

(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
2017年11月23日(23.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/199983 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 297/04 (2006.01) C03C 27/12 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C08L 53/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018444

(22) 国際出願日: 2017年5月17日(17.05.2017)

(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 2016-100000 2016年5月18日(18.05.2016) JP
特願 2016-245931 2016年12月19日(19.12.2016) 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: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). 大下 晋弥(OSHITA,

Shinya); 〒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: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.);
〒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 特許業務法人
大谷特許事務所 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, 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, SM,

(54) Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER, VIBRATION DAMPER, SOUND INSULATOR, INTERLAY-
ER FOR LAMINATED GLASS, DAM RUBBER, SHOE SOLE MATERIAL, FLOORING MATERIAL, LAMINATE,
AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: 水添ブロック共重合体、制振材、遮音材、合わせガラス用中間膜、ダム
ラバー、靴底材料、床材、積層体および合わせガラス

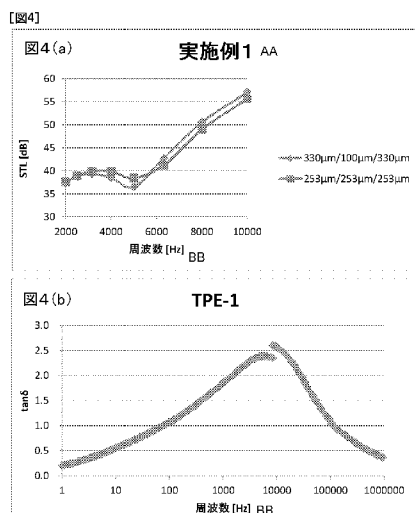


FIG. 4:
AA Example 1
BB Frequency [Hz]

(57) Abstract: A hydrogenated block copolymer which is a prod-
uct of hydrogenation of a block copolymer that comprises a poly-
mer block (A) comprising more than 70 mol% structural units de-
rived from an aromatic vinyl compound and a polymer block (B)
comprising 30 mol% or more structural units derived from at least
one compound selected from the group consisting of conjugated
diene compounds and isobutylene, the hydrogenated block copoly-
mer satisfying the following requirements (1) and (2). Requirement
(1): The content of the polymer block (A) in the block copolymer
is 1-30 mass%. Requirement (2): In cases when the polymer block
(B) is regarded as having a structure which has a degree of hydro-
genation of 100 mol%, the structural units derived from at least one
compound selected from the group consisting of conjugated diene
compounds and isobutylene have an average backbone methylene
chain length of 1.0-6.0.

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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))

(57) 要約: 芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を70モル%超含有する重合体ブロック(A)と、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位を30モル%以上含有する重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体の水素添加物であって、下記条件(1)および(2)を満たす水添ブロック共重合体。条件(1): 前記ブロック共重合体における重合体ブロック(A)の含有量が1~30質量%である。条件(2): 重合体ブロック(B)において、水素添加率が100モル%である構造に見立てたとき、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位の主鎖のメチレン連鎖長の平均値が1.0~6.0である。

明 細 書

発明の名称：

水添ブロック共重合体、制振材、遮音材、合わせガラス用中間膜、ダムラバー、靴底材料、床材、積層体および合わせガラス

技術分野

[0001] 本発明は、水添ブロック共重合体、制振材、遮音材、合わせガラス用中間膜、ダムラバー、靴底材料、床材、積層体および合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 従来、窓などの遮音が求められる場所でガラスを施工する場合には、ガラスの厚さを厚くすることで重量により遮音効果を高めるか、2枚以上のガラス板と中間膜とを積層してなる合わせガラスを用いて遮音効果を高めるといった方法が行われてきた。後者の中間膜を用いる方法では、中間膜のダンピング性能と、振動エネルギーを熱エネルギーに変換する中間膜の性能とによってガラスの遮音性を向上させている。

[0003] 遮音性を改善させる方法としては、ポリスチレンとゴム系樹脂の共重合体を可塑化されたポリビニルアセタール系樹脂で積層した中間膜が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

また、ポリビニルブチラールからなり、一定の耐衝撃性および遮音性を有する合わせガラス用中間膜および合わせガラスが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

[0004] さらに近年、省エネルギー化の観点から、自動車などの燃費向上が益々大きな課題となっている。自動車などの燃費を向上させるための方法としては、エアコンの使用を抑える方法、自動車を軽量化する方法などが挙げられる。

エアコンの使用を抑える方法としては、自動車内の温度上昇を抑えることができる遮熱性の高い合わせガラスを自動車の窓ガラスに用いる方法が挙げられる。自動車を軽量化する工夫としては、窓ガラスまたは鋼板を軽量化す

る方法が挙げられる。

窓ガラスを軽量化するには、合わせガラスを薄くする必要がある。鋼板を軽量化するには、板の厚みを薄くしたり、鋼をアルミや樹脂で代替したりするなどの方法がある。しかし、いずれの場合にも、軽くすることによって遮音性が低下するという問題がある。

- [0005] 好適な遮音性を有する合わせガラスを製造する方法としては、スチレンとゴム系樹脂モノマーとの共重合体を含む層を、熱接着性樹脂を含む層で挟持して3層構成の中間膜とし、該中間膜を2枚以上のガラスでラミネートして合わせガラスを製造する方法（例えば、特許文献3参照）、およびポリビニルアセタールを含む層とポリオレフィンを含む層とを積層して層間接着性を向上させた積層体を用いて合わせガラスを作製する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2007-91491号公報
特許文献2：国際公開第2005/018969号
特許文献3：特開2009-256128号公報
特許文献4：特開2012-6406号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、いずれの従来技術においても、合わせガラスを薄くした場合に遮音性が不十分となる問題があった。また、合わせガラスは、ガラスと中間膜との間に接着補助層（スキン層とも称する。）を設けることが多いため、中間膜には低シュリンク性も求められる。さらに、中間膜には透明性が求められており、シュリンクによるシワがムラになって見えることは問題であることから低シュリンク性が求められる。

そこで、本発明の課題は、あらゆる厚みの合わせガラスにおいて遮音性を

高めることができる水添ブロック共重合体を提供すること、並びに、該水添ブロック共重合体を用いて得られる、制振材、遮音材、低シュリンク性の合わせガラス用中間膜、ダムラバー、靴底材料、床材、積層体および合わせガラスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を行ったところ、遮音性が不十分となる原因として、コインシデンス効果（つまりガラスなどの剛性材料の屈曲振動と入射音波の振動とが一致して共振状態を起こす現象）によって音響透過損失（S T L : Sound Transmission Loss）が低下する周波数と、水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピーク周波数との関係が大きな影響を与えている可能性が高いことが判明した。さらに、S T L の低下の程度自体を低減し、コインシデンス効果が発生する最低周波数（いわゆるコインシデンス限界周波数）を高周波数化させることによって、低周波数領域での遮音性がより一層優れたものとなることが判明した。

そこで、これら〔（１）コインシデンス効果によってS T Lが低下する周波数と、水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピーク周波数との関係、（２）S T Lの低下の程度の低減、および（３）コインシデンス限界周波数の高周波数化〕を調整することによって、いかなる厚みの合わせガラスに用いたとしても効率的に遮音性を高めることができる材料の開発を行った。具体的には、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を所定量含有する重合体ブロック（Ａ）と、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも１種に由来する構造単位を所定量含有する重合体ブロック（Ｂ）とを有するブロック共重合体の水素添加物であって、特定条件を満たす水添ブロック共重合体であれば、前記課題を解決し得ることが判明し、本発明に至った。

[0009] 本発明は、下記〔１〕～〔２９〕に関する。

〔１〕芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を７０モル％超含有する重合体ブロック（Ａ）と、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から

選択される少なくとも１種に由来する構造単位を３０モル％以上含有する重合体ブロック（Ｂ）とを有するブロック共重合体の水素添加物であって、下記条件（１）および（２）を満たす水添ブロック共重合体。

条件（１）：前記ブロック共重合体における重合体ブロック（Ａ）の含有量が１～３０質量％である。

条件（２）：重合体ブロック（Ｂ）において、水素添加率が１００モル％である構造に見立てたとき、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも１種に由来する構造単位の主鎖のメチレン連鎖長の平均値が１．０～６．０である。

〔２〕前記重合体ブロック（Ｂ）における水素添加率が８０～９９モル％である、上記〔１〕の水添ブロック共重合体。

〔３〕前記重合体ブロック（Ｂ）において、水素添加率が１００モル％である構造に見立てたとき、主鎖のエチレン単位１つ当たりが有する側鎖の置換基定数（ ν ）の平均値が０．２５～１．１である、上記〔１〕または〔２〕の水添ブロック共重合体。

〔４〕前記重合体ブロック（Ｂ）において、水素添加率が１００モル％である構造に見立てたとき、主鎖のエチレン単位１つ当たりが有する側鎖の置換基定数（ ν ）の平均値が０．３０～０．５５である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔５〕前記共役ジエン化合物が、イソプレン、ブタジエン、またはイソプレンとブタジエンの混合物である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔６〕前記共役ジエン化合物がイソプレンである、上記〔１〕～〔５〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔７〕前記条件（１）において、前記ブロック共重合体における重合体ブロック（Ａ）の含有量が３．５～４．５質量％である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔８〕前記条件（２）において、共役ジエン化合物に由来する構造単位の主

鎖のメチレン連鎖長の平均値が1.5～3.0である、上記〔1〕～〔7〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔9〕 J I S K 7 2 4 4 - 1 0 (2 0 0 5 年) に準拠して、歪み量0.1%、周波数1Hz、測定温度-70～200℃、昇温速度3℃/分の条件で測定したtanδのピークトップ強度が0.5以上である、上記〔1〕～〔8〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔10〕 下記成形条件に従って成形して得られる厚さ1mmのフィルムのモルフォロジーが、スフィア（球状）またはシリンダー（柱状）のマイクロ相分離構造を有する、上記〔1〕～〔9〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

成形条件：温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧する。

〔11〕 下記成形条件に従って成形して得られる厚さ1mmのフィルムのモルフォロジーが、スフィア（球状）のマイクロ相分離構造を有する、上記〔1〕～〔10〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

成形条件：温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧する。

〔12〕 下記の通りに定義されるMD方向の収縮率が15%以下である、上記〔1〕～〔11〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

MD方向の収縮率：230℃、無延伸という条件で押出成形して得られるリボンシート（MD/TD=4.0cm/3.5cm、1mm）を230℃で1週間タルク上に静置した後のMD方向の長さをy、初期のMD方向の長さ（4.0cm）をxとしたとき、MD方向の収縮率= {(x-y)/x} × 100 (%) とする。

〔13〕 上記〔1〕～〔12〕のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなる制振材。

〔14〕 上記〔1〕～〔12〕のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなる遮音材。

〔15〕 上記〔1〕～〔12〕のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなる、合わせガラス用中間膜。

〔16〕 上記〔1〕～〔12〕のいずれかの水添ブロック共重合体であって

、下記成形条件に従って成形して得られる厚み1.0mmのシート状の試験片を用いて、JIS K7244-10(2005年)に準拠して、歪み量0.1%、周波数1Hz、測定温度-70~200℃、昇温速度3℃/分の条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップ温度が-40~35℃である水添ブロック共重合体を含有してなる、上記[15]に記載の合わせガラス用中間膜。

成形条件：温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧する。

[17] 上記[1]~[12]のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなるダムラバー。

[18] 上記[1]~[12]のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなる靴底材料。

[19] 上記[1]~[12]のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなる床材。

[20] 上記[1]~[12]のいずれかの水添ブロック共重合体を含有してなる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。

[21] 前記X層と、複数の前記Y層とを有し、少なくとも2つのY層の間にX層が積層されてなる積層体であって、下記式(1)を満たす、上記[20]の積層体。

[数1]

$$200 \leq \tan \delta \text{ のピークトップ周波数} \times \sqrt{B/m} \leq 2,000,000 \quad (1)$$

(式(1)中、Bは、積層体の単位幅あたりの曲げ剛性(Pa・m³)を表す。mは、積層体の面密度(kg/m²)を表す。 $\tan \delta$ のピークトップ周波数(Hz)は、下記方法に従って求められる水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークが最大となるときの周波数を表す。)

