロック共重合体であるブロックポリプロピレン、エチレン等の α -オレフィンとのランダム共重合体であるランダムポリプロピレン等が挙げられる。

上記ポリエチレンとしては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン等が挙げられる。

上記ポリメチルペンテンとしては、4-メチル-1-ペンテンの単体重合体や、4-メチル-1-ペンテンから導かれる構造単位及び炭素原子数2～20の α -オレフィン（但し、4-メチル-1-ペンテンを除く。）から導かれる構造単位を有する共重合体等が挙げられる。

上記エチレン酢酸ビニル共重合体としては、酢酸をモノマーとしてエチレンと共重合した樹脂であれば特に限定されず、種々の酢酸ビニル基含有率（VA含有率）のものをを用いることができる。

また、 α -オレフィンの単体重合体又は共重合体、プロピレン及び／又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体等もポリオレフィン系樹脂（B）として使用できる。

上記 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン

、1-エイコセンなどの炭素数20以下の α -オレフィンが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

一態様において、ポリオレフィン系樹脂(B)は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、エチレン酢酸ビニル共重合体、及び、 α -オレフィンの単独重合体又は共重合体、プロピレン及び／又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂である。

[0074] <添加剤>

樹脂組成物(D1)には、本発明の効果を損なわない範囲において、各種添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、タルク、クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム、ガラス、ガラス中空球、ガラス繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ホウ酸亜鉛、ドーソナイト、ポリリン酸アンモニウム、カルシウムアルミネート、ハイドロタルサイト、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化スズ、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、活性炭、炭素中空球、チタン酸カルシウム、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素等の無機フィラー；木粉、でんぷん等の有機フィラー、セルロースファイバー、セルロースナノファイバー、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー等が挙げられる。上記添加剤としては、更に粘着付与樹脂、可塑剤、充填剤、架橋剤（イソシアネート系架橋剤、エポキシ系架橋剤、金属キレート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、アミン樹脂等）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、撥水剤、防水剤、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、摺動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤、結晶核剤、亀裂防止剤、オゾン劣化防止剤、防鼠剤、分散剤、増粘

剤、耐光剤、耐候剤、銅害防止剤、補強剤、防かび剤、大環状分子（シクロデキストリン、カリックスアレーン、ククルビツリル等）を挙げることができる。

上記添加剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

樹脂組成物（D1）における上記添加剤の含有量に制限はなく、当該添加剤の種類や樹脂組成物（D1）の用途などに応じて適宜調整することができる。樹脂組成物（D1）が上記添加剤を含有する場合、上記添加剤の含有量は樹脂組成物（D1）の全質量に対して、例えば50質量%以下、45質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下であってもよく、また、0.01質量%以上、0.1質量%以上、1質量%以上、5質量%以上であってもよい。換言すれば、樹脂組成物（D1）中の上記添加剤の含有量は、好ましくは0.01～50質量%である。

[0075] <樹脂組成物（D1）中の各成分の割合>

第1の樹脂組成物（D1）において、変性水素添加物（A）の質量をAa、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量をBaとすると、接着性の観点から、 Aa/Ba が、好ましくは95/5～5/95、より好ましくは80/20～10/90、更に好ましくは70/30～10/90である。

[0076] また、第1の樹脂組成物（D1）に含まれる、変性水素添加物（A）及びポリオレフィン系樹脂（B）の合計質量は、接着性を十分に発現させる等の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、より更に好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。上記合計質量の上限に特に制限はなく、100質量%であってもよいし、99.9質量%であってもよいし、99.5質量%であってもよい。換言すれば、第1の樹脂組成物（D1）に含まれる、変性水素添加物（A）及びポリオレフィン系樹脂（B）の合計質量は、好ましくは50～100質量%である。

[0077] <樹脂組成物（D1）の特性>

(金属に対する接着強度)

樹脂組成物(D1)のアルミニウム合金板(A5052P)に対する接着強度は、高い接着性を確保する観点から、好ましくは 2.5 N/mm^2 以上、より好ましくは 3.0 N/mm^2 以上、更に好ましくは 3.5 N/mm^2 以上、より更に好ましくは 4.0 N/mm^2 以上である。

また、樹脂組成物(D1)のステンレス鋼板(SUS304)に対する接着強度は、高い接着性を確保する観点から、好ましくは 3.5 N/mm^2 以上、より好ましくは 4.0 N/mm^2 以上、更に好ましくは 4.5 N/mm^2 以上、より更に好ましくは 5.0 N/mm^2 以上、特に好ましくは 5.5 N/mm^2 以上である。

いずれの場合も接着強度の上限に制限はないが、実測可能な接着強度の目安として、 30 N/mm^2 であってもよい。

[0078] なお、金属板を被接着体としたときの樹脂組成物(D1)の接着強度は、長さ 34 mm ×幅 10 mm ×厚さ 0.05 cm の試験片を用いて一对の金属板の間に入れて加圧加熱し、せん断剥離試験装置インストロン3345(インストロン社製)を用いて、引張速度 5 mm/min の条件で、2枚の被接着体の接着されていない側の端部を互いに逆方向に引っ張ってせん断剥離することにより測定される。詳しくは、実施例に記載の方法によって測定される。

[0079] (メルトフローレート(MFR))

樹脂組成物(D1)のMFRは、樹脂組成物(D1)を調製する際の流動性を確保する観点から、好ましくは $5\sim30\text{ g/10min}$ 、より好ましくは $10\sim25\text{ g/10min}$ 、更に好ましくは $15\sim25\text{ g/10min}$ である。

MFRは、JIS K7210(2014年)に準じて、温度 230°C 、荷重 21 N の条件で、メルトインデкса(株式会社立山科学ハイテクノロジー製MELT INDEXER L241)を用いて測定される。

[0080] (引張弾性率)

樹脂組成物(D1)の引張弾性率は、柔軟性と機械強度の両立の観点から

、好ましくは10～400MPa、より好ましくは20～350MPa、更に好ましくは25～300MPaである。引張弾性率の上限や下限については特に制限はなく、用途に応じ適宜特定することができる。

引張弾性率は、JIS K6251（2017年）に準じて、ダンベル3号を試験片とし、引張速度500mm/minの条件で測定することができる。

[0081]（破断応力）

樹脂組成物（D1）の破断応力は、機械強度の観点から、好ましくは10～35MPa、より好ましくは15～30MPa、更に好ましくは20～30MPaである。破断応力の上限については特に制限はなく、用途に応じ適宜特定することができる。

破断応力は、JIS K6251（2017年）に準じて、ダンベル3号を試験片とし、引張速度500mm/minの条件で測定することができる。

[0082]（破断伸度）

また、樹脂組成物（D1）は、機械強度の観点から、JIS K6251（2017年）に準拠して、ダンベル3号を試験片とし、引張速度500mm/minの条件で測定される破断伸度が、好ましくは200%以上、より好ましくは300%以上、更に好ましくは600%以上である。

[0083]（硬度）

樹脂組成物（D1）は、柔軟性の観点から、JIS K6253-3（2012年）に準拠して測定される、雰囲気温度23℃におけるタイプDデュロメーター硬さが、好ましくは20～70、より好ましくは25～65、更に好ましくは30～60である。

[0084]＜樹脂組成物（D1）の製造方法＞

樹脂組成物（D1）は、変性水素添加物（A）と、ポリオレフィン系樹脂（B）と、必要に応じて各種添加剤とを、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コニカルブレンダー等の混

合機を用いて混合することによって製造するか、又はその後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の混練機を用いて80～350℃程度で熔融混練することによって製造することができる。

また、少なくとも変性水素添加物（A）及びポリオレフィン系樹脂（B）が可溶な溶媒に各成分を溶解させて混合し、溶媒を除去することによって樹脂組成物を調製することもできる。

上記樹脂組成物は、ベール、クラム、及びペレット等のいずれの形状にもすることができる。また、上記樹脂組成物は、熔融混練成形機により、又は、樹脂組成物のベール、クラム、あるいはペレット等を原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、及び発泡成形法等により各種成形品とすることができる。

[0085] <樹脂組成物（D1）の用途>

樹脂組成物（D1）は、各種材料に対して接着性を有しており、特に金属に対して高い接着性を有していることから、自動車や建築物の窓におけるガラスとアルミニウムサッシや金属開口部などとの接合部、太陽電池モジュールなどにおけるガラスと金属製枠体との接続部などのシーラントとして好適に使用できる。また、自動車や建築物のウィンドウモールやガスケット、ガラスのシーリング材、防腐蚀材など、ガラスと接着された成形体や構造体として広い範囲の用途に有用である。更には、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオカメラなどの各種情報端末機器や、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車などに用いられる二次電池のセパレーターなどの接着剤やコート剤として使用することができる。

[0086] [接着剤]

本発明の実施形態に係る接着剤は、樹脂組成物（D1）を含む。

上記接着剤は、樹脂組成物（D1）を含むことにより、金属、ガラス、樹脂等の各種の材料に対して接着性を発現し、例えば、金属と樹脂、ガラスと樹脂、金属とガラス、極性樹脂と非極性樹脂、非極性樹脂と非極性樹脂、極性樹脂と極性樹脂等を接着することができる。上記接着剤は、特に金属に対

して高い接着性を有する。

[0087] 上記接着剤の接着の対象となる金属に特に制限はなく、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、銅、マグネシウム合金等が挙げられる。特に、上記接着剤は、アルミニウム、アルミニウム合金、及び、ステンレス鋼に対して高い接着性を示すため、これらの金属に対して適用することが好ましい。

[0088] 上記接着剤は、全て樹脂組成物（D1）でもよいし、樹脂組成物（D1）と他の添加物を含むものでもよい。

[0089] 上記接着剤に含むことができる添加剤としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

[0090] 上記接着剤に含まれる、変性水素添加物（A）及びポリオレフィン系樹脂（B）の合計量は、被接着物に対する接着性を確保する観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは90質量%以上である。換言すれば、上記接着剤に含まれる、変性水素添加物（A）及びポリオレフィン系樹脂（B）の合計量は、好ましくは70～100質量%である。

[0091] 上記接着剤の被接着物に対する接着強度、硬度、引張弾性率、破断応力、破断伸度等の特性は、樹脂組成物（D1）について述べたものと同様である。

[0092] 上記接着剤を金属に接着する場合は、被接着体となる金属上に上記接着剤を配置して加熱するか、加熱溶融した上記接着剤を被接着体となる金属上に供給することによって行うことができる。

また、上記接着剤を用いて金属同士を接着する場合は、被接着体となる一方の金属上に上記接着剤を配置し、その上に他方の金属を重ねて加熱加圧するか、加熱溶融した上記接着剤を被接着体となる一方の金属上に供給し、その上に他方の金属を重ねて加圧することによって行うことができる。

[0093] [相容化剤]

本発明の実施形態に係る相容化剤は、極性樹脂と非極性樹脂とを相容化さ

せるための相容化剤であって、

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物（A）を含み、

変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有し、

重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が50～99モル%である。

[0094] 上記相容化剤は、変性水素添加物（A）単体からなるものでもよいし、変性水素添加物（A）以外の成分を含んでもよい。

このような成分としては、例えば、加工助剤、補強剤、充填剤、可塑剤、連通気泡剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、帯電防止剤、防菌剤、防かび剤、分散剤、着色剤、発泡剤、発泡助剤、難燃剤、撥水剤、防水剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、蛍光剤、結晶核剤等が挙げられる。

相容化剤における変性水素添加物（A）の含有量は、十分な相容性を確保しやすくする観点から、相容化剤の全質量に対して、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは95質量%以上である。上限に特に制限はなく100質量%でもよいが、良好な生産性を確保しやすくする観点から、例えば、99.8質量%以下とすることができる。換言すれば、相容化剤中の変性水素添加物（A）の含有量は、好ましくは80～100質量%である。

[0095] 上記相容化剤の相容化の対象となる極性樹脂は、後述する極性樹脂（C）と同様である。また、上記相容化剤の相容化の対象となる非極性樹脂は、例えば、上述のポリオレフィン系樹脂（B）として挙げた樹脂であり、これ以外に、スチレン系樹脂等が挙げられる。

[0096] 上記相容化剤は、極性樹脂（C）及びポリオレフィン系樹脂（B）とともに混合してもよいし、極性樹脂（C）と混合してからポリオレフィン系樹脂

(B) を添加してもよいし、ポリオレフィン系樹脂 (B) と混合してから極性樹脂 (C) を添加するようにしてもよい。

[0097] [第2の樹脂組成物 (D2)]

本発明の実施形態に係る第2の樹脂組成物 (D2) は、上記の第1の樹脂組成物 (D1) と極性樹脂 (C) とを含む。以下、第2の樹脂組成物 (D2) を「樹脂組成物 (D2)」と称することがある。

[0098] 第1の樹脂組成物 (D1) に含まれる変性水素添加物 (A) は、変性によって特定の官能基が導入され、かつ、高いビニル結合量の重合体ブロック (A-2) を有する。このため、樹脂組成物 (D1) と極性樹脂 (C) とを、例えば、熔融混練すると、変性水素添加物 (A) がポリオレフィン系樹脂 (B) と極性樹脂 (C) との相容化を促進し、ポリオレフィン系樹脂 (B) 及び極性樹脂 (C) のうち一方にポリオレフィン系樹脂 (B) 及び極性樹脂 (C) のうち他方が良好に分散した第2の樹脂組成物 (D2) が得られる。したがって、樹脂組成物 (D2) は、ポリオレフィン系樹脂 (B) 単体に比べて加工性や成形性に優れている。また、変性水素添加物 (A) の量を少なくすることができる。

また、極性樹脂 (C) 及びポリオレフィン系樹脂 (B) のうち一方が極性樹脂 (C) 及びポリオレフィン系樹脂 (B) のうち他方に分散されやすくなることにより、樹脂組成物 (D2) 又はその成形品は、外観が良好である。加えて、樹脂組成物 (D2) 又はその成形品において、原料として用いたブロック共重合体 (A0) に起因する特性が現れやすくなる。上記樹脂組成物 (D2) は、重合体ブロック (A-2) のビニル結合量が高いブロック共重合体 (A0) から得た変性水素添加物 (A) を用いているので、樹脂組成物 (D2) 又はその成形品において、制振性等を高めることができる。また、極性樹脂 (C) やポリオレフィン系樹脂 (B) の種類等を適切に選択することにより、上記樹脂組成物 (D2) 又はその成形品の引張強度や伸び特性等の物性を優れたものとすることができる。

[0099] <樹脂組成物 (D2) のモルフォロジー>

樹脂組成物（D2）の好ましい一態様は、ポリオレフィン系樹脂（B）のマトリクス中に、極性樹脂（C）を含むドメインが島状に分散した海島構造を有し、より好ましくは、変性水素添加物（A）を主体とする成分が、極性樹脂（C）を主体とするドメインの周囲に沿って存在する構造を有する。

図2は、樹脂組成物（D2）における海島構造の一例を示す断面模式図である。図2に示すように、樹脂組成物（D2）あるいはその成形物においては、複数のドメイン10がポリオレフィン系樹脂（B）からなるマトリクス20中に存在している。ドメイン10は、極性樹脂（C）を主体とするコア部分10aと、変性水素添加物（A）を主体とするシェル部分10bとを含む。

[0100] 図3（a）は、樹脂組成物（D2）のモルフォロジーの一例を示す、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて撮影した拡大断面写真である。図3（a）は後述する実施例8に対応しており、ポリオレフィン系樹脂（B）のマトリクス中に極性樹脂（C）を含むドメインが島状に分散している。

樹脂組成物（D2）の好ましい他の一態様は、極性樹脂（C）のマトリクス中に、ポリオレフィン系樹脂（B）を含むドメインが島状に分散した海島構造を有し、より好ましくは、変性水素添加物（A）を主体とする成分が、ポリオレフィン系樹脂（B）を主体とするドメインの周囲に沿って存在する構造を有する。

[0101] 上述したように、高いビニル結合量の重合体ブロック（A-2）を有する変性水素添加物（A）が、ポリオレフィン系樹脂（B）と極性樹脂（C）との相容化を促進するため、樹脂組成物（D2）やその成形品において形成される、極性樹脂（C）を主体とするドメインの大きさやポリオレフィン系樹脂（B）を主体とするドメインは、例えば、平均径で500nm以下の微細なものとすることができる。

[0102] 極性樹脂（C）を主体とするドメイン又はポリオレフィン系樹脂（B）を主体とするドメインの分散径は、好ましくは0.01～8μm、より好ましくは0.02～6μm、更に好ましくは0.03～4μmである。ここで、

分散径とは、コアシェル構造の長径の体積平均分散径である。具体的には、後述するシート作製方法で得た厚さ1 mmの試験片を、ウルトラミクロトームを用いて試験片の断面出しを行い、四酸化ルテニウムの0.5%水溶液により染色し、白金で蒸着処理した。そして、この処理が施された断面を、SEMにより観察し50個の長径の平均値を体積平均分散径とする。

上記分散径の平均値である平均径は、好ましくは500 nm以下、より好ましくは400 nm以下、更に好ましくは300 nm以下である。上記ドメインの平均径の下限值に特に制限はないが、例えば、100 nm以上である。

上記ドメインの体積平均分散径や平均径が上記数値範囲にあることで、ポリオレフィン系樹脂(B)中の極性樹脂(C)の分散性又は極性樹脂(C)のポリオレフィン系樹脂(B)中の分散性を良好にすることができ、樹脂組成物(D2)又は樹脂組成物(D2)の成形品の力学物性を良好にすることができる。

[0103] 上記極性樹脂(C)を主体とするドメイン内には、極性樹脂(C)とは異なる成分からなるサブドメインを一つ又は複数含んでいてもよい。当該サブドメインとしては、ポリオレフィン系樹脂(B)、変性水素添加物(A)、変性前の重合体や水素添加物等からなるドメインが挙げられる。このように、極性樹脂(C)とは異なる成分からなるドメインを含むコアシェル構造が存在すると、耐衝撃性を向上させやすくなる。また、上記ポリオレフィン系樹脂(B)を主体とするドメイン内には、ポリオレフィン系樹脂(B)とは異なる成分からなるサブドメインを一つ又は複数含んでいてもよい。当該サブドメインとしては、極性樹脂(C)、変性水素添加物(A)、変性前の重合体や水素添加物等からなるドメインが挙げられる。このように、ポリオレフィン系樹脂(B)とは異なる成分からなるドメインを含むコアシェル構造が存在すると、耐衝撃性を向上させやすくなる。

[0104] <極性樹脂(C)>

樹脂組成物(D2)に含まれる極性樹脂(C)は、カルボキシ基、スルホ

ン酸基、水酸基、シアノ基等の極性基を有する樹脂、樹脂中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合、スルフィド結合等を有する樹脂、分子中に、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンのうち少なくとも1つを含む樹脂等を指し、分子内で電子的に分極が発生する樹脂であって、熱可塑性を有するものである。

極性樹脂（C）は、好ましくは、スルホン酸基、シアノ基等の極性基を有する樹脂、樹脂中にエーテル結合、エステル結合、アミド結合、スルフィド結合等を有する樹脂、分子中に、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンのうち少なくとも1つを含む樹脂等であり、より好ましくは、樹脂中にエーテル結合、エステル結合、及び、アミド結合のうち少なくとも一つを有する樹脂である。

好ましい極性樹脂は、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン9、ナイロン6／66、ナイロン66／610、ナイロン6／11、ナイロン6／12、ナイロン12、ナイロン46、非晶質ナイロン等のポリアミド樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリアセタール樹脂；ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ビニロン、トリアセチルセルロース、ABS樹脂、AS樹脂、ACS樹脂、キシレン樹脂、アクリル樹脂、及び、ポリエステル系熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

より好ましくは、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリカーボネート樹脂、及び、ポリエステル系熱可塑性エラストマーから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは、ポリアミド

樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂から選択される少なくとも１種の樹脂である。

[0105] 極性樹脂（Ｃ）として用いられるポリエステル系熱可塑性エラストマーは、例えば、（ｉ）炭素数２～１２の脂肪族及び／又は脂環族ジオールと、（ｉｉ）芳香族ジカルボン酸又はそのアルキルエステルと、（ｉｉｉ）ポリアルキレンエーテルグリコールと、を原料とし、エステル化反応、又は、エステル交換反応により得られたオリゴマーを重縮合反応させて得ることができる。

市販のポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、東レ・デュポン株式会社製ハイトレル３０４６（登録商標）が挙げられる。

[0106] ＜添加剤＞

樹脂組成物（Ｄ２）には、本発明の効果を損なわない範囲において、各種添加剤を含有することができる。このような添加剤としては、樹脂組成物（Ｄ１）で述べたものと同様のものが挙げられる。

[0107] 樹脂組成物（Ｄ２）における上記添加剤の含有量に制限はなく、当該添加剤の種類や樹脂組成物（Ｄ２）の用途などに応じて適宜調整することができる。樹脂組成物（Ｄ２）が上記添加剤を含有する場合、上記添加剤の含有量は樹脂組成物（Ｄ２）の全質量に対して、例えば５０質量％以下、４５質量％以下、３０質量％以下、２０質量％以下、１０質量％以下であってもよく、また０．０１質量％以上、０．１質量％以上、１質量％以上、５質量％以上であってもよい。換言すれば、樹脂組成物（Ｄ２）中の上記添加剤の含有量は、好ましくは０．０１～５０質量％である。

[0108] ＜樹脂組成物（Ｄ２）中の各成分の割合＞

樹脂組成物（Ｄ２）中の極性樹脂（Ｃ）の割合は、樹脂組成物（Ｄ２）の全質量に対して、好ましくは１０～９０質量％である。組成物の柔軟性の観点から、より好ましくは１０～５０質量％、更に好ましくは１０～４５質量％、より更に好ましくは１０～４０質量％である。また、機械強度の観点から、樹脂組成物（Ｄ２）の全質量に対して、より好ましくは５０～９０質量