$\tan \delta$ のピークトップ周波数の測定方法：下記成形条件に従って成形して得られる厚み1.0mmのシート状の試験片を用いて、JIS K724

4-10（2005年）に準拠して、歪み量0.1%、周波数1～100Hz、測定温度20℃、10℃、0℃、-10℃、-30℃の条件で測定した実測値に基づき、WLF法を用いて算出されるマスターカーブを作製し、ピークトップ周波数を求める。

成形条件：温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧する。

〔22〕前記Y層が、または複数の前記Y層のうちの少なくとも1つが、ガラス層である、上記〔20〕または〔21〕に記載の積層体。

〔23〕前記ガラス層の厚みが0.5～5mmである、上記〔22〕の積層体。

〔24〕複数の前記Y層のうちの少なくとも1つが、上記〔1〕～〔12〕のいずれかの水添ブロック共重合体とは異なる熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層である、上記〔20〕～〔23〕のいずれかの積層体。

〔25〕前記熱可塑性樹脂（i）がポリビニルアセタール樹脂である、上記〔24〕に記載の積層体。

〔26〕前記熱可塑性樹脂（i）がアイオノマーである、上記〔24〕の積層体。

〔27〕ガラス層／前記熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／前記X層／前記熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／ガラス層、の順に積層された、上記〔24〕～〔26〕のいずれかの積層体。

〔28〕上記〔20〕～〔27〕のいずれかの積層体からなる合わせガラス。

〔29〕自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンルーフ、自動車用リアガラスまたはヘッドアップディスプレイ用ガラスである、上記〔28〕の合わせガラス。

発明の効果

〔0010〕 本発明により、あらゆる厚みの合わせガラスにおいて遮音性を高めることができる水添ブロック共重合体、並びに、該水添ブロック共重合体を用いて得られる、制振材、遮音材、低シュリンク性の合わせガラス用中間膜、ダム

ラバー、靴底材料、床材、積層体および合わせガラスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]スフィアのマイクロ相分離構造の概略図である。

[図2]シリンダーのマイクロ相分離構造の概略図である。

[図3]ラメラのマイクロ相分離構造の概略図である。

[図4] (a) 実施例1において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例1において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図5] (a) 実施例2において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例2において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図6] (a) 実施例3において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例3において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図7] (a) 実施例4において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例4において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図8] (a) 実施例5において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例5において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図9] (a) 実施例6において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例6において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図10] (a) 実施例7において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例7において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図11] (a) 実施例8において、積層体3および4の周波数と音響透過損失

との関係を示すグラフである。(b) 実施例 8 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図12] (a) 実施例 9 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 9 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図13] (a) 実施例 10 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 10 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図14] (a) 実施例 11 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 11 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図15] (a) 実施例 12 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 12 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図16] (a) 実施例 13 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 13 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図17] (a) 実施例 14 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 14 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図18] (a) 実施例 15 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 15 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図19] (a) 実施例 16 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 実施例 16 において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図20] (a) 比較例 1 において、積層体 3 および 4 の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 比較例 1 において使用した水添ブロッ

ク共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図21] (a) 比較例2において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 比較例2において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図22] (a) 比較例3において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 比較例3において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

[図23] (a) 比較例5において、積層体3および4の周波数と音響透過損失との関係を示すグラフである。(b) 比較例5において使用した水添ブロック共重合体の周波数と $\tan \delta$ との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] [水添ブロック共重合体]

本発明は、

芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を70モル%超含有する重合体ブロック(A)と、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位を30モル%以上含有する重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体の水素添加物であって、下記条件(1)および(2)を満たす水添ブロック共重合体である。

条件(1)：前記ブロック共重合体における重合体ブロック(A)の含有量が1～30質量%である。

条件(2)：重合体ブロック(B)において、水素添加率が100モル%である構造に見立てたとき、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位の主鎖のメチレン連鎖長の平均値が1.0～6.0である。

本発明の水添ブロック共重合体であれば、あらゆる厚みの合わせガラスにおいて、特に薄い(例えば、厚み2.5mm以下)ガラスを用いた合わせガラスにおいても、効率的に遮音性を高めることができる。これは、コインシデンス効果によって音響透過損失(STL)が低下する周波数と、水添ブロ

ック共重合体の $\tan \delta$ のピーク周波数との関係が調整され、さらに場合によっては、音響透過損失の低下の程度自体を低減し、コインシデンス効果が発生する最低周波数（いわゆるコインシデンス限界周波数）を高周波数化させることができたためであると推測される。

以下、本発明の水添ブロック共重合体について詳細に説明する。

[0013] 本発明の水添ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（Ａ）と重合体ブロック（Ｂ）とを有するブロック共重合体の水素添加物である。

(重合体ブロック (A))

重合体ブロック（Ａ）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７０モル％超含有し、機械的特性の観点から、好ましくは８０モル％以上、より好ましくは８５モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上、特に好ましくは９５モル％以上であり、実質的に１００モル％であってもよい。

[illegible]

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、ビニルナフタレンなどが挙げられる。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。中でも、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、およびこれらの混合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

[0015] 但し、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、重合体ブロック（A）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30モル%以下の割合で含有していてもよい。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、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、*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など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）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。

重合体ブロック（A）における前記他の不飽和単量体に由来する構造単位の含有量は、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下、さらに好ましくは0モル%である。

[0016] ブロック共重合体は、前記重合体ブロック（A）を少なくとも1つ有していればよい。ブロック共重合体が重合体ブロック（A）を2つ以上有する場合には、それら重合体ブロック（A）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、およ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および共重合の形態（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。

[0017] ブロック共重合体が有する前記重合体ブロック（A）の重量平均分子量（ M_w ）は、特に制限はないが、ブロック共重合体が有する前記重合体ブロック（A）のうち、少なくとも1つの重合体ブロック（A）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。ブロック共重合体が、前記範囲内の重量平均分子量である重合体ブロック（A）を少なくとも1つ有することにより、機械強度がより向上し、フィルム成形性にも優れる。

[0018] なお、本明細書および特許請求の範囲に記載の「重量平均分子量」は全て、ゲル浸透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。ブロック共重合体が有する各重合体ブロック（A）の重量平均分子量は、製造工程において各重合体ブロックの重合が終了する都度、サンプリングした液を測定することで求めることができる。また、例えばA1-B-A2構造を有するトリブロック共重合体の場合は、最初の重合体ブロックA1および重合体ブロックBの重量平均分子量を上記方法により求め、ブロック共重合体の重量平均分子量からそれらを引き算することにより、2番目の重合体ブロックA2の重量平均分子量を求めることができる。また、他の方法として、A1-B-A2構造を有するトリブロック共重合体の場合は、重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量は、ブロック共重合体の重量平均分子量と $^1\text{H-NMR}$ 測定で確認する重合体ブロック（A）の合計含有量から算出し、GPC測定によって、失活した最初の重合体ブロックA1の重量平均分子量を算出し、これを引き算することによって2番目の重合体ブロックA2の重量平均分子量を求めることもできる。

[0019] 本発明の水添ブロック共重合体は、下記条件（1）を満たすものである。

<条件（1）>

前記ブロック共重合体における重合体ブロック（A）の含有量（複数の重合体ブロック（A）を有する場合はそれらの合計含有量である。）が1～30質量%である。

重合体ブロック（A）の含有量が1質量%未満であると、水添ブロック共重合体のペレットを形成することが困難となる。一方、30質量%を超えると、柔軟性に乏しくなり、且つ $\tan \delta$ ピークトップ強度が低下し、低シュリンク性および成形性に乏しくなる。同様の観点から、上記重合体ブロック（A）の含有量は、好ましくは2～27質量%、より好ましくは2～18質量%、さらに好ましくは3～18質量%、特に好ましくは3.5～18質量%、最も好ましくは3.5～15質量%である。また、後述するスフィアのミクロ相分離構造を形成しやすい点も考慮すると、3～15質量%が好ましく、3.5～11質量%がより好ましく、3.5～4.5質量%がさらに好ましい。フィルム取扱性および機械物性を考慮すると、6～18質量%が好ましく、6～15質量%がより好ましく、8～15質量%がさらに好ましく、10～15質量%が特に好ましい。

なお、ブロック共重合体における重合体ブロック（A）の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ 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。

[0020]（重合体ブロック（B））

重合体ブロック（B）は、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位を30モル%以上含有し、好ましくは50モル%以上、より好ましくは65モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有する。

重合体ブロック（B）は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を30モル%以上含有していてもよいし、イソブチレンに由来する構造単位を30モル%以上含有していてもよいし、共役ジエン化合物とイソブチレンとの混合物に由来する構造単位を30モル%以上含有していてもよい。また、重合体ブロック（B）は、共役ジエン化合物1種に由来する構造単位を30モル%

以上含有していてもよいし、共役ジエン化合物 2 種以上に由来する構造単位を 30 モル%以上含有していてもよい。

前記共役ジエン化合物としては、イソプレン、ブタジエン、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、ミルセンなどを挙げることができる。中でも、イソプレン、ブタジエン、イソプレンとブタジエンの混合物が好ましく、イソプレンがより好ましい。ブタジエンとイソプレンの混合物の場合、それらの混合比率〔イソプレン／ブタジエン〕（質量比）に特に制限はないが、好ましくは 5／95～95／5、より好ましくは 10／90～90／10、さらに好ましくは 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、さらに好ましくは 40／60～70／30、特に好ましくは 45／55～55／45 である。

[0021] 上記のとおり、重合体ブロック（B）は、共役ジエン化合物に由来する構造単位を 30 モル%以上含有していることが好ましく、イソプレンに由来する構造単位（以下、「イソプレン単位」と略称することがある。）を 30 モル%以上含有していることも好ましく、ブタジエンに由来する構造単位（以下、「ブタジエン単位」と略称することがある。）を 30 モル%以上含有していることも好ましく、イソプレンおよびブタジエンの混合物に由来する構造単位（以下、「イソプレンおよびブタジエンの混合物単位」と略称することがある。）を 30 モル%以上含有していることも好ましい。

重合体ブロック（B）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、またはそれらの 2 種以上の組み合わせからなっていることができる。

[0022] <条件（2）>

（重合体ブロック（B）のメチレン連鎖長の平均値）

本発明では、重合体ブロック（B）において、水素添加率が 100 モル%である構造に見立てたとき、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる

群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位の主鎖のメチレン連鎖長の平均値（以下、平均メチレン連鎖長と称することがある。）が1.0～6.0である。ここで、メチレン連鎖長とは、 $-CH_2-$ で表されるメチレン基がどの程度連続して結合しているかを表すものである。

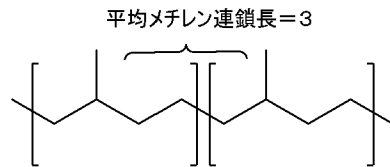
平均メチレン連鎖長が6.0を超えると、結晶化しやすくなり、制振性が低下し、また、合わせガラスに用いた場合に遮音性が低下する。同様の観点から、該平均メチレン連鎖長は、好ましくは1.0～5.0、より好ましくは1.0～4.0、さらに好ましくは1.0～3.5、よりさらに好ましくは1.5～3.5、特に好ましくは1.5～3.0、最も好ましくは1.5～2.2である。

平均メチレン連鎖長について、以下に構造を示しながら説明する。

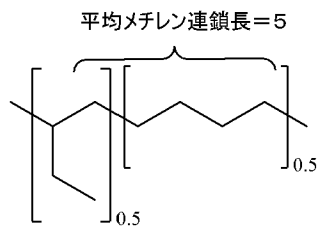
[0023]

[化1]