％、更に好ましくは50～85質量％、より更に好ましくは50～80質量％である。

また、樹脂組成物（D2）中のポリオレフィン系樹脂（B）の質量をBb、極性樹脂（C）の質量をCとしたとき、組成物の柔軟性の観点から、Bb/Cは、好ましくは90/10～50/50、より好ましくは90/10～55/45、更に好ましくは90/10～60/40である、より更に好ましくは90/10～70/30、特に好ましくは90/10～75/25である。また、機械強度の観点から、Bb/Cは、好ましくは50/50～10/90、より好ましくは50/50～15/85、更に好ましくは50/50～20/80である、より更に好ましくは50/50～25/75、特に好ましくは50/50～30/70である。

Bb/Cが上記範囲にあることで、ポリオレフィン系樹脂（B）の機械物性の大きな低下を抑制しつつ、制振性等の物性を向上することができる。

[0109] 樹脂組成物（D2）中の、変性水素添加物（A）の質量をAb、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量をBbとするとき、変性水素添加物（A）が有する制振性等の特性を発揮させやすくする観点から、Ab/Bbが、好ましくは30/70～1/99、より好ましくは25/75～3/98、更に好ましくは20/80～5/95である。

[0110] なお、樹脂組成物（D2）には、樹脂組成物（D1）及び極性樹脂（C）に加えて、ブロック共重合体（A0）やその水素添加物（A1）が更に含まれていてもよい。ブロック共重合体（A0）及びその水素添加物（A1）の合計含有量は、力学物性の観点から、樹脂組成物（D2）の全質量に対して、好ましくは1～20質量％、より好ましくは1～10質量％、更に好ましくは1～5質量％である。

[0111] なお、樹脂組成物（D2）には、変性水素添加物（A）、ポリオレフィン系樹脂（B）、ブロック共重合体（A0）、及び、水添ブロック共重合体（A1）以外の樹脂成分が含まれていてもよい。例えば、ポリオレフィン系樹脂（B）以外の非極性樹脂が含まれていてもよい。なお、非極性樹脂として

ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）のみを含む態様が樹脂組成物（Ｄ２）の好ましい態様である。

樹脂組成物（Ｄ２）の制振性や力学物性を確保する観点から、樹脂組成物（Ｄ２）において、変性水素添加物（Ａ）、ポリオレフィン系樹脂（Ｂ）、ブロック共重合体（Ａ０）、及び、水添ブロック共重合体（Ａ１）以外に含まれる樹脂成分の含有量は、好ましくは０～５０質量％、より好ましくは０～３０質量％、より更に好ましくは０～２０質量％、より更に好ましくは０～１０質量％、最も好ましくは０～５質量％である。

[0112] ＜樹脂組成物（Ｄ２）の特性＞

（損失正接（ $\tan \delta$ ））

樹脂組成物（Ｄ２）は、幅広い温度領域で良好な制振性を示すようにする観点から、ＪＩＳ Ｋ７２４４－１０（２００５年）に準拠して、歪み量０．１％、周波数１０Ｈｚ、測定温度－１００～＋１５０℃、昇温速度３℃／分の条件で測定した損失正接（ $\tan \delta$ ）の、０～５０℃におけるピーク強度が、好ましくは０．１～２．０、より好ましくは０．１～１．０、更に好ましくは０．１～０．５である。

樹脂組成物（Ｄ２）が有する幅広い温度領域での良好な制振性は、ブロック共重合体（Ａ０）の種類、変性水素添加物（Ａ）に用いるモノマーの種類や含有割合、ビニル結合量及び水素添加率のバランス、変性水素添加物（Ａ）の製造方法の選択、その他の変性水素添加物（Ａ）の各構成要素等の制御、あるいは、樹脂組成物（Ｄ２）に用いる極性樹脂（Ｃ）とポリオレフィン系樹脂（Ｂ）との組み合わせ及びその含有割合等の調整等により達成することができる。

[0113] （引張破壊ひずみ）

また、樹脂組成物（Ｄ２）は、ＪＩＳ Ｋ７１６１－１（２０１４年）に準拠して、多目的試験片Ａ１型を試験片とし、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎの条件で測定される引張破壊ひずみが、機械強度の観点から、好ましくは２５％以上、より好ましくは３０％以上、更に好ましくは５０％以上、より更に

好ましくは75%以上、より更に好ましくは100%以上、より更に好ましくは150%、より更に好ましくは200%以上、より更に好ましくは250%以上、より更に好ましくは300%以上である。

[0114] (硬度)

樹脂組成物(D2)は、JIS K6253-3(2012年)に準拠して測定される、雰囲気温度23℃におけるタイプDデュロメーター硬さが、柔軟性の観点から、好ましくは20~90、より好ましくは25~85、更に好ましくは30~80である。

[0115] <樹脂組成物(D2)の製造方法>

樹脂組成物(D2)は、極性樹脂(C)と樹脂組成物(D1)とを、必要に応じて各種添加剤とを、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コニカルブレンダー等の混合機を用いて混合することによって製造するか、又はその後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の混練機を用いて80~350℃程度で熔融混練することによって製造することができる。

また、少なくとも極性樹脂(C)と樹脂組成物(D1)が可溶な溶媒に各成分を溶解させて混合し、溶媒を除去することによって樹脂組成物を調製することもできる。

なお、樹脂組成物(D2)を製造するに当たっては、結果的に極性樹脂(C)と樹脂組成物(D1)とが混合されていればよく、これらを構成する個別成分の混合順序等に特に制限はない。例えば、樹脂組成物(D1)を構成する変性水素添加物(A)及びポリオレフィン系樹脂(B)を、個別に順次極性樹脂(C)に添加・混合してもよいし、変性水素添加物(A)及びポリオレフィン系樹脂(B)を混合してから極性樹脂(C)に添加・混合してもよいし、極性樹脂(C)と変性水素添加物(A)とポリオレフィン系樹脂(B)とを一括で混合してもよい。上述のように添加順序に制限はないが、分散性や、得られる樹脂組成物(D2)の物性をより向上させる観点から、変性水素添加物(A)と極性樹脂(C)を添加したのちにポリオレフィン系樹

脂（Ｂ）を添加する添加順序が好ましい。

樹脂組成物（Ｄ２）は、ベール、クラム、及びペレット等のいずれの形状にもすることができる。また、樹脂組成物（Ｄ２）は、溶融混練成形機により、又は、樹脂組成物のベール、クラム、あるいはペレット等を原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、及び発泡成形法等により各種成形品とすることができる。

[0116] ＜樹脂組成物（Ｄ２）の用途＞

樹脂組成物（Ｄ２）は、各種用途に使用することができる。

本実施形態の樹脂組成物（Ｄ２）は、制振性に優れ、高い伸び特性を有しており、各種用途に用いることができる。そのため、本発明は、上記樹脂組成物（Ｄ２）を用いた、制振材、フィルム、及び、シート等も提供する。

また、上記樹脂組成物（Ｄ２）を含有してなるＸ層と、該Ｘ層の少なくとも一方の面に積層されたＹ層とを有する積層体も提供することができる。該積層体としては、例えば合わせガラスが好適であり、上記Ｘ層を合わせガラス用中間膜とし、上記Ｙ層をガラスとする合わせガラスとすることで、優れた制振性のみならず、優れた遮音性も期待できる。

[0117] その他の用途として、ペレット、ベール、吸音材、遮音材、ダムラバー、靴底材料、床材、ウェザーストリップ、フロアマット、ダッシュインシュレーター、ルーフライニング、ドアパネル、エンジンヘッドカバー、ドアホールシール、フェンダーライナー等が挙げられ、これら用途にも有用である。

また上記樹脂組成物（Ｄ２）は、自動車分野における各種の自動車用部材、例えばサーモスタットハウジング、ラジエータータンク、ラジエーターホース、ウォーターアウトレット、ウォーターポンプハウジング、リアジョイント等の冷却部品；インタークーラータンク、インタークーラーケース、ターボダクトパイプ、ＥＧＲクーラーケース、レゾネーター、スロットルボディ、インテークマニホールド、テールパイプ等の吸排気系部品；燃料デリバリーパイプ、ガソリンタンク、クイックコネクタ、キャニスター、ポンプモジュール、燃料配管、オイルストレーナー、ロックナット、シール材等の燃

料系部品；マウントブラケット、トルクロッド、シリンダヘッドカバー等の構造部品；ベアリングリテーナー、ギアテンショナー、ヘッドランプアクチュエータギア、HVACギア、スライドドアローラー、クラッチ周辺部品等の駆動系部品；エアブレーキチューブ等のブレーキ系統部品；エンジンルーム内のワイヤーハーネスコネクタ、モーター部品、センサー、ABSボビン、コンビネーションスイッチ、車載スイッチ、電子制御ユニット（ECU）ボックス等の車載電装部品；スライドドアダンパー、ドアミラーステイ、ドアミラーブラケット、インナーミラーステイ、ルーフレール、エンジンマウントブラケット、エアクリーナーのインレットパイプ、ドアチェッカー、プラチェーン、エンブレム、クリップ、ブレーカーカバー、カップホルダー、エアバック、フェンダー、スポイラー、ラジエーターサポート、ラジエーターグリル、ルーバー、エアスクープ、フードバルジ、バックドア、フューエルセンサーモジュール、フロアマット、インストルメントパネル、ダッシュボード、ダッシュインシュレーター、ダムラバー、ウェザーストリップ、タイヤ等の内外装部品等に用いることもできる。

- [0118] また、家電分野におけるテレビ、ブルーレイレコーダーやHDDレコーダー等の各種レコーダー類、プロジェクター、ゲーム機、デジタルカメラ、ホームビデオ、アンテナ、スピーカー、電子辞書、ICレコーダー、FAX、コピー機、電話機、ドアホン、炊飯器、電子レンジ、オーブンレンジ、冷蔵庫、食器洗い機、食器乾燥機、IHクッキングヒーター、ホットプレート、掃除機、洗濯機、充電器、ミシン、アイロン、乾燥機、電動自転車、空気清浄機、浄水器、電動歯ブラシ、照明器具、エアコン、エアコンの室外機、除湿機、加湿機等の各種電気製品における、シール材、接着剤、粘着剤、パッキン、Oリング、ベルト、防音材等に利用可能である。繊維として用いることもできる。

実施例

- [0119] 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。

[0120] 1. 変性水素添加物 (A)

[各物性の測定方法]

後述の製造例で得られた水添ブロック共重合体 (A1)、及び、変性水素添加物 (A) の物性評価方法を以下に示す。

(1) 重合体ブロック (A-1) の含有量

水添前のブロック共重合体を CDCl_3 に溶解して $^1\text{H-NMR}$ 測定 [装置: 「ADVANCE 400 Nano bay」 (Bruker 社製)、測定温度: 30°C] を行い、スチレンに由来するピーク強度とジエンに由来するピーク強度の比から重合体ブロック (A-1) の含有量を算出した。

[0121] (2) 重量平均分子量 (M_w)

下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定により、重合体ブロック (A-1)、重合体ブロック (A-2)、ブロック共重合体の水素添加物、及び、変性水素添加物のポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) を求めた。

(GPC測定装置及び測定条件)

- ・装置 : GPC装置「HLC-8020」 (東ソー株式会社製)
- ・分離カラム : 東ソー株式会社製の「TSK gel GMHXL」、「G4000HXL」及び「G5000HXL」を直列に連結した。
- ・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
- ・検出器 : 示差屈折率 (RI) 検出器
- ・検量線 : 標準ポリスチレンを用いて作成

[0122] (3) 重合体ブロック (A-2) における水素添加率

$^1\text{H-NMR}$ 測定により、イソプレン及び／又はブタジエンの残存オレフィン由来のピーク面積とエチレン、プロピレン及び／又はブチレン由来のピーク面積との比から算出した。

・装置：核磁気共鳴装置「ADVANCE 400 Nano bay」（B r u k e r社製）

・溶媒：C D C l ₃

[0123] （４）重合体ブロック（Ａ－２）におけるビニル結合量

水添前のブロック共重合体をC D C l ₃に溶解して¹H-NMR測定〔装置：「ADVANCE 400 Nano bay」（B r u k e r社製）、測定温度：30℃〕を行った。イソプレン及び／又はブタジエン由来の構造単位的全ピーク面積と、イソプレン構造単位における3，4－結合単位及び1，2－結合単位、ブタジエン構造単位における1，2－結合単位、又は、イソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位の場合はそれぞれの前記結合単位に対応するピーク面積の比とからビニル結合量（3，4－結合単位と1，2－結合単位の含有量の合計）を算出した。

[0124] （５）変性水素添加物（Ａ）の変性量（p h r）

変性水素添加物（Ａ）の無水マレイン酸変性量は、以下の手順で測定した。変性水素添加物（Ａ）5 gをトルエン180 m lに溶解した後、エタノール20 m lを加え、0.1モル／L水酸化カリウム溶液で滴定し、下記計算式を用い変性量を算出した。

$$\text{無水マレイン酸変性量 (p h r)} = \text{滴定量} \times 5.611 / \text{サンプル量} \times 98 \times 100 / 56.11 \times 1000$$

[0125] （６）変性水素添加物（Ａ）の変性量（モル％）

上記で算出した無水マレイン酸変性量（p h r）から、下記計算式を用い変性量（m o l％）を算出した。

$$\text{無水マレイン酸変性量 (m o l\%)} = \{ \text{無水マレイン酸変性量 (p h r)} / \text{無水マレイン酸分子量} \} / \{ \text{無水マレイン酸変性量 (p h r)} / \text{無水マレイン酸分子量} + \text{重合体ブロック (A) 含有量 (質量\%)} / \text{重合体ブロック (A) 構造単位分子量} + \text{重合体ブロック (B) 含有量 (質量\%)} / \text{重合体ブロック (B) 構造単位分子量} \} \times 100$$

[0126] （７）変性水素添加物（Ａ）のガラス転移温度

変性水素添加物（A）である、後述する変性水素添加物（Y-2）～（Y-7）のガラス転移温度は、DSC測定装置（ティー・エイ・インスツルメント社製DSC250）を用いて測定した。具体的には、上記装置を用いて、温度範囲-120℃～+350℃、昇温速度10℃/分の条件にて測定を行い、ガラス転移によるベースラインシフトの変曲点の温度をガラス転移温度とした。

また、ブロック共重合体の水素添加物（Y-1）のガラス転移温度も同様に測定した。

[0127] （8） $\tan \delta$ のピークトップ温度、ピークトップ強度

変性水素添加物（A）である、後述する変性水素添加物（Y-2）～（Y-7）の $\tan \delta$ のピークトップ温度及び強度は、変性水素添加物（A）を、温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧することで、厚み1.0mmの単層シートを作製し、該単層シートを円板形状に切り出し、これを試験片とした。測定には、JIS K 7244-10（2005年）に基づいて、平行平板振動レオメータとして、円板の直径が8mmのゆがみ制御型動的粘弾性装置「ARES-G2」（ティー・エイ・インスツルメント社製）を用いた。

上記試験シートによって2枚の平板間の隙間を完全に充填し、歪み量0.1%で、上記試験シートに1Hzの周波数で振動を与え、-70℃から200℃まで3℃/分の定速で昇温し、 $\tan \delta$ のピーク強度の最大値（ピークトップ強度）及び該最大値が得られた温度（ピークトップ温度）を求めた。

[0128] [製造例1]

（ブロック共重合体の水素添加物（Y-1）の製造）

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50kg、アニオン重合開始剤として濃度10.5質量%のsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液87g（sec-ブチルリチウムの実質的な添加量：9.14g）を仕込んだ。

耐圧容器内を50℃に昇温した後、スチレン（1）1.0kgを加えて1

時間重合させ、容器内温度 50℃で、ルイス塩基として 2, 2-ジ(2-テトラヒドロフリル)プロパン(DTHFP) 33gを加え、イソプレン 8.16kg及びブタジエン 6.48kgの混合液を5時間かけて加えた後2時間重合させ、更にスチレン(2) 1.0kgを加えて1時間重合させることにより、ポリスチレンーポリ(イソプレン／ブタジエン)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。

該反応液に、オクチル酸ニッケル及びトリメチルアルミニウムから形成されるチーグラ系水素添加触媒を水素雰囲気下で添加し、水素圧力 1MPa、80℃の条件で5時間反応させた。該反応液を放冷及び放圧させた後、水洗により上記触媒を除去し、真空乾燥させることにより、ポリスチレンーポリ(イソプレン／ブタジエン)ーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物(以下、Y-1と称する)を得た。

各原料及びその使用量を表1に、前記物性評価の結果を表2に示した。

[0129] [製造例2]

(変性水素添加物(Y-2)の製造)

Coperion社製二軸押出機「ZSK 26mc」(26mmφ、L/D=56)を下記押出条件にて使用し、上記で得られた水添ブロック共重合体Y-1を10kg配合して熔融状態とし、ラジカル開始剤として2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(パーヘキサ25B-40、日本油脂株式会社製)を0.05kg、変性剤として無水マレイン酸0.15kgを配合して、変性反応を行い、変性水素添加物(Y-2)を得た。

各原料及びその使用量を表1に、前記物性評価の結果を表2に示す。

[0130] [製造例3]

(変性水素添加物(Y-3)の製造)

アニオン重合開始剤として濃度 10.5質量%のsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 73.4g(sec-ブチルリチウムの実質的な添加量: 7.71g)を用いた以外は製造例1と同様にして、ブロック共重合体

の水素添加物を作製した。更に、この水素添加物を製造例 2 と同様の手順でマレイン酸変性することにより、変性水素添加物（Y-3）を調製した。

各原料及びその使用量を表 1 に、前記物性評価の結果を表 2 に示した。

[0131] [製造例 4]

（変性水素添加物（Y-4）の製造）

イソプレン及び触媒を表 1 に示す量に変更し、ブタジエンは使用しないようにした以外は製造例 1 と同様にして、ブロック共重合体の水素添加物を作製した。更に、この水素添加物を、無水マレイン酸及びラジカル開始剤を表 1 に示す量に変更した以外は製造例 2 と同様の手順でマレイン酸変性することにより、変性水素添加物（Y-4）を調製した。

各原料及びその使用量を表 1 に、前記物性評価の結果を表 2 に示した。

[0132] [製造例 5]

（変性水素添加物（Y-5）の製造）

スチレン（1）、スチレン（2）、ブタジエン、及び、触媒を表 1 に示す量に変更し、イソプレンは使用せず、ルイス塩基をテトラヒドロフラン 110 g に変更した以外は製造例 1 と同様にして、ブロック共重合体の水素添加物を作製した。更に、この水素添加物を、無水マレイン酸及びラジカル開始剤を表 1 に示す量に変更した以外は製造例 2 と同様の手順でマレイン酸変性することにより、変性水素添加物（Y-5）を調製した。

各原料及びその使用量を表 1 に、前記物性評価の結果を表 2 に示した。

[0133] [製造例 6]

（変性水素添加物（Y-6）の製造）

スチレン（1）、スチレン（2）、ブタジエン、及び、触媒を表 1 に示す量に変更し、イソプレンは使用せず、ルイス塩基をテトラヒドロフラン 110 g に変更した以外は製造例 1 と同様にして、ブロック共重合体の水素添加物を作製した。更に、この水素添加物を、無水マレイン酸及びラジカル開始剤を表 1 に示す量に変更した以外は製造例 2 と同様の手順でマレイン酸変性することにより、変性水素添加物（Y-6）を調製した。

各原料及びその使用量を表 1 に、前記物性評価の結果を表 2 に示した。

[0134] [製造例 7]

(変性水素添加物 (Y-7) の製造)

スチレン (1)、スチレン (2)、イソプレン、ブタジエン、及び、触媒を表 1 に示す量に変更し、ルイス塩基をテトラヒドロフラン 310 g に変更した以外は製造例 1 と同様にして、ブロック共重合体の水素添加物を作製した。更に、この水素添加物を、製造例 2 と同様の手順でマレイン酸変性することにより、変性水素添加物 (Y-7) を調製した。

各原料及びその使用量を表 1 に、前記物性評価の結果を表 2 に示した。

[0135] [表1]

表 1

		1	2	3	4	5	6	7
変性水素添加物又は水素添加物		Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7
使用量 (kg)	シクロヘキサン	50	50	50	50	50	50	50
	sec-ブチルリチウム (10.5質量%シクロヘキサン溶液)	0.087	0.087	0.0734	0.087	0.21	0.20	0.082
	(A-1)	スチレン (1)	1.0	1.0	1.0	2.5	1.7	0.5
		スチレン (2)	1.0	1.0	1.0	2.5	1.7	1.5
	(A-2)	イソプレン	8.16	8.16	8.16	14.6	—	8.17
		ブタジエン	6.48	6.48	6.48	—	11.7	6.49
	ルイス塩基	テトラヒドロフラン	—	—	—	0.110	0.110	0.310
		DTHFP	0.033	0.033	0.033	—	—	—
	水系	Al/Ni系チーグラ触媒	3.1	3.1	3.1	4.5	1.4	1.8
	変性	水系ブロック共重合体	—	10	10	10	10	10
		無水マレイン酸	—	0.15	0.15	0.10	0.20	0.15
		ラジカル開始剤	—	0.05	0.05	0.01	0.10	0.05

[0136]

[表2]