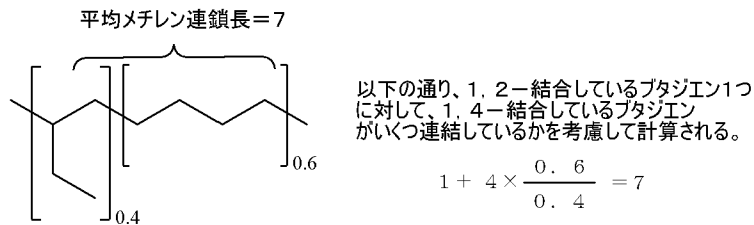
(i) イソプレンが1, 4-結合で連結している場合



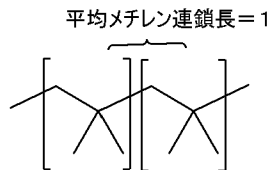
(ii) ブタジエンの1, 2-結合と1, 4-結合が等しく連結している場合



(iii) ブタジエンの1, 2-結合と1, 4-結合が4:6(モル比)で連結している場合



(iv) イソプチレンの場合



[0024] <条件(3)>

(重合体ブロック(B)における主鎖のエチレン単位1つ当たりが有する側鎖の置換基定数(ν)の平均値)

本発明では、重合体ブロック(B)において、水素添加率が100モル%である構造に見立てたとき、主鎖のエチレン単位1つ当たりが有する側鎖の置換基定数(ν)の平均値(以下、平均置換基定数と称することがある。)が0.25~1.1であることが好ましい。ここで、主鎖のエチレン単位1つ当たりが有する側鎖の平均置換基定数とは、側鎖になっている置換基の嵩高さの平均値を示すものであり、置換基定数(ν)については、「Journal o

f the American Chemical Society」(1975年)、第97巻、p.1552-1556を参照することができる。該平均置換基定数が0.25以上であることにより、制振性が高くなると共に、積層体(例えば、合わせガラス)に用いた場合に遮音性が高くなり、1.1以下であることにより、主鎖の剛直性が出ることを抑制でき、制振性が高くなり、積層体(例えば、合わせガラス)に用いた場合に遮音性が高くなる。同様の観点から、該平均置換基定数は、より好ましくは0.30~0.55、さらに好ましくは0.33~0.55、特に好ましくは0.33~0.50である。

置換基定数(ν)について、具体例を下記表1に示すが、これ以外にも、「Journal of the American Chemical Society」(1975年)、第97巻、p.1552-1556および「Journal of Organic Chemistry」(1976年)、第41巻、p.2217-2220に記載の値を利用することができる。

[0025] [表1]

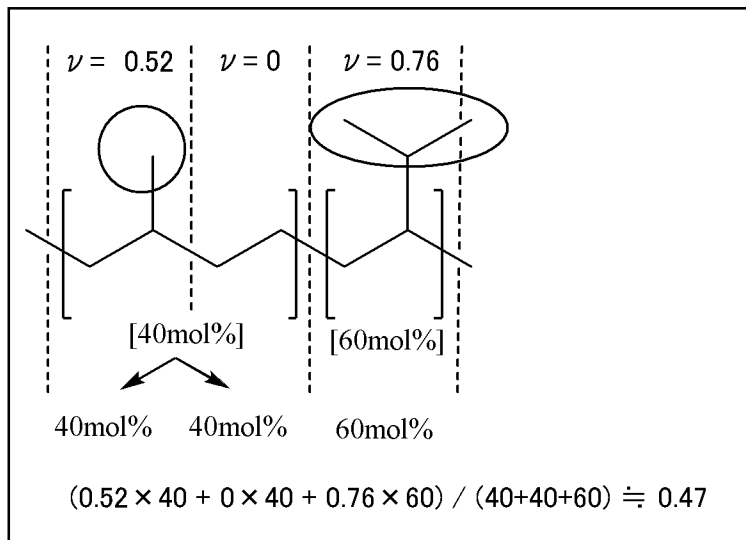
表1

側鎖の置換基	置換基定数(ν)
H	0
メチル基	0.52
t-ブチル基	1.24
エチル基	0.56
n-プロピル基	0.68
イソプロピル基	0.76
n-ブチル基	0.68
s-ブチル基	1.02
フェニル基	0.57

[0026] 平均置換基定数は、各側鎖の置換基定数(ν)の平均値を算出することで求められる。例えば、前記共役ジエン化合物がイソプレンであり、1,4-結合単位と3,4-結合単位の含有比率が40/60(モル比)である場合、平均置換基定数は0.47となるが、以下の様にして求めることができる。

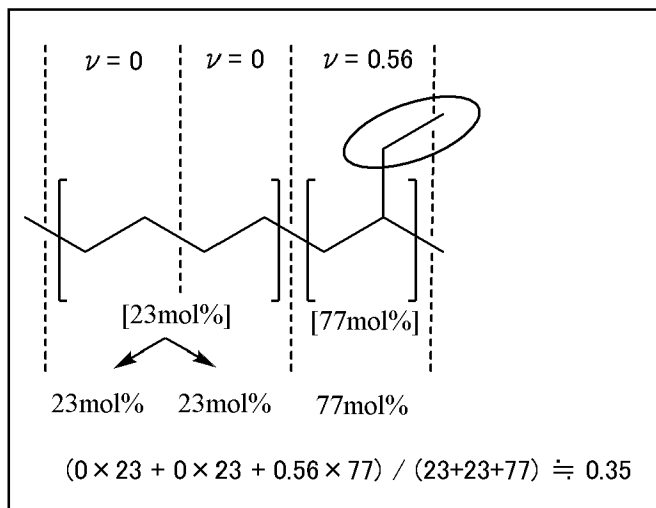
[0027]

[化2]



[0028] また、前記共役ジエン化合物がブタジエンであり、1，4－結合単位と1，2－結合単位の含有比率が23／77（モル比）である場合、平均置換基定数は0.35となるが、以下の様にして求めることができる。

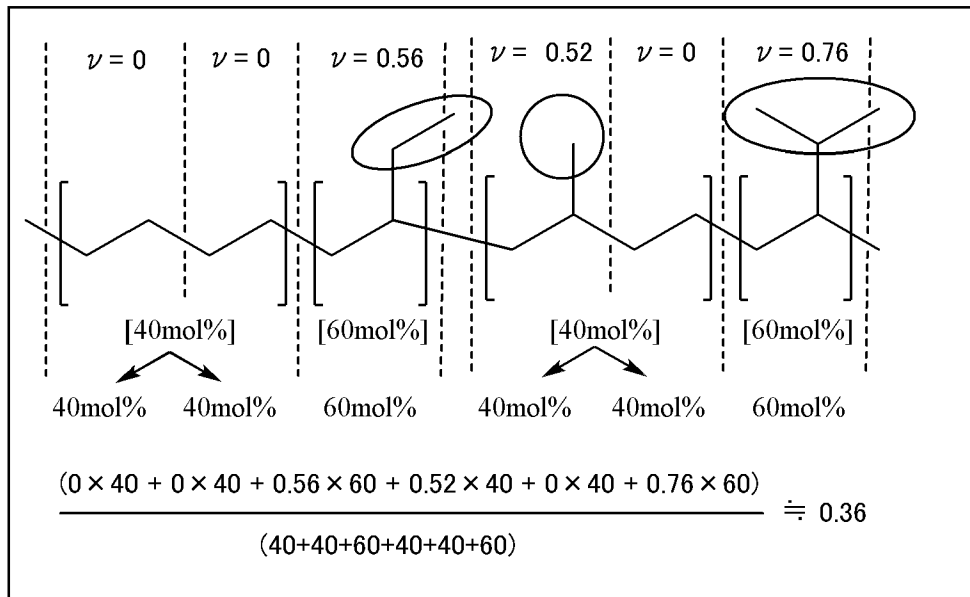
[0029] [化3]



[0030] また、前記共役ジエン化合物がイソプレンとブタジエン（モル比：50／50）の混合物であり、イソプレンにおける1，4－結合単位と3，4－結合単位の含有比率が40／60（モル比）であり、ブタジエンにおける1，4－結合単位と1，2－結合単位の含有比率が40／60（モル比）である場合、平均置換基定数は0.36となるが、以下の様にして求めることがで

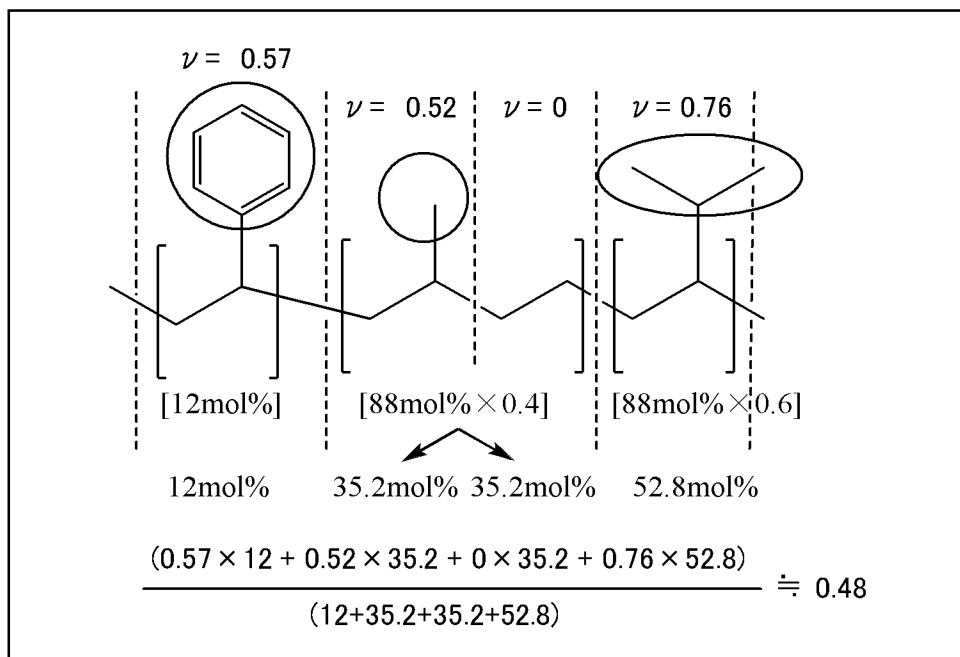
きる。

[0031] [化4]



[0032] また、前記共役ジエン化合物が主にイソプレンであるが、スチレンを 12 モル%含有している場合、イソプレンにおける 1, 4-結合単位と 3, 4-結合単位の含有比率が 40/60 (モル比) である場合、平均置換基定数は 0.48 となるが、以下の様にして求めることができる。

[0033] [化5]



[0034] <条件（４）>

（重合体ブロック（Ｂ）のビニル結合量）

重合体ブロック（Ｂ）を構成する構成単位が、イソプレン単位、ブタジエン単位、イソプレンおよびブタジエンの混合物単位のいずれかである場合、イソプレンおよ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。

ブロック共重合体においては、重合体ブロック（Ｂ）中の３，４－結合単位および１，２－結合単位の含有量（以下、ビニル結合量と称することがある。）の合計が好ましくは２０モル％以上、より好ましくは４０モル％以上、さらに好ましくは５０モル％以上である。また、特に制限されるものではないが、重合体ブロック（Ｂ）中のビニル結合量は、好ましくは９０モル％以下、より好ましくは８５モル％以下である。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測定によって算出した値である。

なお、重合体ブロック（Ｂ）がブタジエンのみからなる場合には、前記の「３，４－結合単位および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。

[0035] また、ブロック共重合体が有する前記重合体ブロック（Ｂ）の合計の重量平均分子量は、制振性および積層体（例えば、合わせガラス）としたときの遮音性などの観点から、水素添加前の状態で、好ましくは１５，０００～８００，０００であり、より好ましくは５０，０００～７００，０００であり、さらに好ましくは７０，０００～６００，０００、特に好ましくは９０，０００～５００，０００、最も好ましくは１３０，０００～４５０，０００である。

[0036] なお、重合体ブロック（Ｂ）は、本発明の目的および効果の妨げにならない限り、共役ジエン化合物およびイソブチレン以外の他の重合性の単量体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（Ｂ）において、共役ジエン化合物およびイソブチレン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、さらに好ましくは35モル%未満、特に好ましくは20モル%未満である。共役ジエン化合物およびイソブチレン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値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。

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、ビニルナフタレンおよびビニルアントラセンなど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など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。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

重合体ブロック(B)が、共役ジエン化合物およびイソブチレン以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位を含有する場合、その具体的な組み合わせとしては、好ましくは、イソプレンとスチレン、ブタジエンとスチレンであり、より好ましくはイソプレンとスチレンである。

重合体ブロック(B)が、共役ジエン化合物およびイソブチレン以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位を含有する場合、そ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が、ランダムが好ましい。

[0037] ブロック共重合体は、上記重合体ブロック(B)を少なくとも1つ有していればよい。ブロック共重合体が重合体ブロック(B)を2つ以上有する場合には、それら重合体ブロック(B)は、同一であっても異なってもよい。

い。

[0038] (重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) の結合様式)

ブロック共重合体は、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) 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、またはこれらの2つ以上が組合わさった結合様式のいずれでもよい。中でも、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) 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) を A で、また重合体ブロック (B) 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 または 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 または B-A-B-A-B で示されるペンタブロック共重合体、(A-B)_nX 型共重合体 (X はカップリング剤残基を表し、n は 3 以上の整数を表す) などを挙げることができる。中でも、直鎖状のトリブロック共重合体、また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、製造の容易性などの観点から好ましく用いられる。

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など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-X-Y (X はカップリング剤残基を表す) と表記されるべき重合体ブロックは、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-X-B-A (X 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。

[0039] 本発明は、上記ブロック共重合体の水素添加物 (水添ブロック共重合体とも称する。) である。

耐熱性、耐候性、制振性および積層体 (例えば、合わせガラス) としたと

きの遮音性の観点から、重合体ブロック（B）が有する炭素－炭素二重結合の80モル%以上が水素添加（以下、水添と略称することがある。）されていることが好ましく、85モル%以上が水添されていることがより好ましく、89モル%以上が水添されていることがさらに好ましく、90モル%以上が水添されていることがよりさらに好ましく、93モル%以上が水添されていることが特に好ましい。なお、該値を水素添加率（水添率）と称することがある。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モル%であってもよい。

なお、上記の水素添加率は、重合体ブロック（B）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 $^1\text{H-NMR}$ 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。

[0040] （水添ブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ））

水添ブロック共重合体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15,000～800,000、より好ましくは50,000～700,000、さらに好ましくは70,000～600,000、特に好ましくは90,000～500,000、最も好ましくは130,000～450,000である。ブロック共重合体の重量平均分子量が15,000以上であれば、耐熱性が高くなり、800,000以下であれば、成形性が良好となる。

[0041] 本発明の水添ブロック共重合体は、本発明の目的および効果を損なわない限り、分子鎖中および／または分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基などの官能基を、1種または2種以上を有していてもよく、また官能基を有さないものであってもよい。

[0042] （ $\tan \delta$ のピークトップ強度及び $\tan \delta$ のピークトップ温度）

本発明の水添ブロック共重合体は、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て試験片とし、該試験片を用いて、JIS K7244

−10（2005年）に準拠して、歪み量0.1%、周波数1Hz、測定温度−70〜200℃、昇温速度3℃/分の条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップ強度が0.5以上となり得る。より高いものでは、1.0以上、さらには1.5以上、またさらには2.0以上となるものもある。 $\tan \delta$ のピークトップ強度が高いことにより、本発明の水添ブロック共重合体は制振性及び遮音性に優れる。

なお、 $\tan \delta$ 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。 $\tan \delta$ のピークトップ強度の測定方法は、より詳細には実施例に記載の通りである。

[0043] また、本発明の水添ブロック共重合体を後述する合わせガラス用中間膜に用いる場合、上記条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップ温度（ $\tan \delta$ のピークが最大となるときの温度）が、好ましくは−40〜35℃、より好ましくは−25〜15℃、さらに好ましくは−15〜5℃である。また、本発明の水添ブロック共重合体を後述する遮音材または制振材用途、特に自動車の遮音材または制振材用途に用いる場合、上記 $\tan \delta$ のピークトップ温度は、好ましくは−10〜50℃、より好ましくは0〜40℃、さらに好ましくは10〜35℃である。

[0044] また、水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ ピークトップ温度+30℃における貯蔵弾性率（ G' ）の値が低いほどガラス転移の際のエネルギー吸収が大きくなるため、制振性が高くなり、積層体（例えば、合わせガラス）に用いた場合に遮音性が高くなる。 $\tan \delta$ ピークトップ温度+30℃における貯蔵弾性率（ G' ）は、好ましくは0.01〜3MPa、より好ましくは0.03〜1MPa、さらに好ましくは0.05〜0.7MPa、特に好ましくは0.1〜0.5MPaである。

[0045] また、水添ブロック共重合体の貯蔵弾性率（ G' ）を温度で微分した値の最小値を「 $d(G')/dT_{emp.}$ 」とし、この値が小さいほど水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークトップ強度が高くなり、制振性及び遮音性に優れる。 $d(G')/dT_{emp.}$ は、好ましくは−20MPa/℃以

下、より好ましくは $-30\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $-40\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ 以下、特に好ましくは $-43\text{ MPa}/^{\circ}\text{C}$ 以下である。

[0046] (モルフォロジー)

本発明の水添ブロック共重合体は、温度 230°C 、圧力 10 MPa で3分間加圧の条件で成形して得られる厚さ 1 mm のフィルムのモルフォロジーが、図1に示されるスフィア（球状）または図2に示されるシリンダー（柱状）のミクロ相分離構造を有する。スフィアのミクロ相分離構造を有する場合、重合体ブロック（A）が球状となって、重合体ブロック（B）中に存在しており、一方、シリンダー（柱状）のミクロ相分離構造を有する場合は、重合体ブロック（A）が柱状になって重合体ブロック（B）中に存在している。前述のとおり、前記重合体ブロック（A）の含有量が少ないほど、スフィアのミクロ相分離構造を有する傾向にある。

上記のようにして成形して得られるフィルムのモルフォロジーがスフィア（球状）またはシリンダー（柱状）のミクロ相分離構造を有することによって、制振性および積層体（例えば、合わせガラス）としたときの遮音性が一層高くなる。同様の観点から、該フィルムのモルフォロジーがスフィア（球状）のミクロ相分離構造を有することがより好ましい。

なお、図3に示す様に、該フィルムが、重合体ブロック（A）の層と重合体ブロック（B）の層とが交互に重なったラメラ構造のミクロ相分離構造を有する場合、成形性、制振性および積層体（例えば、合わせガラス）としたときの遮音性に乏しい。

[0047] (MD方向の収縮率)

本発明の水添ブロック共重合体は、下記の通りに定義されるMD方向（Machine Direction：流れ方向）の収縮率について、 20% 以下を達成することが可能であり、 15% 以下を達成することも可能である。該収縮率が 15% 以下であると、低シュリンク性に優れていると言える。

MD方向の収縮率： 230°C 、無延伸という条件で押出成形して得られるリボンシート（ $\text{MD}/\text{TD}=4.0\text{ cm}/3.5\text{ cm}$ 、厚さ 1 mm ）を 23

0℃で1週間タルク上に静置した後のMD方向の長さをy、初期のMD方向の長さ(4.0cm)をxとしたとき、MD方向の収縮率= $\{(x-y)/x\} \times 100$ (%)とする。

該収縮率は、10%以下とすることもでき、6%以下となるものもあり、3%以下となるものもある。なお、TDは垂直方向(Transverse Direction)を意味する。

[0048] (水添ブロック共重合体の製造方法)

本発明の水添ブロック共重合体は、溶液重合法、乳化重合法または固相重合法などにより製造することができる。中でも溶液重合法が好ましく、例えば、アニオン重合、カチオン重合などのイオン重合法、ラジカル重合法などの公知の方法を適用できる。中でも、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、およ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と、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種を逐次添加して、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、次いでブロック共重合体を水素添加することにより、水添ブロック共重合体を得ることができる。

[0049] 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、ペンチルリチウムなどが挙げられる。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などが挙げられる。

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、安息香酸フェニルなどが挙げられる。

これらの重合開始剤およびカップリング剤の使用量は、目的とする水添ブロック共重合体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、ジリチウム化合物などの開始剤は、重合に用いる芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレンなどの単量体の合計100質量部あたり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質量部あたり0.001～0.8質量部の割合で用いられるのが好ましい。

[0050] 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*-ペンタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などが挙げられる。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。

[0051] また、ブロック共重合体の重合体ブロック（B）が共役ジエンに由来する構造単位である場合には、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（B）の3，4-結合および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などのエーテル類、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など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-メチルモルホリンなどのアミン類などが挙げられる。これらのルイス塩基は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

ルイス塩基の添加量は、前記重合体ブロック（B）が共役ジエン化合物、特にイソプレンおよび／また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（B）を構成するイソプレン単位および／また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またはジリチウム化合物に含有されるリ

チウム 1 グラム原子あたり、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。

[0052] 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、水などの活性水素化合物を添加して重合反応を停止させる。その後、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）を行う。水素添加反応は、水素圧力を 0.1 ~ 20 MPa、好ましくは 0.5 ~ 15 MPa、より好ましくは 0.5 ~ 5 MPa、反応温度を 20 ~ 250℃、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、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などの金属をカーボン、アルミナ、珪藻土などの単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などとの組み合わせからなるチーグラ系触媒；メタロセン系触媒などが挙げられる。

[0053] このようにして得られた水添ブロック共重合体は、重合反応液をメタノールなどに注ぐことにより凝固させた後、加熱または減圧乾燥させるか、重合反応液をスチームと共に熱水中に注ぎ、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、加熱または減圧乾燥することにより取得することができる。

[0054] [用途]

本発明の水添ブロック共重合体は、制振性および積層体（例えば合わせガラス）としたときの遮音性に優れる。そのため、本発明は、本発明の水添ブロック共重合体を含有してなる合わせガラス用中間膜も提供する。また、他にも、本発明の水添ブロック共重合体を含有してなる、ダムラバー、靴底材料および床材なども提供する。さらに、遮音材、制振材としても有用である。ウェザーストリップ、フロアマットなどに用いてもよい。

特に、合わせガラス用中間膜として用いるときには、該中間膜が低シュリンク性に優れるため、該中間膜とガラスとの間に接着層を設けることが可能

である。

[0055] 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では、シール材、接着剤、粘着剤、パッキン、Oリング、ベルト、防音材などに利用可能である。

[0056] [積層体]

本発明は、本発明の水添ブロック共重合体を含む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。本発明の積層体は、制振性および遮音性に優れている。

X層およびY層の1層ずつから構成される積層体であってもよいし、1層のX層と2層以上のY層から構成される積層体であってもよいし、2層以上のX層と1層のY層から構成される積層体であってもよいし、2層以上のX層と2層以上のY層から構成される積層体であってもよい。

本発明の積層体の構成としては、X層を「X」、Y層を「Y」で表すと、特に制限されるわけではないが、Y/X/Y、Y/X、Y/X/Y/X/Yなどが挙げられる。

複数のY層は同一材料であってもよいし、異なる材料であってもよい。そこで、異なる材料である場合に、異なる材料からなるY層を、「Y1」、「Y2」、「Y3」・・・の順で表すと、本発明の積層体の構成としては、特に制限されるわけではないが、Y1/X/Y1、Y2/Y1/X/Y1/Y2、Y1/X/Y2、X/Y1/Y2、Y1/X/Y2/Y3、Y1/X/Y2/X/Y3などが挙げられる。中でも、Y1/X/Y1、Y2/Y1/X/Y1/Y2、Y1/X/Y2の構成の積層体が好ましく、Y1/X/Y

1、Y₂/Y₁/X/Y₁/Y₂の構成の積層体がより好ましい。

[0057] 中でも、X層と、複数のY層とを有し、少なくとも2つのY層の間にX層が積層されてなる積層体であって、下記式(1)を満たす積層体が好ましい。以下、式(1)の中央の値、つまり「 $\tan \delta$ のピークトップ周波数 $\times (B/m)^{0.5}$ 」を、I値と称することがある。

本発明者らが、各種検討から、B、mおよび $\tan \delta$ のピークトップ周波数が遮音性と相関することを見出し、その関係を表したものが式(1)である。式(1)を満たす積層体は、水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークトップ周波数と、積層体のコインシデンス限界周波数とが近い値となるため、コインシデンス効果に起因するSTLの低下による遮音性の低下を効果的に抑制できる点で好ましい。

[0058] [数2]

$$200 \leq \tan \delta \text{ のピークトップ周波数} \times \sqrt{B/m} \leq 2,000,000 \quad (1)$$