表 2

	1	2	3	4	5	6	7
変性水素添加物又は水素添加物	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	Y-5	Y-6	Y-7
重合体ブロック(A-1)の構造単位	St	St	St	St	St	St	St
重合体ブロック(A-2)を構成する成分	Ip/Bd	Ip/Bd	Ip/Bd	Ip	Bd	Bd	Ip/Bd
重合体ブロック(A-2)を構成する成分の質量比	55/45	55/45	55/45	100	100	100	55/45
重合体ブロック(A-2)を構成する成分のモル比	50/50	50/50	50/50	100	100	100	50/50
ポリマー構造	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A
重合体ブロック(A-1)の含有量 (質量%)	12	12	12	12	30	20	12
重合体ブロック(A-1)の重量平均分子量	6,500	6,500	8,300	6,700	7,000	5,000	3,700
重合体ブロック(A-2)の重量平均分子量	143,000	143,000	208,000	143,000	63,000	77,000	181,000
水添ブロック共重合体の重量平均分子量	132,000	132,000	185,000	154,000	77,000	87,000	170,000
重合体ブロック(A-2)における水素添加率 (モル%)	91	91	97	91	99	99	90
重合体ブロック(A-2)におけるビニル結合量 (モル%)	82	82	78	83	40	40	60
無水マレイン酸変性量 (phr)	—	0.80	0.80	0.40	0.50	1.50	0.80
無水マレイン酸変性量 (モル%)	—	0.54	0.54	0.30	0.33	0.93	0.54
MFR _230℃, 21N (g/10min)	13.0	19.0	9.0	9.0	4.5	5.0	8.0
ガラス転移温度 (℃)	-3	-2	4	20	-57	-56	-27
tanδピークトップ温度 (℃)	6.1	7.8	14.0	33.2	-47.0	-46.4	-20.2
tanδピークトップ強度	2.07	1.89	2.10	2.09	0.35	0.42	2.13
変性水素添加物の重量平均分子量	—	135,000	187,000	156,000	109,000	97,700	172,000

[0137] 表2に示すように、製造例1のブロック共重合体の水素添加物(Y-1)は変性されていないものである。また、製造例2~4の変性水素添加物(Y-2)~(Y-4)の重合体ブロック(A-2)のビニル結合量は、それぞれ82、78、83モル%であるのに対して、製造例5、6の変性水素添加物(Y-5)、(Y-6)の重合体ブロック(A-2)のビニル結合量は40モル%であり、製造例7の変性水素添加物(Y-7)の重合体ブロック(A-2)のビニル結合量は60モル%である。

また、表2に示すように、ブロック共重合体の水素添加物(Y-1)と変性水素添加物(Y-2)~(Y-4)は、 $\tan \delta$ のピークトップ強度が1.0以上を示し、 $\tan \delta$ のピークトップ温度が変性水素添加物(Y-5)、(Y-6)に比べて高い温度にある。このため、上記水素添加物(Y-1)及び変性水素添加物(Y-2)~(Y-4)は、上記変性水素添加物(Y-5)及び(Y-6)に比べて、より室温に近い温度で制振材料として好適な特性を有しているといえる。上記変性水素添加物(Y-7)も、 $\tan \delta$ のピークトップ強度が1.0以上を示し、 $\tan \delta$ のピークトップ温度が変性水素添加物(Y-5)、(Y-6)に比べて高い温度にある。このため、

変性水素添加物（Ｙ－７）は、変性水素添加物（Ｙ－５）及び（Ｙ－６）に比べて、より高い温度で制振材料として好適な特性を有するものである。

[0138] ２．樹脂組成物（Ｄ１）及び樹脂組成物（Ｄ２）

[各物性の測定方法]

後述する各実施例及び比較例で得られた樹脂組成物の各物性の測定方法を以下に示す。

[0139] （１）試験片用シート及び試験片の作製

後述する実施例１～１２及び比較例１～８で得られた樹脂組成物を、それぞれプレス成形装置「NF－５０H」（株式会社神藤金属工業所製）により、温度２３０℃で１分間予熱後、同温度にて所定厚さのスペーサーを介して圧力１０MPaで３分間加圧することでシートを作製し、該シートを所定サイズに切断したものを試験片とした。

実施例１～７及び比較例１～３については、後述する「引張試験」「硬度測定」「モルフォロジー観察」用の試験片又は試験片を得るためのシートは、長さ１５cm×幅１５cm×厚さ０．１cmとし、「せん断剥離試験」用の試験片を得るためのシートは、長さ１５cm×幅１５cm×厚さ０．０５cmとした。「耐衝撃性」測定用の試験片を得るためのシートは、長さ１５cm×幅１５cm×厚さ０．４cmとした。「動的粘弾性測定」用の試験片は、長さ２cm×幅０．５cm×厚さ０．１cmとした。

実施例８～１２及び比較例４～８については、後述する「引張試験」「硬度測定」「耐衝撃性」用の試験片又は試験片を得るためのシートは、長さ１５cm×幅１５cm×厚さ０．４cmとし、「動的粘弾性測定」用の試験片は、長さ２cm×幅０．５cm×厚さ０．１cmとした。

実施例１３～１８及び比較例９～１５については、射出成型機（東芝機械株式会社製C75SX）を用いて、後に示す表５に記載の温度で多目的試験片A1型を作製し、各試験項目の試験片とした。「動的粘弾性測定」用の試験片は、実施例１～１２及び比較例１～８と同様の方法でシートを作製し、長さ２cm×幅０．５cm×厚さ０．１cmとした。

[0140] (2) せん断剥離試験

実施例1～7及び比較例1～3について、上記の厚さ0.05cmのシートを、長さ34mm×幅10mmに切断して「せん断剥離試験」用の試験片を作製した。

被接着体である一对の金属板の一方の端部の上面と、他方の端部の下面との間に試験片を挿入し、厚さ2.5mmのスペーサーとともに、上記プレス成形装置を用いて、プレス温度200℃、プレス圧力0MPaの条件で2分間プレスすることにより、2枚の被接着体を接着した。

そして、せん断剥離試験装置インストロン3345(インストロン社製)を用いて、引張速度5mm/minの条件で、2枚の被接着体の接着されていない側の端部を互いに逆方向に引っ張ってせん断剥離することにより、接着強度を測定した。

被接着体としては、それぞれ、長さ120mm×幅35mm×厚さ1mmの、ステンレス鋼板(SUS304)、及び、アルミニウム合金板(A5052P)を用いた。

[0141] (3) 引張試験

実施例1～7及び比較例1～3については、上記シートを切り出すことにより、ダンベル3号試験片を作製した。

上記試験片を用い、JIS K6251(2017年)に準じて、インストロン3345(インストロン社製)を用いて、引張速度500mm/minにて、引張弾性率(MPa)、破断応力(MPa)、破断伸度(%)を測定した。

実施例8～12及び比較例4～8については、上記シートを切り出すことにより、多目的試験片A1型を作製し、実施例13～18及び比較例9～15については、上述の射出成形機で作製した多目的試験片A1型を用い、JIS K7161-1(2014年)に準じて、インストロン3345(インストロン社製)を用いて、引張速度50mm/minにて、引張弾性率(MPa)、引張強さ(MPa)、引張破壊ひずみ(%)を測定した。

[0142] (4) 硬度の測定

J I S K 6 2 5 3 - 3 (2 0 1 2 年) に準じて、タイプDデュロメーター(高分子計器株式会社製)を用いて硬度を測定した。

[0143] (5) メルトフローレート (MFR) の測定

J I S K 7 2 1 0 (2 0 1 4 年) に準じて、温度 2 3 0 ° C 、荷重 2 1 N の条件で、メルトインデкса (株式会社立山科学ハイテクノロジーズ製 M E L T I N D E X E R L 2 4 1) を用いて、各樹脂組成物の MFR を測定した。

[0144] (6) モルフォロジーの観察 1

実施例 4 、比較例 2 、 3 で得られた樹脂組成物を用いて上記の手順でシートを作製して試験片とした。そして、試験片の断面のモルフォロジーを、原子間力顕微鏡 (A F M) を用いて観察した。

なお、観察に当たっては、ウルトラミクロトーム (L e i c a M i c r o s y s t e m s 社製 L e i c a E M F C 7) を用いて試験片の断面出しを行った。そして、AFM (株式会社島津製作所製SPM走査型プローブ顕微鏡SPM-0700) を用いて上記試験片の断面の観察を行った。

[0145] (7) モルフォロジーの観察 2

実施例 8 及び比較例 4 ～ 6 で得られた樹脂組成物を用いて上記の手順でシートを作製して試験片とした。そして、この試験片の断面のモルフォロジーを、走査電子顕微鏡 (S E M) で観察した。

なお、観察に当たっては、ウルトラミクロトーム (L e i c a M i c r o s y s t e m s 社製 L e i c a E M F C 7) を用いて試験片の断面出しを行い、四酸化ルテニウムの 0 . 5 % 水溶液により染色し、白金で蒸着処理した。そして、この処理が施された断面を、SEM (日本電子株式会社製 J S M - 6 5 1 0) により観察した。

[0146] (8) モルフォロジーの観察 3

実施例 8 、 1 1 及び比較例 4 、 5 で得られた樹脂組成物を用いて上記の手順でシートを作製して試験片とした。そして、この試験片の断面のモルフォ

ロジーを、走査電子顕微鏡（TEM）で観察した。

なお、観察に当たっては、ウルトラミクロトーム（Leica Microsystems社製Leica EM FC7）を用いて試験片を薄膜状に切削し、四酸化ルテニウムの0.5%水溶液により染色した。そして、この染色が施された断面を、TEM（株式会社日立ハイテク製HT7700）により観察した。

[0147] （9）耐衝撃性

実施例8～12及び比較例4～8については、上述した樹脂組成物のシートを切り出すことにより試験片（厚さ4mm、長さ80mm、幅10mm（ノッチ加工後の残り幅8mm））を作製した。実施例13～18及び比較例9～15については、多目的試験片A1型の両端を切削して試験片（厚さ4mm、長さ80mm、幅10mm（ノッチ加工後の残り幅8mm））とした。そして、JIS K7111-1:2012に準じて、デジタル衝撃試験機IT型（（株）東洋精機製作所製）を使用して、ハンマー荷重を2Jとし、23℃におけるシャルピー衝撃値を測定して耐衝撃性（kJ/m²）を評価した。

[0148] （10）動的粘弾性測定

JIS K 7244-4（1999年）に従って測定を行った。具体的には、実施例8～18及び比較例4～15について上記試験片を用いて、「DMA242」（NETZSCH社製）を用いて、周波数10Hzの条件で-100℃から+150℃まで3℃/分で昇温して測定することにより、0～50℃におけるtanδのピーク温度及びピーク強度を測定した。tanδのピーク強度の値が大きいほど、制振性に優れることを示す。

[0149] [実施例1～7] [比較例1～3]

表3に示す配合で、Brabender社製ミキサーを備えた小型トルク検出モーターユニット（Brabender社製「プラストグラフ（登録商標）EC」）を用いて、温度230℃、スクリー回転数100rpmの条件下で3分間熔融混練することにより、第1の樹脂組成物（D1）として、