[0059] (式(1)中、Bは、積層体の単位幅あたりの曲げ剛性(Pa・m³)を表す。mは、積層体の面密度(kg/m²)を表す。 $\tan \delta$ のピークトップ周波数(Hz)は、下記方法に従って求められる水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークが最大となるときの周波数を表す。)

[0060] ($\tan \delta$ のピークトップ周波数の測定方法)

JIS K 7244-10(2005年)に準拠して、水添ブロック共重合体を温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧して作製される試験片の厚み1.0mm、歪み量0.1%、周波数1~100Hz、測定温度20℃、10℃、0℃、-10℃、-30℃の条件で測定した実測値に基づき、WLF法(Williams-Landel-Ferry法)を用いて算出されるマスターカーブを作製し、水添ブロック共重合体のピークトップ周波数を算出する。

[0061] 前記式(1)中、Bが表す単位幅あたりの曲げ剛性の測定方法およびmが表す面密度の求め方としては、以下の方法を採用できる。

[0062] (単位幅あたりの曲げ剛性(B)の測定方法)

機械インピーダンス装置（株式会社小野測器製、マスカンセルアンプ：masscancelamplifier MA-5500、チャンネルデータステーション：DS-2100）における加振器（power amplifier / model 371-A）のインピーダンスヘッドに内蔵された加振力検出器の先端部に、積層体の中央部を固定する。周波数0～8,000 Hzの範囲で積層体の中央部に振動を与え、この点の加振力と加速度波形を検出することで、中央加振法による積層体のダンピング試験を行う。得られる加振力と、加速度信号を積分して得られる速度信号を基に、加振点（振動を加えた前記積層体の中央部）の機械インピーダンスを求め、横軸を周波数、縦軸を機械インピーダンスとして得られるインピーダンス曲線において、ピークを示す周波数から、積層体の単位幅あたりの曲げ剛性（Pa・m³）を算出する（ISO 16940：2008参照）。

[0063] [数3]

$$B_{eq,i} = m_s \left(f_{res,i} \frac{2\pi L^2}{\lambda_i^2} \right)^2$$

（上記式中、 B_{eq} は単位幅あたりの曲げ剛性、 m_s は面密度、 f_{res} はインピーダンス試験のピーク周波数、 L が測定した合わせガラスの長さ、 λ が定数（＝7.85476）である。）

[0064] （面密度（m）の求め方）

積層体の質量を測定し、表面積で除することにより、積層体の単位面積当たりの質量、つまり面密度を求めることができる。なお、積層体の表面積は、長方形または正方形の積層体とすることによって、縦の長さ×横の長さ、から求めることができる。

[0065] 前記式（1）を満たすことで、遮音性が非常に高くなる。同様の観点から、 I 値の下限値は、好ましくは400、より好ましくは1,000、さらに好ましくは2,000、特に好ましくは4,000である。また、同様の観点から、 I 値の上限値は、好ましくは1,000,000、より好ましくは

400, 000、さらに好ましくは200, 000、特に好ましくは100, 000である。これらの下限値および上限値は、それぞれを独立にまたは任意の組み合わせで式(1)に採用することができる。

[0066] [X層]

X層は、本発明の水添ブロック共重合体を含有してなる層であり、本発明の水添ブロック共重合体のみを含有してなる層であってもよいし、本発明の水添ブロック共重合体以外の成分を含有する組成物からなる層であってもよい。

例えば、X層が合わせガラス用中間膜として用いられる場合においても、X層は、本発明の水添ブロック共重合体を含有してなる層であり、本発明の水添ブロック共重合体のみを含有してなる層であってもよいし、本発明の水添ブロック共重合体以外の成分を含有する組成物からなる層であってもよい。X層が合わせガラス用中間膜として用いられる場合、本発明の水添ブロック共重合体以外の成分としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、遮熱材料、アンチブロッキング剤などが挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0067] 酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤などの他、トリアジン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、マロン酸エステル化合物、シュウ酸アニリド化合物なども使用できる。

光安定剤としては、例えばヒンダードアミン系光安定剤などが挙げられる。

遮熱材料としては、例えば、樹脂またはガラスに熱線遮蔽機能を有する熱線遮蔽粒子、熱線遮蔽機能を有する有機色素化合物を含有させた材料などが挙げられる。熱線遮蔽機能を有する粒子としては、例えば、錫ドープ酸化イ

ンジウム、アンチモンドープ酸化錫、アルミニウムドープ酸化亜鉛、錫ドープ酸化亜鉛、珪素ドープ酸化亜鉛などの酸化物の粒子、 LaB_6 （六ホウ化ランタン）粒子などの熱線遮蔽機能を有する無機材料の粒子などが挙げられる。また、熱線遮蔽機能を有する有機色素化合物としては、例えば、ジイモニウム系色素、アミニウム系色素、フタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、ポリメチン系色素、ベンゼンジチオール型アンモニウム系化合物、チオ尿素誘導体、チオール金属錯体などが挙げられる。

アンチブロッキング剤としては、無機粒子、有機粒子が挙げられる。無機粒子としては、IA族、IIA族、IVA族、VIA族、VIIA族、VIIIA族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩およびそれらの含水化合物、並びにそれらを中心とする複合化合物および天然鉱物粒子が挙げられる。有機粒子としては、フッ素樹脂、メラミン系樹脂、スチレンージビニルベンゼン共重合体、アクリル系レジンシリコンおよびそれらの架橋体が挙げられる。

[0068] また、例えば、X層が遮音材または制振材用途、特に、自動車の遮音材または制振材用途に用いられる場合においても、X層は、本発明の水添ブロック共重合体を含む層であり、本発明の水添ブロック共重合体のみを含む層であってもよいし、本発明の水添ブロック共重合体以外の成分を含む組成物からなる層であってもよい。X層が遮音材または制振材用途、特に、自動車の遮音材または制振材用途に用いられる場合、本発明の水添ブロック共重合体以外の成分としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、遮熱材料、アンチブロッキング剤、顔料、染料、軟化剤、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤などが挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせることができる。

[0069] 酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、遮熱材料、アンチブロッキング剤については、前述の、X層が合わせガラス用中間膜として用いられる場合に

おける説明と同じものが挙げられる。

顔料としては、有機系顔料、無機系顔料が挙げられる。有機系顔料としては、例えば、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料などが挙げられる。無機系顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、カーボンプラック、鉛系顔料、カドミウム系顔料、コバルト系顔料、鉄系顔料、クロム系顔料、群青、紺青などが挙げられる。

染料としては、例えば、アゾ系、アントラキノン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ペリレン系、ジオキサジン系、アンスラキノ系、インドリノン系、イソインドリノン系、キノンイミン系、トリフェニルメタン系、チアゾール系、ニトロ系、ニトロソ系などの染料が挙げられる。

軟化剤としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系などの炭化水素系油；落花生油、ロジンなどの植物油；リン酸エステル；低分子量ポリエチレングリコール；流動パラフィン；低分子量ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合オリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリイソプレンまたはその水素添加物、液状ポリブタジエンまたはその水素添加物、などの炭化水素系合成油などの公知の軟化剤を用いることができる。これらは1種を単独で、または2種以上を併用してもよい。

[0070] 架橋剤としては、例えばラジカル発生剤、硫黄および硫黄化合物などが挙げられる。

ラジカル発生剤としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ t -ブチルペルオキシド、 t -ブチルクミルペルオキシドなどのジアルキルモノペルオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、ビス(t -ブチルジオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(t -ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、 n -ブチル-4,4-ビス(t -ブチルペルオキシ)バレレートなどのジペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、 p -クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド； t -ブチルペ

ルオキシベンゾエートなどのモノアシルアルキルペルオキシド；*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどの過炭酸；ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシドなどの有機過酸化物が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシドが反応性の観点から好ましい。

硫黄化合物としては、例えば、一塩化硫黄、二塩化硫黄などが挙げられる。

架橋剤としては、その他に、アルキルフェノール樹脂、臭素化アルキルフェノール樹脂などのフェノール系樹脂；*p*-キノンジオキシムと二酸化鉛、*p*, *p*'-ジベンゾイルキノンジオキシムと四酸化三鉛の組み合わせなども使用することができる。

[0071] 架橋助剤としては、公知の架橋助剤を使用することができ、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメリット酸トリアリルエステル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリセロールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレートなどの多官能性単量体；塩化第一錫、塩化第二鉄、有機スルホン酸、ポリクロロpren、クロロスルホン化ポリエチレンなどが挙げられる。架橋助剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0072] 架橋促進剤としては、例えば、*N*, *N*-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾール-スルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾールなどのチアゾール類；ジフェニルグア

ニジン、トリフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルアルデヒド－アニリン反応物、ヘキサメチレンテトラミン－アセトアルデヒド反応物などのアルデヒド－アミン系反応物またはアルデヒド－アンモニア系反応物；2－メルカプトイミダゾリンなどのイミダゾリン類；チオカルバニリド、ジエチルウレア、ジブチルチオウレア、トリメチルチオウレア、ジオルソトリルチオウレアなどのチオウレア類；ジベンゾチアジルジスルフィド；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、ペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラムモノスルフィド類またはチウラムポリスルフィド類；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸セレン、ジエチルジチオカルバミン酸テルルなどのチオカルバミン酸塩類；ジブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサントゲン酸塩類；亜鉛華などが挙げられる。架橋促進剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0073] また、本発明の水添ブロック共重合体は、特に用途に制限されずに、本発明の効果が損なわれない範囲において、結晶核剤等の添加剤；水添クマロン・インデン樹脂、水添ロジン系樹脂、水添テルペン樹脂、脂環族系水添石油樹脂等の水添系樹脂；オレフィンおよびジオレフィン重合体からなる脂肪族系樹脂等の粘着付与樹脂；水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリオレフィン系エラストマー、具体的にはエチレン－プロピレン共重合体、エチレン－ブチレン共重合体、プロピレン－ブチレン共重合体、ポリオレフィン系樹脂、オレフィン系重合体、ポリエチレン系樹脂等の他の重合体と混合して用いてもよい。

ここで、前記ポリオレフィン系樹脂を構成するオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1－ブテン、1－ペンテン、1－ヘキセン、1－オクテン、4－メチル－1－ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂を構成するオレフィンは、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよい。特にポリオレフィン系樹脂の1つであるポリブ

ロピレン系樹脂としては、例えば、ホモポリプロピレン、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーブテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーブテンランダム共重合体、プロピレンーペンテンランダム共重合体、プロピレンーヘキセンランダム共重合体、プロピレンーオクテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーペンテンランダム共重合体、プロピレンーエチレンーヘキセンランダム共重合体等が挙げられる。また、これらのポリプロピレン系樹脂に、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸；それら不飽和モノカルボン酸または不飽和ジカルボン酸のエステル、アミドまたはイミド；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物などの変性剤をグラフト共重合した変性ポリプロピレン系樹脂を用いることもできる。

オレフィン系重合体としては、エチレンープロピレンージエン共重合体（EPDM）ゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）およびポリエチレン系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のオレフィン系重合体である。

エチレンープロピレンージエン共重合体ゴムとの原料として使用可能なジエンは、1，4－ヘキサジエン、1，6－オクタジエン、2－メチル－1，5－ヘキサジエン、6－メチル－1，6－ヘプタジエン、7－メチル－1，6－オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジクロロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5－ビニルノルボルネン、5－エチリデンー2－ノルボルネン、5－メチレンー2－ノルボルネン、5－イソプロピリデンー2－ノルボルネン、6－クロロメチル－5－イソプロペニル－2－ノルボルネンなどの環状非共役ジエン；2，3－ジイソプロピリデンー5－ノルボルネン、2－エチリデンー3－イソプロピリデンー5－ノルボルネン、2－プロペニル－2，2－ノルボルナジエン、1，3，7－オクタトリエン、1，4，9－デカトリエンなどのトリエンなどが挙げられる。

。

ポリエチレン系樹脂としては、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などのエチレンの単独重合体；エチレン／ブテンー１共重合体、エチレン／ヘキセン共重合体、エチレン／ヘプテン共重合体、エチレン／オクテン共重合体、エチレン／４－メチルペンテンー１共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／アクリル酸共重合体、エチレン／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／メタクリル酸共重合体、エチレン／メタクリル酸エステル共重合体などのエチレン系共重合体が挙げられる。

[0074] 本発明の水添ブロック共重合体は、特に用途に制限されずに、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の重合体と混合して用いてもよい。

このような重合体としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリアミド６、ポリアミド６・６、ポリアミド６・１０、ポリアミド１１、ポリアミド１２、ポリアミド６・１２、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂；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オキシメチレン系樹脂；スチレン単独重合体、 α －メチルスチレン単独重合体、アクリロニトリル－スチレン樹脂、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン樹脂等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；エチレン－プロピレン共重合体ゴム（ＥＰＭ）；スチレン－ブタジエン共重合体ゴム、スチレン－イソプレン共重合体ゴムまたはその水素添加物またはその変性物；天然ゴム；合成イソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴムおよびその水素添加物または変性物；クロロプレンゴム；アクリルゴム；ブチルゴム；アクリロニトリル－ブタジエンゴム；エピクロロヒドリンゴム；シリコーンゴム；フッ素ゴム；クロロスルホン化ポリエチレン；ウレタンゴム；ポリウレタン系エラストマー；ポリアミド系エラス

トマー；スチレン系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

[0075] さらに、本発明の水添ブロック共重合体は、特に用途に制限されずに、各種添加剤と混合して用いてもよい。かかる添加剤としては、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、雲母等の無機フィラー；木粉、でんぷん等の有機フィラー；有機顔料、無機中空粒子などが挙げられる。

無機中空粒子としては、セラミックス等の無機物から形成される中空粒子であれば特に限定されない。無機中空粒子としては、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン及びフライアッシュバルーンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。無機中空粒子の平均粒径は、例えば30～150 μ mの範囲が好適である。なお、無機中空粒子の平均粒径は、レーザー光散乱法で求められる粒度の積算分布において、50%重量平均粒径（D50値）である。

また、本発明の水添ブロック共重合体は、必要に応じて、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、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、防菌剤と混合して用いてもよい。

[0076] ダムラバー、靴底材料および床材などの場合においても、本発明の水添ブロック共重合体と共に、その他の材料を含有してなる樹脂組成物を用いてもよい。ダムラバー、靴底材料および床材に使用される公知の材料を含有させることができ、特に制限されるものではない。例えば、オレフィン系重合体

、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、発泡剤、発泡助剤、加工助剤、各種樹脂、各種添加剤などを含有してなるものであってもよい。

[0077] 当該樹脂組成物の製造方法に特に制限はなく、公知の方法を採用できる。例えば、本発明の水添ブロック共重合体とその他の材料を、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などの混合機を用いて混合することによって製造するか、またはその混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダーなどにより熔融混練することによって製造することができる。また、発泡させる場合には、例えば、発泡剤をドライブレンドした樹脂組成物を、所望の形状をしたキャビティを備えた金型内に射出発泡成形することにより得られる。

[0078] X層が本発明の水添ブロック共重合体以外の成分を含有する組成物からなる層である場合、該組成物における本発明の水添ブロック共重合体の含有量は、特に制限されるわけではないが、制振性および遮音性の観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上である。

X層の厚みに特に制限はないが、好ましくは10～800 μ m、より好ましくは30～500 μ m、さらに好ましくは50～500 μ m、特に好ましくは70～350 μ mである。特に、X層は50～150 μ mであってもよいし、200～350 μ mであってもよい。

[0079] [Y層]

本発明の積層体において、特に制限されるものではないが、前記Y層が、または複数の前記Y層のうちの少なくとも1つが、ガラス層であることが好ましい。この場合、X層は、合わせガラス用中間膜となる。ガラス層の厚み（ガラス層が複数ある場合は1層分の厚み）は、好ましくは0.5～5mm、より好ましくは0.5～3.0mm、さらに好ましくは1.0～2.5mm、特に好ましくは1.2～1.8mmである。軽量化の観点からガラス層の厚みを5mm以下とすると、従来よりも薄めの設定となるため、本来は遮

音性が低下し易いが、本発明の水添ブロック共重合体を用いた積層体であれば、十分な遮音性が発現する。ガラス層の厚みが0.5 mm以上であれば、十分な遮音性を得ることができる。

ガラス層に用いられるガラスに特に制限はなく、例えば、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、熱線吸収板ガラスなどの無機ガラス、公知の有機ガラスなどが挙げられる。ガラスは、無色、有色、透明、半透明、非透明のいずれであってもよい。

[0080] 本発明の積層体は、複数の前記Y層のうちの少なくとも1つが、本発明の水添ブロック共重合体とは異なる熱可塑性樹脂(i)を含有してなる層(接着補助層またはスキン層)であってもよく、該熱可塑性樹脂(i)は、JIS K 7244-10(2005年)に準じて周波数1 Hzの条件で複素せん断粘度試験を行うことで測定される温度25℃におけるせん断貯蔵弾性率(G')が10 MPa以上であることが好ましく、15 MPa以上であることがより好ましく、20 MPa以上であることがさらに好ましく、20~70 MPaであることが特に好ましく、35~55 MPaであることが最も好ましい。この場合、X層の耐候性および強度を補強したり、前記ガラス層との接着性を調整したりすることができる。

複数の前記Y層のうちの少なくとも1つが、前記熱可塑性樹脂(i)を含有してなる層(接着補助層またはスキン層)である場合、前記X層は、遮音性の観点から、該接着補助層の厚みの10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、60%以上であることがさらに好ましく、上限値に特に制限は無いが、200%以下であることが好ましく、160%以下であることがより好ましく、130%以下であることがさらに好ましい。

熱可塑性樹脂(i)を含有してなる層(接着補助層またはスキン層)は、表面に凹凸形状を有するものであってもよい。

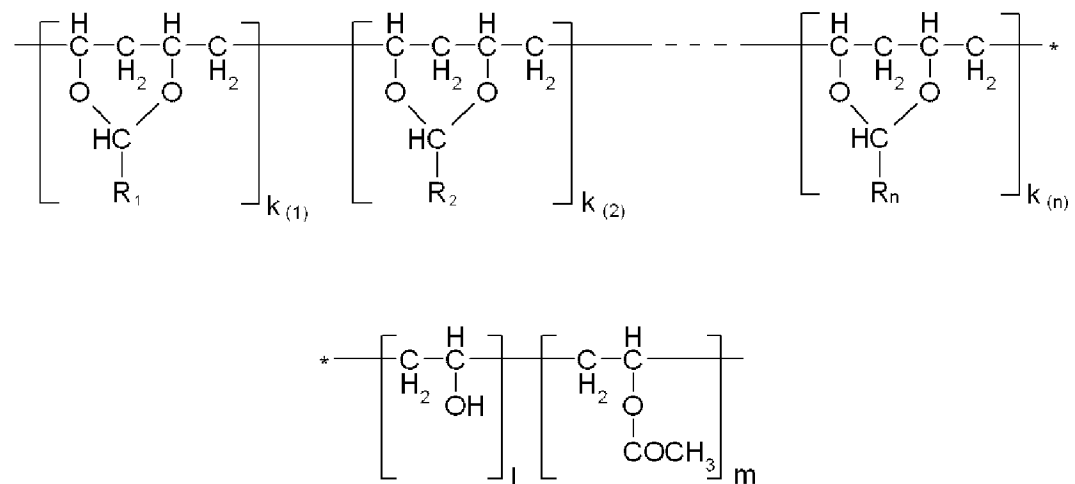
熱可塑性樹脂(i)としては、例えば、ポリビニルアセタール樹脂、アイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂

などが挙げられる。中でも、接着性および透明性の観点から、ポリビニルアセタール樹脂、アイオノマーが好ましい。

[0081] (ポリビニルアセタール樹脂)

ポリビニルアセタール樹脂は、下記式で表される繰り返し単位を有する樹脂である。

[化6]



[0082] 上記式中、 n は、アセタール化反応に用いたアルデヒドの種類の数を表す。 R_1 、 R_2 、 $\cdots$ 、 R_n は、アセタール化反応に用いたアルデヒドのアルキル残基または水素原子を表し、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ は、それぞれ〔 〕で表す構成単位の割合（モル比）を表す。また、 l は、ビニルアルコール単位の割合（モル比）、 m は、ビニルアセテート単位の割合（モル比）を表す。

ただし、 $k_{(1)} + k_{(2)} + \cdots + k_{(n)} + l + m = 1$ であり、 $k_{(1)}$ 、 $k_{(2)}$ 、 $\cdots$ 、 $k_{(n)}$ 、 l および m は、いずれかがゼロであってもよい。

各繰り返し単位は、特に上記配列順序によって制限されず、ランダムに配列されていてもよいし、ブロック状に配列されていてもよいし、テーパー状に配列されていてもよい。

[0083] ポリビニルアセタール樹脂の製造方法に特に制限はなく、公知の方法、例えば、国際公開第2012/026501号に記載されている方法を採用できる。

ポリビニルアセタール樹脂としては、国際公開第2012/026501号に記載されているポリビニルアセタール樹脂を用いることができ、中でも、ポリビニルブチラール（PVB）が好ましい。

[0084] （アイオノマー）

アイオノマーとしては、特に制限されないが、エチレン由来の構成単位、および α 、 β -不飽和カルボン酸に由来の構成単位を有し、 α 、 β -不飽和カルボン酸の少なくとも一部が金属イオンによって中和された樹脂が挙げられる。金属イオンとしては、例えばナトリウムイオンが挙げられる。ベースポリマーとなるエチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体において、 α 、 β -不飽和カルボン酸の構成単位の含有割合は、特に制限されるものではないが、2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い。また、 α 、 β -不飽和カルボン酸の構成単位の含有割合は、特に制限されるものではないが、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

アイオノマーを構成する α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸などが挙げられる。中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

本発明においては、入手容易性の観点から、エチレン-アクリル酸共重合体のアイオノマー、エチレン-メタクリル酸共重合体のアイオノマーが好ましく、エチレン-アクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマー、エチレン-メタクリル酸共重合体のナトリウムアイオノマーがより好ましい。

[0085] Y層は、前記熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層である場合、前記熱可塑性樹脂（i）のみを含有してなる層であってもよいし、前記熱可塑性樹脂（i）以外の成分を含有する組成物からなる層であってもよい。

熱可塑性樹脂（i）以外の成分としては、例えば、接着剤調整剤、可塑性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、遮熱材料などが挙げられるが、特にこれらに制限されるものではない。

これらは、1種単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0086] 接着力調整剤としては、国際公開第03/033583号に開示されているものを使用することもできる。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などが挙げられ、より具体的には、カリウム、ナトリウム、マグネシウム等の塩が挙げられる。上記塩としては、例えば、オクタン酸、ヘキサン酸、酪酸、酢酸、ギ酸などのカルボン酸などの有機酸；塩酸、硝酸などの無機酸の塩などが挙げられる。

可塑剤としては、特に制限はないが、例えば、一価カルボン酸エステル系、多価カルボン酸エステル系などのカルボン酸エステル系可塑剤；リン酸エステル系可塑剤；有機亜リン酸エステル系可塑剤；カルボン酸ポリエステル系、炭酸ポリエステル系、また、ポリアルキレングリコール系などの高分子可塑剤；ひまし油などのヒドロキシカルボン酸と多価アルコールのエステル化合物；ヒドロキシカルボン酸と一価アルコールのエステル化合物などのヒドロキシカルボン酸エステル系可塑剤も使用することができる。

酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料および遮熱材料については、前述したX層におけるそれらの説明と同様に説明される。

[0087] Y層が、前記熱可塑性樹脂(i)を含有する組成物からなる層である場合、該組成物における前記熱可塑性樹脂(i)の含有量は、特に制限されるわけではないが、接着性などの観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上、特に好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上である。

[0088] 本発明の積層体のより具体的な好ましい態様としては、ガラス層／熱可塑性樹脂(i)を含有してなる層／X層／熱可塑性樹脂(i)を含有してなる層／ガラス層の順に積層された積層体[Y2／Y1／X／Y1／Y2]が挙げられ、剛性の観点から、より好ましい態様としては、ガラス層／アイオノマーを含有してなる層／X層／アイオノマーを含有してなる層／ガラス層の