実施例 1 ～ 7 の樹脂組成物を作製した。また、同様の手順で、比較例 1 ～ 3 の樹脂組成物を作製した。

各樹脂組成物を作製するのに用いた各成分の種類及び使用量と、測定結果とを以下の表 3 に示す。また、実施例 4 の組成物の A F M 位相差像を図 1 (a) に示し、比較例 2、3 の A F M 位相差像を図 1 (b)、図 1 (c) にそれぞれ示す。

[0150] 各樹脂組成物の作製に用いた成分は以下のとおりである。

(変性水素添加物 (A))

・変性水素添加物 Y - 2、Y - 3、Y - 4、Y - 5、Y - 6

(ブロック共重合体の水素添加物)

・水素添加物 Y - 1

(ポリオレフィン系樹脂 (B))

・ランダムポリプロピレン (株式会社プライムポリマー製プライムポリプロ J 2 2 6 T、メルトインデックス (M I) = 2 0)

(酸化防止剤)

・フェノール系酸化防止剤アデカスタブ A O - 6 0 (株式会社 A D E K A 製)

[0151] [表3]

表 3

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
使用 量 (質 量 部)	プライムポリプロ J226T	90	80	70	50	30	70	70	70	50	50
	変性水素添加物 Y-2	10	20	30	50	70	—	—	—	—	—
	変性水素添加物 Y-3	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—
	変性水素添加物 Y-4	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
	水素添加物 Y-1	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	変性水素添加物 Y-5	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
	変性水素添加物 Y-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
アデカスタブ AO-60		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬度 (TYPE D)		—	63	62	55	47	36	55	58	50	43
MFR (230℃, 21N)		g/10min	19.8	20.2	18.7	15.1	17.6	16.2	9.1	18.4	5.7
引張弾性率		MPa	295	246	158	71	26	161	179	168	113
破断応力		MPa	19.2	26.4	31.3	21.8	21.3	30.7	30.1	30.1	37
破断伸び		%	980	980	780	720	700	760	750	740	620
接着強度 (アルミ)		N/mm ²	3.77	6.77	7.31	4.78	5.74	7.23	8.06	0.01	2.07
接着強度 (SUS)		N/mm ²	6.30	9.26	9.32	7.17	7.23	10.58	13.07	0.01	3.23

[0152] 表3から明らかなように、実施例1～7の樹脂組成物は、アルミニウム及びステンレスに対して高い接着性を示すことが判る。

また、実施例4と、比較例2、3とを比較すると、まず、表3から明らかなように、実施例4の樹脂組成物はMFRが大きく、高い流動性を有することが判る。そして、図1(a)～図1(c)から明らかなように、実施例4の樹脂組成物は、数nm程度の幅の細かい共連続構造が形成されているのに対して、比較例2、3の樹脂組成物では、共連続構造の幅が1 μ m～数 μ m程度であり、実施例4の樹脂組成物の共連続構造よりも粗いことが判る。

これらから、重合体ブロック(A-2)が特定範囲のビニル結合量である変性水素添加物(A)を用いることにより、樹脂組成物(D1)中に、細かい共連続構造が形成され、引張弾性率を低下させてポリオレフィン系樹脂(B)を柔軟化させていること、及び、樹脂組成物(D1)に高い流動性が付与され、結果的に、被接着体である金属に対して高い接着性を示していることが判る。

[0153] [実施例8～12] [比較例4～8]

表4に示す配合で、Brabender社製ミキサーを備えた小型トルク検出モーターユニット(Brabender社製「プラストグラフ(登録商標)EC」)を用い、温度230℃、スクリー回転数100rpmの条件下で3分間溶融混練することにより、第2の樹脂組成物(D2)として、実施例8～12の樹脂組成物を作製した。また、同様の手順で、比較例4～8の樹脂組成物を作製した。

各樹脂組成物を作製するのに用いた各成分の種類及び使用量と、測定結果とを以下の表4に示す。また、粘弾性測定の結果を図5に示す。また、実施例8の拡大断面SEM写真を図3(a)に示し、比較例4～6の拡大断面SEM写真を図3(b)～図3(d)にそれぞれ示す。また、実施例8及び実施例11の拡大断面TEM写真を図4(a)及び図4(b)にそれぞれ示し、比較例4及び比較例5の拡大断面TEM写真を図4(c)及び図4(d)にそれぞれ示す。

[0154] 各該樹脂組成物の作製に用いた成分は以下のとおりである。

(変性水素添加物 (A))

・変性水素添加物 Y-2、Y-3、Y-4、Y-5、Y-6

(ポリオレフィン系樹脂 (B))

・ランダムポリプロピレン (株式会社プライムポリマー製プライムポリプロ
F327、MI=7)

(極性樹脂 (C))

・ポリアミド6 (宇部興産株式会社製UBE Nylon 1013B)

(無水マレイン酸変性ポリプロピレン)

・三井化学株式会社製ADMER QE840

(無水マレイン酸変性エチレン α オレフィン系共重合体)

・三井化学株式会社製Tafmer MH5020

(酸化防止剤)

・フェノール系酸化防止剤アデカスタブAO-60 (株式会社ADEKA製
)

[0155] [表4]

表4

成分名/評価項目・単位		実施例					比較例				
		8	9	10	11	12	4	5	6	7	8
使用 量 (質 量 部)	プライムポリプロ F327	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	UBE nylon 1013B	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	変性水素添加物 Y-2	5	10	20	—	—	—	—	—	—	—
	変性水素添加物 Y-3	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	変性水素添加物 Y-4	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
	変性水素添加物 Y-5	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
	変性水素添加物 Y-6	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—
	ADMER QE840	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—
	Tafmer MH5020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5
	アデカスタブ AO-60	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
混練・成型温度		℃	230	230	230	230	230	230	230	230	230
硬度 (TYPE D)		—	69	68	63	69	71	69	69	71	69
引張弾性率		MPa	349	298	230	353	420	337	307	440	329
引張強さ		MPa	19.6	19.8	19.3	19.4	18.4	15.8	13.6	21.0	15.2
引張破壊ひずみ		%	300	690	590	360	20	115	120	190	120
シャルピー衝撃値		KJ/m ²	7	—	14	6	2	6	—	3	10
tan δ ピーク温度		℃	14.9	14.9	14.9	16.3	7.9	8.9	8.9	7.0	15.1
tan δ ピーク強度		—	0.112	0.119	0.172	0.161	0.081	0.077	0.086	0.048	0.060
MFR		g/10min	6.5	5.8	4.6	5.1	6.7	10.3	7.0	5.5	10.5

[0156] 表4に示されるように、実施例8～12の樹脂組成物は引張破壊ひずみがいずれも比較例よりも大きく、特に実施例8～11の樹脂組成物の引張破壊ひずみが比較例に比べて非常に大きいことが判る。また、実施例8、11の樹脂組成物と、変性水素添加物を含まない樹脂組成物である比較例4、及び、ビニル結合量が小さい変性水素化合物を含む樹脂組成物である比較例5とを比較すると、前者のシャルピー衝撃値が後者のシャルピー衝撃値以上であることから、実施例の樹脂組成物は耐衝撃性を高めやすいことが判る。さらに、図3(a)から明らかなように、実施例8の樹脂組成物においては、ポリオレフィン系樹脂(B)であるランダムポリプロピレン中に、極性樹脂(C)であるポリアミド樹脂が数十～数百nm程度の細かい径で分散して存在していることが判る。また、図4(a)及び図4(b)から明らかなように、実施例11の樹脂組成物においても、ドメインが実施例8と同様の海島構造が形成されていることが判る。これらのことから、実施例8～12の樹脂組成物においては、極性樹脂(C)がポリオレフィン系樹脂(B)に良好に相容していることが理解できる。

また、表4及び図5から明らかなように、実施例8～10の樹脂組成物は、0～50℃の温度範囲に高い $\tan \delta$ ピーク強度を有し、この温度範囲で良好な制振性を示すことが理解できる。

[0157] これに対して、比較例4～6の樹脂組成物においては、極性樹脂(C)の分散に偏りがあり、その分散径も実施例6～8に比べて非常に大きいことが判る(図3(b)～図3(d)参照)。そして、図4(c)に示されるように、比較例4の樹脂組成物においては、ポリオレフィン系樹脂(B)と極性樹脂であるポリアミド樹脂との成形時の収縮率の違いを反映して、ドメインの周囲にボイドが形成され、かつドメインを起点にしてポリオレフィン系樹脂(B)のマトリクス中にクラックが発生していることが判る。また、図4(d)に示されるように、比較例5の樹脂組成物においては、分散体が多数凝集して大きな凝集体を形成していることが判る。また、表4に示されるように、比較例4～8の樹脂組成物においては、引張破壊ひずみが実施例8～

12の樹脂組成物に比べて低いことが分る。特に、変性水素添加物を用いていない比較例4では、引張破壊ひずみが著しく低く、極性樹脂(C)とポリオレフィン系樹脂(B)との相容性が劣っていることが判る。また、実施例8～10は比較例5、6に比べて高い引張強さを有している。これは、実施例8～10の樹脂組成物に含まれる樹脂成分の相溶性が良好なため、ポリプロピレンとポリアミドの界面強度が向上することによるものと推測される。

[0158] [実施例13～18] [比較例9～15]

表5に示す配合で、二軸押出機(Coperton社製ZSK-26mc)を用い、表5に示す温度で、スクリー回転数300rpmの条件下で熔融混練し、10kg/hの速度で吐出することにより、第2の樹脂組成物(D2)として、実施例13～18の樹脂組成物を作製した。また、同様の手順で、比較例9～15の樹脂組成物を作製した。

各樹脂組成物を作製するのに用いた各成分の種類及び使用量と、測定結果とを以下の表5に示す。

[0159] 各該樹脂組成物の作製に用いた成分は以下のとおりである。

(変性水素添加物(A))

・変性水素添加物Y-3、Y-6、Y-7

(ポリオレフィン系樹脂(B))

・ランダムポリプロピレン(株式会社プライムポリマー製プライムポリプロF327、MI=7)

・ホモポリプロピレン(株式会社プライムポリマー製プライムポリプロJ106G、MI=15)

(極性樹脂(C))

・ポリアミド6(宇部興産株式会社製UBE Nylon 1013B)

・ポリブチレンテレフタレート(東レ株式会社製トレコン1401)

・ポリカーボネート(三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製ユーピロンS3000)

・ポリ乳酸(NatureWorks社製Ingeo 3001D)

(無水マレイン酸変性ポリプロピレン)・三井化学株式会社製 ADMER
QE840

(酸化防止剤)

・フェノール系酸化防止剤アデカスタブ AO-60 (株式会社 ADEKA 製)

[0160] [表5]