順に積層された積層体が挙げられる。ガラスとの接着の制御の観点からは、より好ましい様態として、ガラス層／PVBを含有してなる層／X層／PVBを含有してなる層／ガラス層の順に積層された積層体が挙げられる。

[0089] 本発明の積層体の製造方法に特に制限はなく、例えば、真空ラミネータを用いる方法、真空バッグを用いる方法、真空リングを用いる方法、ニップロールを用いる方法などが挙げられる。例えば、熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／X層／熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層の3層構成の積層体[Y1/X/Y1]の製造には、ニップロールが好ましく用いられる。また、例えば、ガラス層／熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／X層／熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／ガラス層の順に積層された5層構成の積層体[Y2/Y1/X/Y1/Y2]のY2層を積層する場合には、真空ラミネータを採用することが好ましい。

ニップロールする際の条件に特に制限はなく、押出機を用いて180～230℃程度で共押出して得られる成形物を、金属鏡面ロールなどのロール2つによって挟み込み、所定の引き取り速度にて引き取ることができる。また、真空ラミネータを用いる場合、熱板温度は好ましくは140～190℃で、真空引き時間は好ましくは6～20分、プレス圧力は好ましくは35～65MPa、プレス時間は好ましくは10～30分である。

[0090] さらに、本発明の一態様である合わせガラスについて具体的に説明すると、その製造方法に特に制限はなく、従来から公知の方法で製造することが可能である。例えば、真空ラミネータを用いる方法、真空バッグを用いる方法、真空リングを用いる方法、ニップロールを用いる方法などが挙げられる。また、仮圧着した後に、オートクレーブに投入して本圧着する方法も採用できる。

真空ラミネータ装置を用いる場合、例えば、 $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-2}$ MPaの減圧下、100～200℃、特に130～170℃でラミネートできる。真空バッグまたは真空リングを用いる方法は、例えば、欧州特許第1235683号明細書に記載されており、例えば約 2×10^{-2} MPaの圧力下、

130～145℃でラミネートできる。

ニップロールを用いる場合、例えば、アイオノマーおよびポリビニルアセタール樹脂などの接着補助層の材料の流動開始温度以下の温度で1回目の仮圧着をした後、さらに流動開始温度に近い条件で仮圧着する方法が挙げられる。

また、オートクレーブによる本圧着は、モジュールの厚さおよび構成にもよるが、例えば、約1～15 MPaの圧力下、130～155℃で約0.5～2時間実施することが好ましい。

[0091] また、本発明の合わせガラス用中間膜を合わせガラス内部に有するように、X層の両面にY層を塗布したガラスを合わせて積層し、合わせガラスとしてもよい。

[0092] 本発明の遮音性に優れる積層体の好ましい用途の1つとして、前述したように、合わせガラスが挙げられる。該合わせガラスは、特に制限されるわけではないが、例えば、自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンルーフ、自動車用リアガラス、ヘッドアップディスプレイ用ガラスなどに有効に利用される。

実施例

[0093] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0094] [実施例で使用した各成分]

以下に、実施例および比較例で用いた各成分の製造方法を示す。

[0095] [製造例1] 水添ブロック共重合体の製造

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20g（sec-ブチルリチウムの実質的な添加量：2.1g）を仕込み、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン260gを仕込んだ。

耐圧容器内を50℃に昇温した後、スチレン（1）0.16kgを加えて

1時間重合させ、引き続いてイソプレン7.8kg加えて2時間重合させ、さらにスチレン(2)0.16kg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およ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。該反応液を放冷および放圧させた後、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、TPE-1と称することがある）を得た。

各原料およびその使用量について表2-1にまとめる。

[0096] [製造例2～11および13～16、比較製造例1～5] 水添ブロック共重合体の製造

各成分およびそれらの使用量を表2-1または表2-2に記載のとおりに変更したこと以外は製造例1と同様にして、水添ブロック共重合体(TPE-2)～(TPE-11)、(TPE-13)～(TPE-16)および(TPE-1')～(TPE-5')を製造した。

[0097] [製造例12] スチレンーイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体の製造

攪拌機付き反応器中に、モレキュラーシーブス4Aで脱水精製した塩化メチレン800mLおよび同様にして脱水精製したメチルシクロヘキサン1,200mLを仕込み、1,4-ビス(1-クロロ-1-メチルエチル)ベンゼン1.3g(5.4mmol)、2,6-ジメチルピリジン2.4g(23mmol)、ピリジン0.84g(10.6mmol)およびイソブチレン210gをそれぞれ加え、さらに-78℃で四塩化チタン7.7g(41mmol)を加えることによって重合を開始させた。-78℃で攪拌下に3時間重合後、2,6-ジメチルピリジン0.6g(5.9mmol)およびスチレン60gを添加することによって、攪拌下に同温度でさらに4時間重

合させた。

得られた反応混合液に、メタノール 200 mL を加えることによって重合反応を停止させた。得られた混合液を水洗し、次いで大量のメタノール中に再沈させることによって、スチレンーイソブチレンースチレントリブロック共重合体 (TPE-12) を得た。

[0098] [表2]

表2-1: 水添ブロック共重合体の製造

		製造例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
水添ブロック共重合体		TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-4	TPE-5	TPE-6	TPE-7	TPE-8	TPE-9
使用量 (kg)	シクロヘキサン	50	50	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)	0.020	0.020	0.020	0.028	0.054	0.076	0.111	0.082	0.130
	(A) スチレン(1)	0.16	0.16	0.16	0.38	0.75	0.50	1.00	0.50	1.70
	スチレン(2)	0.16	0.16	0.16	0.38	0.75	1.50	1.00	1.50	1.70
	イソブレン	7.80	8.40	7.80	8.75	11.00	8.20		8.20	13.31
	(B) ブタジエン						6.50	14.60	6.50	
	スチレン(3)		1.40							
	ルイス塩基 テトラヒドロフラン	0.26	0.26	0.17	0.27	0.28	0.31		0.11	0.29
	N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン							0.030		

重合体ブロック(B)の成分は、混合物として用いた。

表2-2: 水添ブロック共重合体の製造

		製造例						比較製造例				
		10	11	13	14	15	16	1	2	3	4	5
水添ブロック共重合体		TPE-10	TPE-11	TPE-13	TPE-14	TPE-15	TPE-16	TPE-1'	TPE-2'	TPE-3'	TPE-4'	TPE-5'
使用量 (kg)	シクロヘキサン	50	50	50	50	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)	0.125	0.101	0.080	0.075	0.020	0.020	0.186	0.217	0.075	0.020	0.020
	(A) スチレン(1)	1.70	1.70	0.67	1.00	0.32	0.16	2.50	2.50	1.00	0.02	1.34
	スチレン(2)	1.70	1.70	0.33	1.00		0.16	2.50	2.50	1.00	0.02	1.34
	イソブレン	11.00	13.30			7.80	5.85	6.49			8.10	5.44
	(B) ブタジエン			15.00	3.24			5.16	11.70	1.16		
	スチレン(3)	2.30		0.67	7.24		1.95			9.34		
	ルイス塩基 テトラヒドロフラン	0.29			0.11	0.26	0.26		0.11	0.11	0.26	0.27
	N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン		0.065	0.020								

重合体ブロック(B)の成分は、混合物として用いた。

[0099] (実施例 1 ~ 16 および比較例 1 ~ 5)

各製造例および比較製造例で得られた水添ブロック共重合体について、後述の測定方法に従って各物性評価を行った。その結果を表 3 および表 4 に示す。

但し、比較例 4 においては、成形性が低く、各物性評価用試験シートを作

成できなかったため、各物性評価ができなかった。

[0100] また、以下の方法に従って、Y1層をアイオノマーとした積層体（合わせガラス用中間膜）[Y1層/X層/Y1層]を製造し、さらに、Y2層にガラスを用いた積層体（合わせガラス）[Y2層/Y1層/X層/Y1層/Y2層]を製造し、下記方法に従って物性評価を行った。その結果についても表3および表4に併せて示す。

[0101] （1．合わせガラス用中間膜の作製）

X層用の水添ブロック共重合体を、スクリーンの直径50mmのベント式単軸押出機を用いて、温度210℃、吐出量4kg/時の条件で、205℃のTダイ（マルチマニホールタイプ：幅500mm）に導入し、Y1層用のアイオノマー（デュポン社製、SentryGlas（登録商標）Interlayer）を、スクリーンの直径65mmのベント式単軸押出機を用いて、温度205℃、吐出量24kg/時の条件で、該Tダイに導入した。

該Tダイから共押出された成形物を、一方を50℃、他方を60℃とした2つの金属鏡面ロールによってニップし、引き取り速度1.2m/minで、Y1層/X層/Y1層（330μm/100μm/330μm）という3層構成となる合わせガラス用中間膜（760μm）[積層体1]を成形した。

また、同様に、Y1層/X層/Y1層（253μm/253μm/253μm）という3層構成となる合わせガラス用中間膜（760μm）[積層体2]を成形した。

[0102] （2．合わせガラスの作製）

Y2層として、市販のクリアガラス[FL2（4方糸面加工）、縦300mm×横25mm×厚さ2.0mm、三芝硝材株式会社製]2枚に、前記合わせガラス用中間膜[積層体1]を挟み、真空ラミネータ（日清紡メカトロニクス株式会社製「1522N」）を用いて、熱板温度165℃、真空引き時間12分、プレス圧力50kPa、プレス時間17分の条件で処理することにより、Y2層/Y1層/X層/Y1層/Y2層の5層構成となる合わせ

ガラス〔積層体3〕を作製した。

また、前記積層体1の代わりに積層体2を用いたこと以外は同様にして操作を行い、Y2層/Y1層/X層/Y1層/Y2層の5層構成となる合わせガラス〔積層体4〕を作製した。

[0103] <水添ブロック共重合体の物性>

(1) 重合体ブロック(A)の含有量

水添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: 50°C 〕を行い、スチレンに由来するピーク強度から重合体ブロック(A)の含有量を算出した。

[0104] (2) モルフォロジー

水添ブロック共重合体を、温度 230°C 、圧力 10MPa で3分間加圧することで、厚さ 1mm のフィルムを作製した。該フィルムを所望の大きさにカットして試験片としたうえで、面出し温度 -110°C においてダイヤモンドカッターを用いて面出しを行った。走査型プローブ顕微鏡(SPM)(エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製)を使用して、測定温度 25°C で試験片の断面($1\mu\text{m}$ 角)を観察し、モルフォロジーを評価した。なお、スフィア(図1)、シリンダー(図2)、ラメラ(図3)のいずれかのミクロ相分離構造を有する場合には、その旨を表3および表4に示した。

[0105] (3) 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、水添ブロック共重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)を求めた。

(GPC測定装置および測定条件)

- ・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」および「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 : 1.0 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

[0106] (4) 水添ブロック共重合体の水素添加率

$^1\text{H-NMR}$ 測定によって求めた。

- ・装置 : 核磁気共鳴装置「ADVANCE 400 Nano bay」(Bruker社製)
- ・溶媒 : 重水素化クロロホルム

[0107] (5) 平均メチレン連鎖長

前記説明に基づいて、モノマー種、並びに1, 2-結合および3, 4-結合の含有量の合計値(ビニル結合量)から、平均メチレン連鎖長を算出した。

[0108] (6) 側鎖の平均置換基定数

前記説明に基づいて、モノマー種、並びに1, 2-結合および3, 4-結合の含有量の合計値(ビニル結合量)から、側鎖の平均置換基定数を算出した。

[0109] (7) 重合体ブロック(B)のビニル結合量

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 : 50°C]を行った。イソプレンおよび/またはブタジエン由来の構造単位の全ピーク面積と、イソプレン構造単位における3, 4-結合単位および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、または、イソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位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。

[0110] (8-1) $\tan \delta$ のピークトップ温度、ピークトップ強度および $\tan \delta$

ピークトップ温度+30℃における貯蔵弾性率 (G')

以下の測定のため、水添ブロック共重合体を、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た。該単層シートを円板形状に切り出し、これを試験シートとした。