表5

成分名／評価項目・単位		実施例						比較例						
		13	14	15	16	17	18	9	10	11	12	13	14	15
使用量 (質量部)	プライムポリプロ F327	80	—	—	80	20	80	—	—	—	80	20	80	80
	プライムポリプロ J106G	—	20	20	—	—	—	20	20	20	—	—	—	—
	UBE nylon 1013B	20	80	80	—	—	—	80	80	80	—	—	—	—
	トレコン 1401	—	—	—	20	—	—	—	—	—	20	—	—	—
	ユーピロン S3000	—	—	—	—	80	—	—	—	—	—	80	—	—
	Ingeo 3001D	—	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	20	20
	変性水素添加物 Y-3	—	5	10	5	5	5	—	—	—	—	—	—	—
	変性水素添加物 Y-6	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	5
	変性水素添加物 Y-7	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ADMER QE840	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
アデカスタブ AO-60	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
混練・成型温度	℃	230	250	250	250	280	230	250	250	250	250	280	250	280
硬度 (TYPE D)	—	70	74	73	67	75	70	76	72	71	66	74	71	69
引張弾性率	MPa	323	2420	2350	810	1800	360	2680	1941	2690	940	1860	410	348
引張強さ	MPa	17.2	46.0	40.0	19.0	45.0	17.2	48.0	45.0	45.0	17.0	39.0	15.8	13.9
引張破壊ひずみ	%	310	85	110	360	90	340	20	50	20	74	10	40	180
シャルピー衝撃値	KJ/m ²	8	7	13	4	45	7	4	8	4	2	11	3	5
tanδピーク温度	℃	14.4	48.8	49.4	13.3	48.6	15.9	48.9	49.2	8.0	5.2	49.7	7.8	8.7
tanδピーク強度	—	0.147	0.107	0.114	0.133	0.105	0.165	0.067	0.088	0.027	0.084	0.064	0.079	0.082
MFR	g/10min	3.7	14.9	10.3	15.1	7.3	5.9	21.4	12.7	20.2	19.5	9.1	9.8	6.2

[0161] 表5に示されるように、実施例13～18の樹脂組成物は、重合体ブロック(A-2)のビニル結合量が50～99モル%である変性水素添加物を用いていない比較例9～15の樹脂組成物に比べて、tanδのピーク強度が大きく、制振性に優れていることが理解できる。

また、表5に示されるように、実施例14～17の樹脂組成物は、実施例13、18の樹脂組成物に比べて、引張弾性率が高く、より良好な機械強度を有していることが判る。特に、実施例14、15、17の樹脂組成物は引張弾性率が特に高く、かつ引張強さも高いことから、より優れた機械強度を有していることが判る。

また、実施例13、16、18の樹脂組成物は、実施例14、15、17の樹脂組成物に比べて、引張破壊ひずみが大きく、優れた伸び特性を有していることが判る。また、実施例17の樹脂組成物は、比較例9～15の樹脂

組成物及び実施例 13～16、18の樹脂組成物に比べて、シャルピー衝撃値が格段に大きく、特に優れた耐衝撃性を有していることが判る。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明の第1の樹脂組成物及び接着剤は、各種の材料に対して良好な接着性を示すため、自動車、電気製品、建材等の幅広い分野に用いることができる。また、本発明の第2の樹脂組成物は、幅広い温度範囲での高い制振性等の良好な力学特性を有し、高い伸び特性を有することから、ペレット、ベール、制振材、遮音材、靴底材料、床材、接着剤、粘着剤、積層体、繊維、及び、自動車部品等に利用することが可能である。

また、本発明の相容化剤は、高い相容化性能を有しているため、食品包装容器のリサイクル等の分野に利用することが可能である。

符号の説明

[0163] 10：ドメイン
10a：コア部分
10b：シェル部分
20：マトリクス

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物（A）と、ポリオレフィン系樹脂（B）とを含み、
変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有し、
重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が50～99モル%である、樹脂組成物。
- [請求項2] 変性水素添加物（A）のガラス転移温度が-30～+30℃である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] ポリオレフィン系樹脂（B）が、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、エチレン酢酸ビニル共重合体、及び、 α -オレフィンの単独重合体又は共重合体、プロピレン及び／又はエチレンと α -オレフィンとの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種の樹脂である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 変性水素添加物（A）中の重合体ブロック（A-1）の含有量が、4～50質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 変性水素添加物（A）の重量平均分子量が50,000～400,000である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 重合体ブロック（A-2）の水素添加率が50～99モル%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 変性水素添加物（A）における前記官能基の含有量が、変性水素添加物（A）に対して、0.1～5.0phrである、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] JIS K7210（2014年）に従って、温度230℃、荷重

21 Nの条件で測定した、変性水素添加物（A）のメルトフローレートが、 $1 \sim 30 \text{ g} / 10 \text{ min}$ である、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 変性水素添加物（A）の質量を A_a 、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量を B_a とすると、 A_a / B_a が $95 / 5 \sim 5 / 95$ である、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む、接着剤。

[請求項11] 極性樹脂（C）を更に含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記樹脂組成物の全質量に対して、極性樹脂（C）を10～90質量％含む、請求項11に記載の樹脂組成物。

[請求項13] ポリオレフィン系樹脂（B）及び極性樹脂（C）のうち一方のマトリクス中に、平均径が500 nm以下の、ポリオレフィン系樹脂（B）及び極性樹脂（C）のうち他方を含むドメインが分散している、請求項11又は12に記載の樹脂組成物。

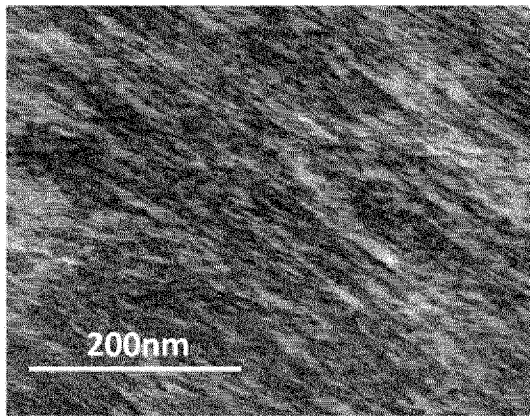
[請求項14] 極性樹脂（C）が、ポリアミド樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、及び、ポリカーボネート樹脂からなる群より選択される少なくとも1種の樹脂である、請求項11～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] JIS K 7244-10（2005年）に準拠して、歪み量0.1％、周波数10 Hz、測定温度 $-100 \sim +150^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $3^\circ\text{C} / \text{分}$ の条件で測定した損失正接（ $\tan \delta$ ）の、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ におけるピーク強度が0.1～2.0である、請求項11～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

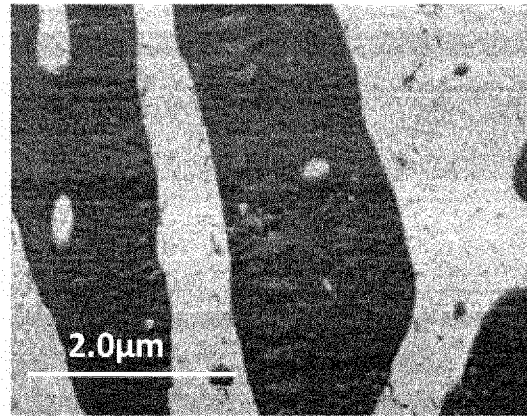
[請求項16] 前記樹脂組成物中の、変性水素添加物（A）の質量を A_b 、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量を B_b とすると、 A_b / B_b が $30 / 70 \sim 1 / 99$ である、請求項11～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

- [請求項17] 前記樹脂組成物中の、ポリオレフィン系樹脂（B）の質量をB b、極性樹脂（C）の質量をCとすると、 $B b / C$ が $90 / 10 \sim 10 / 90$ である、請求項11～16のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項18] 極性樹脂と非極性樹脂とを相容化させるための相容化剤であって、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-1）及び共役ジエン化合物に由来する構造単位を有する重合体ブロック（A-2）を含むブロック共重合体の変性水素添加物（A）を含み、
- 変性水素添加物（A）は、アルコキシシリル基、カルボキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基、エポキシ基、及び酸無水物由来の基から選ばれる1種又は2種以上の官能基を有し、
- 重合体ブロック（A-2）のビニル結合量が50～99モル%である、相容化剤。

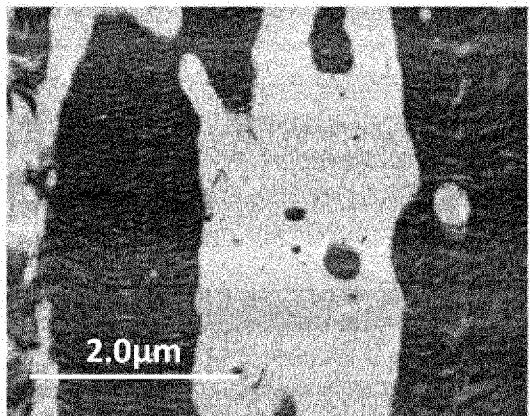
[図1]



(a)

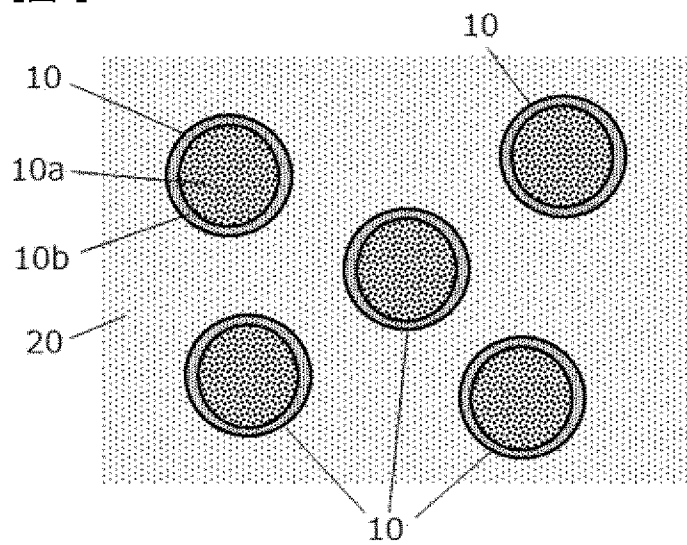


(b)

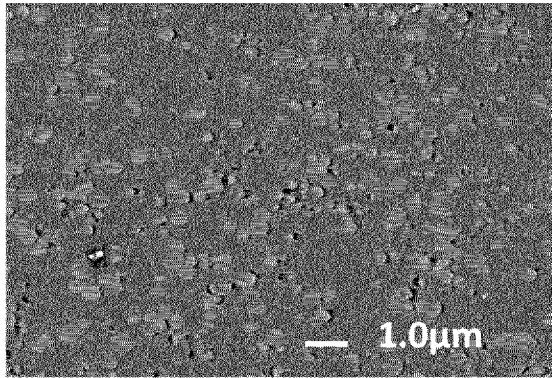


(c)

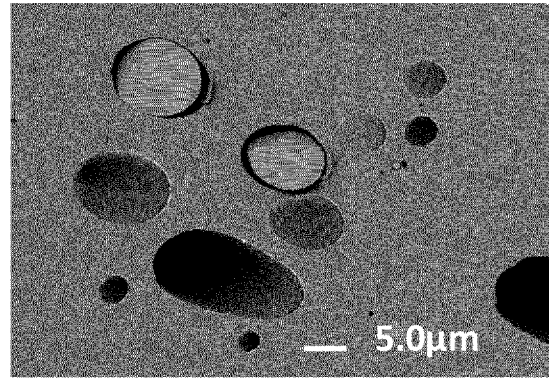
[図2]



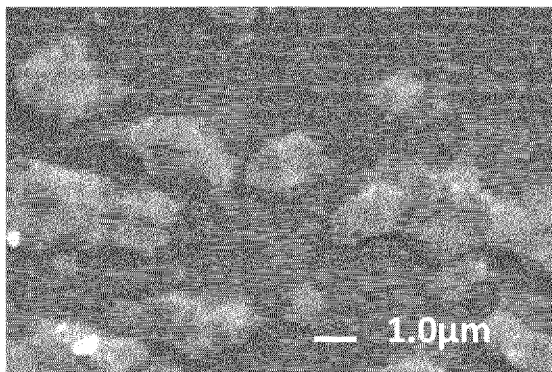
[図3]



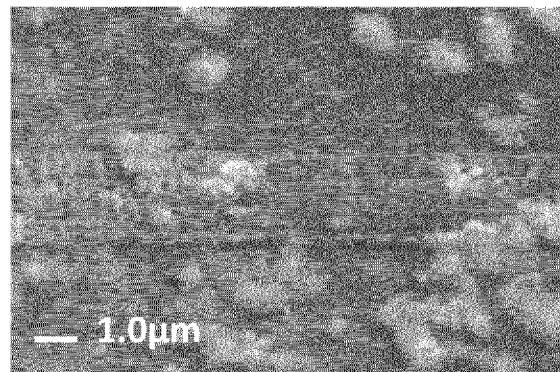
(a)



(b)

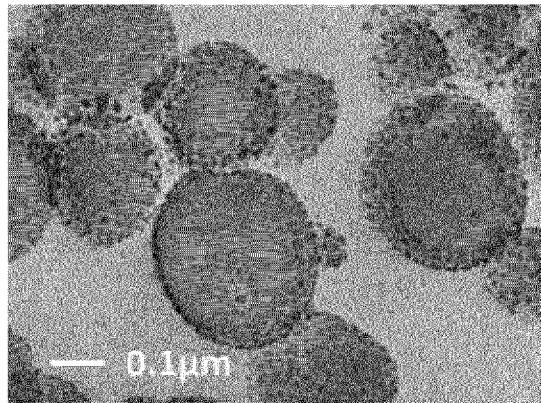


(c)

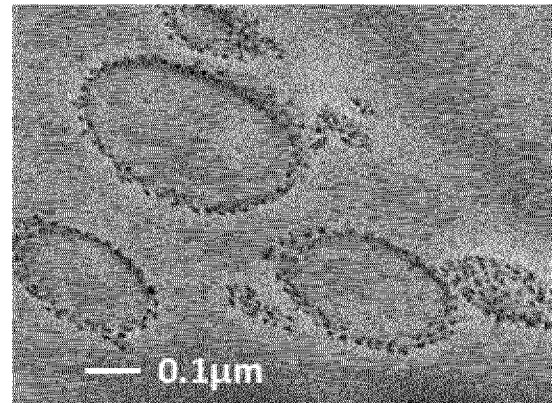


(d)

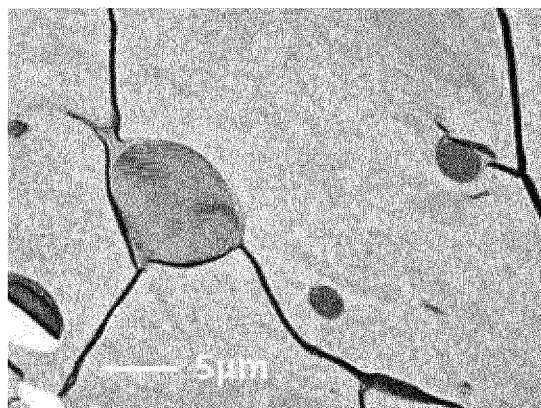
[図4]



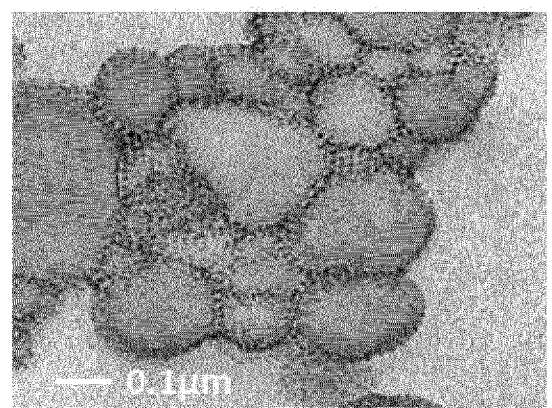
(a)



(b)

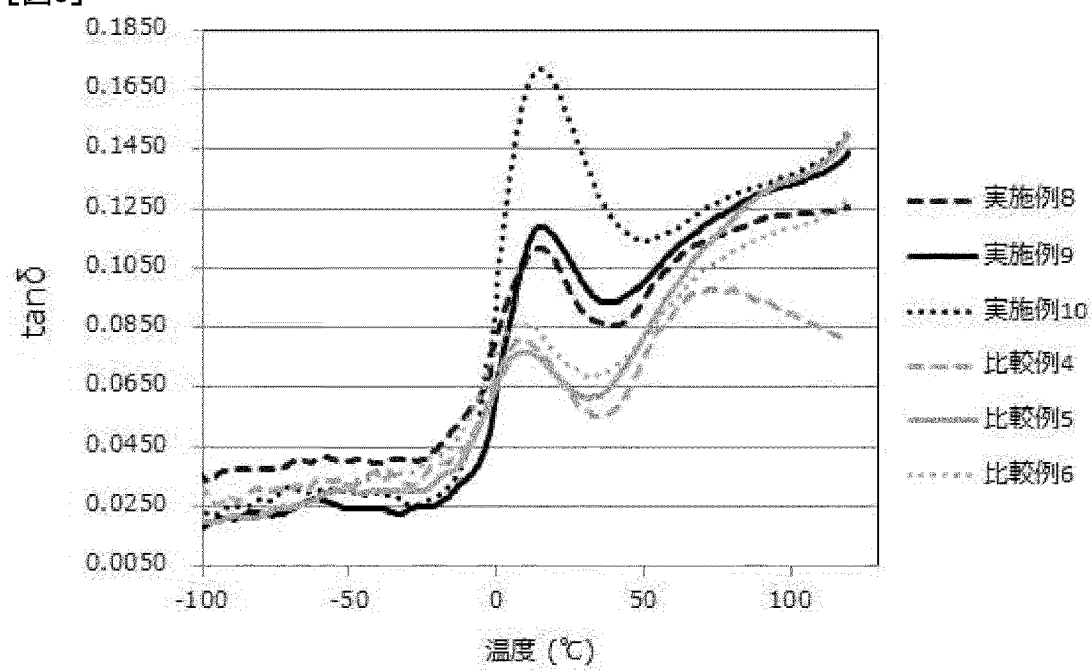


(c)



(d)

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/000074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 23/00(2006.01)i; **C08F 8/04**(2006.01)i; **C08F 297/04**(2006.01)i; **C08L 53/02**(2006.01)i; **C09J 123/00**(2006.01)i;
C09J 153/02(2006.01)i

FI: C08L23/00; C08L53/02; C08F297/04; C08F8/04; C09J123/00; C09J153/02

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)

C08L23/00; C08F8/04; C08F297/04; C08L53/02; C09J123/00; C09J153/02

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-189917 A (KURARAY CO) 26 November 2020 (2020-11-26)	1, 3-5, 7, 9
A	claims, examples	2, 6, 8, 10-18
P, X	JP 2021-181561 A (ASAHI KASEI CORP) 25 November 2021 (2021-11-25)	1-10
	claims, examples	
A	JP 3-37287 A (CHISSO CORP) 18 February 1991 (1991-02-18)	1-18
A	JP 10-279774 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 20 October 1998 (1998-10-20)	1-18
A	JP 63-254119 A (ASAHI CHEMICAL IND) 20 October 1988 (1988-10-20)	1-18
A	JP 2005-15528 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 20 January 2005 (2005-01-20)	1-18

☐ 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

14 March 2022

Date of mailing of the international search report

29 March 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/JP2022/000074

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-189917	A	26 November 2020	(Family: none)	
JP	2021-181561	A	25 November 2021	(Family: none)	
JP	3-37287	A	18 February 1991	US	5319016 A
				EP	406828 A1
				KR	10-1991-0003057 A
				CA	2019245 A1
JP	10-279774	A	20 October 1998	US	6214476 B1
				EP	857758 A1
				AU	5302798 A
JP	63-254119	A	20 October 1988	(Family: none)	
JP	2005-15528	A	20 January 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 23/00(2006.01)i; C08F 8/04(2006.01)i; C08F 297/04(2006.01)i; C08L 53/02(2006.01)i; C09J 123/00(2006.01)i; C09J 153/02(2006.01)i FI: C08L23/00; C08L53/02; C08F297/04; C08F8/04; C09J123/00; C09J153/02		
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）） C08L23/00; C08F8/04; C08F297/04; C08L53/02; C09J123/00; C09J153/02 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 国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	JP 2020-189917 A (株式会社クラレ) 26.11.2020 (2020-11-26)	1,3-5,7,9
A	特許請求の範囲、実施例	2,6,8,10-18
P, X	JP 2021-181561 A (旭化成株式会社) 25.11.2021 (2021-11-25)	1-10
	特許請求の範囲、実施例	
A	JP 3-37287 A (チツソ株式会社) 18.02.1991 (1991-02-18)	1-18
A	JP 10-279774 A (三菱化学株式会社) 20.10.1998 (1998-10-20)	1-18
A	JP 63-254119 A (旭化成工業株式会社) 20.10.1988 (1988-10-20)	1-18
A	JP 2005-15528 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 20.01.2005 (2005-01-20)	1-18
☐ 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、一般的な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 14.03.2022		国際調査報告の発送日 29.03.2022
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） 松元 洋 4J 4166 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/JP2022/000074

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-189917	A	26.11.2020	(ファミリーなし)			
JP	2021-181561	A	25.11.2021	(ファミリーなし)			
JP	3-37287	A	18.02.1991	US	5319016	A	
				EP	406828	A1	
				KR	10-1991-0003057	A	
				CA	2019245	A1	
JP	10-279774	A	20.10.1998	US	6214476	B1	
				EP	857758	A1	
				AU	5302798	A	
JP	63-254119	A	20.10.1988	(ファミリーなし)			
JP	2005-15528	A	20.01.2005	(ファミリーなし)			