測定には、JIS K7244-10 (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・ジャパン社製)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℃/分の定速で昇温した。せん断損失弾性率およびせん断貯蔵弾性率の測定値に変化がなくなるまで、上記試験シートと円板の温度を保持し、水添ブロック共重合体の貯蔵弾性率 (G')、 $\tan \delta$ のピーク強度の最大値(ピークトップ強度)および該最大値が得られた温度(ピークトップ温度)を求めた。また、 $\tan \delta$ ピークトップ温度+30℃における貯蔵弾性率 (G')を求めた。

[0111] (8-2) $d(G')/dT_{emp.}$ の最小値

上記(8-1)にて測定した貯蔵弾性率 (G')を用い、ある温度(T)における貯蔵弾性率 $G'(T)$ 及び温度を微小量 (dT) 上げた点における貯蔵弾性率 $G'(T+dT)$ とし、これらの値から、 $d(G')/dT_{emp.} = (G'(T+dT) - G'(T))/dT$ を計算し、 $T = -70^\circ\text{C}$ から200℃までの $d(G')/dT_{emp.}$ の最小値を求めた。

[0112] (9) MD方向の収縮率

各製造例で得た水添ブロック共重合体を230℃、無延伸という条件で押出成形して得られるリボンシート(MD/TD=4.0cm/3.5cm、厚さ1mm)を230℃で1週間タルク上に静置した後のMD方向の長さをy、初期のMD方向の長さ(4.0cm)をxとし、MD方向の収縮率 = $\{(x-y)/x\} \times 100$ (%) の式から求めた。

[0113] (10) Y層のせん断貯蔵弾性率 (G')

アイオノマーを、温度 230°C 、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た。該単層シートを円板形状に切り出し、これを試験シートとした。

JIS K7244-10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・ジャパン社製）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、 -40°C から 100°C まで $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の定速で昇温した。せん断損失弾性率およびせん断貯蔵弾性率の測定値に変化がなくなるまで、上記試験シートと円板の温度を保持し、Y層のせん断貯蔵弾性率を測定した。

[0114] <I 値の求め方>

[1] 下記測定方法に従って、水添ブロック共重合体の $\tan\delta$ のピークトップ周波数、並びに、積層体の単位幅あたりの曲げ剛性および面密度を測定し、それらからI値を算出した。

[1-1] 水添ブロック共重合体の $\tan\delta$ のピークトップ周波数

JIS K7244-10 (2005年) に準拠して、前記「(8) $\tan\delta$ のピークトップ温度およびピークトップ強度」の測定と同様にして作製した試験片 (厚み 1.0mm) を用いて、歪み量 0.1% 、周波数 $1\sim1000\text{Hz}$ 、測定温度 20°C 、 10°C 、 0°C 、 -10°C 、 -30°C で測定した実測値に基づき、WLF法を用いて算出されるマスターカーブを作製し、水添ブロック共重合体のピークトップ周波数を算出した。

さらに、上記方法において、測定温度を 20°C とし、周波数を $1\sim1,000,000\text{Hz}$ としたこと以外は同様にして測定を行い、周波数と $\tan\delta$ との関係を示すグラフを作成した。作成したグラフを図4～23に (b) として示す。

[1-2] 積層体 (合わせガラス) の単位幅あたりの曲げ剛性 ($B:\text{Pa}\cdot$

m^3)

機械インピーダンス装置（株式会社小野測器製、マスキャンセルアンプ：
masscancelamplifier MA-5500、チャンネルデ
ータステーション：DS-2100）における加振器（powerampli
fier/model371-A）のインピーダンスヘッドに内蔵された
加振力検出器の先端部に、各例で得た積層体（合わせガラス）3または4の
中央部を固定した。周波数0～8,000Hzの範囲で前記積層体の中央部
に振動を与え、この点の加振力と加速度波形を検出することで、中央加振法
による積層体（合わせガラス）3または4のダンピング試験を行った。

得られた加振力と、加速度信号を積分して得られた速度信号を基に、加振
点（振動を加えた前記積層体の中央部）の機械インピーダンスを求め、横軸
を周波数、縦軸を機械インピーダンスとして得られるインピーダンス曲線に
おいて、ピークを示す周波数から、積層体（合わせガラス）3または4の単
位幅あたりの曲げ剛性（ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ ）を算出した。

[1-3] 積層体（合わせガラス）の面密度（ $\text{m} : \text{kg} / \text{m}^2$ ）

各例で得た積層体（合わせガラス）3または4の質量を測定し、表面積（
縦 $300 \times 10^{-3} \text{m}$ 、横 $25 \times 10^{-3} \text{m}$ ）で除することにより、積層体（合
わせガラス）3または4の単位面積当たりの質量、つまり面密度を求めた。

[0115] [2] 積層体（合わせガラス）の音響透過損失（STL）

機械インピーダンス装置（株式会社小野測器製；マスキャンセルアンプ：
masscancelamplifier MA-5500；チャンネルデー
ータステーション：DS-2100）における加振器（powerampli
fier/model371-A）のインピーダンスヘッドに内蔵された加
振力検出器の先端部に、各例で得られた積層体（合わせガラス）3または4
の中央部を固定した。周波数0～8,000Hzの範囲で前記積層体の中央
部に振動を与え、この点の加振力と加速度波形を検出することで、中央加振
法による積層体（合わせガラス）3または4のダンピング試験を行った。

得られた加振力と、加速度信号を積分して得られた速度信号を基に、加振

点（振動を加えた前記積層体の中央部）の機械インピーダンスを求め、横軸を周波数、縦軸を機械インピーダンスとして得られるインピーダンス曲線において、ピークを示す周波数と半値半幅から、上記積層体（合わせガラス）3または4の損失係数を求めた。

さらに、3次共振周波数における損失係数および単位幅あたりの曲げ剛性を用い、ISO 16940（2008）に準じて、20℃における周波数と音響透過損失（STL）との関係を示すグラフを作成した。作成したグラフを図4～23に（a）として示す。図中の「330 μm / 100 μm / 330 μm 」は積層体3のグラフのことであり、「253 μm / 253 μm / 253 μm 」は積層体4のグラフのことである。

得られたSTLのグラフから、コインシデンス限界周波数（コインシデンス効果によりSTLの低下が起こり始める周波数）を求めた。

また、「コインシデンス効果によってSTLが最も低下する周波数（コインシデンス周波数）における、質量則から計算されるSTL（コインシデンス効果が存在しないと仮定した場合のSTL）－実際のSTL」を ΔSTL と定義した。 ΔSTL が小さいほどコインシデンス効果に起因するSTLの低下を抑制できており、遮音性の低下を効果的に抑制できているといえる。なお、質量則から計算されるSTLはISO 16940（2008）において損失係数＝1のときのSTLに相当する。

[0116]

[表3]

表3	X層に使用した水添ブロック共重合体の実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-4	TPE-5	TPE-6	TPE-7	TPE-8	TPE-9
X層に使用した水添ブロック共重合体の物性	重合体ブロック(A)の構造単位	St	St	St	St	St	St	St	St	St
	重合体ブロック(B)を構成する成分	Ip	Ip/St	Ip	Ip	Ip	Ip/Bd	Bd	Ip/Bd	Ip
	重合体ブロック(B)を構成する成分の質量比	100	82.5/17.5	100	100	100	56/44	100	56/44	100
	重合体ブロック(B)を構成する成分のモル比	100	88/12	100	100	100	50/50	100	50/50	100
	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	A/B/A	A/B/A
	重合体ブロック(A)の含有量 (質量%)	4	4	4	8	12	12	12	12	20
	水添ブロック共重合体のモルフィロジー	スフィア	スフィア	スフィア	スフィア	スフィア	スフィア	スフィア	スフィア	シリンダー
	水添ブロック共重合体の重量平均分子量	373,000	385,000	368,000	210,000	175,000	163,000	172,000	160,000	103,000
	重合体ブロック(B)における水素添加率 (mol%)	92	90	90	91	91	92	99	95	88
	重合体ブロック(B)における平均メチレン連鎖長	1.9	1.7	2	1.8	1.8	2.3	2.2	3.2	1.8
	重合体ブロック(B)における側鎖の平均置換基定数	0.46	0.48	0.43	0.46	0.46	0.37	0.35	0.29	0.47
	重合体ブロック(B)におけるビニル結含量 (mol%)	57	60	50	58	58	64	77	47	60
Y層のせん断貯蔵弾性率 G' (MPa)の物性	tan δ のピークトップ温度 (°C)	-11.1	3	-20	-10	-8.5	-21	-34.3	-33.3	-4.5
	tan δ のピークトップ強度	2.7	2.4	2.4	2.6	2.5	2.2	2.1	1.9	2.2
	tan δ ピークトップ温度+30°CにおけるG' (Mpa)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.6	0.9	0.6
	d(G')/dT _{emp} の最小値 (Mpa/°C)	-46	-41	-40	-45	-44	-39	-31	-32	-36
	MD方向の収縮率 (%)	2.4	2.5	2.3	2.6	5.1	5.1	5.3	5.2	17.6
	Y層のせん断貯蔵弾性率 G' (MPa)	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2
3層の物性	1層 (330 μm/100 μm/330 μm)	37,100	2,430	113,000	32,400	28,500	138,000	649,000	1,470,000	10,200
	水添ブロック共重合体のtan δ のピークトップ周波数 (Hz)	8,300	450	32,400	7,500	6,760	40,000	180,000	430,000	1,780
	単位幅あたりの曲げ剛性B (Pa・m ⁵) (330 μm/100 μm/330 μm)	198	287	120	185	173	117	126	114	331
	面密度m (kg/m ²) (330 μm/100 μm/330 μm)	9.9	9.8	9.8	9.9	9.7	9.8	9.7	9.8	10.0
	コインシデンス限界周波数 (330 μm/100 μm/330 μm)	4100	3400	5300	4300	4400	5300	5100	5400	3200
	STL (dB) (4,000Hz, 330 μm/100 μm/330 μm)	38.6	33.5	40.3	38.1	40.3	41.7	41.2	41.7	28.8
	STL (dB) (6,300Hz, 330 μm/100 μm/330 μm)	42.7	42.5	42.5	44.9	45.3	40.1	38.0	35.9	46.0
	Δ STL (330 μm/100 μm/330 μm)	9.4	9.1	7.3	5.3	5.2	9.7	11.7	13.9	13.8
	1層 (253 μm/253 μm/253 μm)	33,500	2,300	101,000	30,700	28,100	121,000	545,000	1,330,000	8,240
	水添ブロック共重合体のtan δ のピークトップ周波数 (Hz)	8,300	450	32,400	7,500	6,760	40,000	180,000	430,000	1,780
	単位幅あたりの曲げ剛性B (Pa・m ⁵) (253 μm/253 μm/253 μm)	158	256	95	165	171	90	90	95	211
	面密度m (kg/m ²) (253 μm/253 μm/253 μm)	9.7	9.8	9.8	9.9	9.9	9.9	9.8	9.9	9.9
4層の物性	コインシデンス限界周波数 (253 μm/253 μm/253 μm)	4600	3800	5900	4500	4400	6100	6100	5900	4000
	STL (dB) (4,000Hz, 253 μm/253 μm/253 μm)	39.9	34.3	38.7	38.6	40.0	42.4	42.1	42.2	39.2
	STL (dB) (6,300Hz, 253 μm/253 μm/253 μm)	41.2	43.3	41.3	44.4	44.4	40.6	39.8	39.1	46.3
	Δ STL (253 μm/253 μm/253 μm)	8.6	8.3	11.1	5.6	5.9	15.1	15.7	18.6	5.7

[0117]

[表4]

表4	実施例	比較例												
		10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	
精製体3の物性	使用した水添ブロック共重合体	TPE-10	TPE-11	TPE-12	TPE-13	TPE-14	TPE-15	TPE-16	TPE-1'	TPE-2'	TPE-3'	TPE-4'	TPE-5'	
	重合体ブロック(A)の構造単位	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	St	
	重合体ブロック(B)を構成する成分	Ip/St	Ip	IB	Bd/St	Bd/St	Ip	Ip/St	Ip/Bd	Bd	Bd/St	Ip	Ip	
	重合体ブロック(B)を構成する成分の質量比	62.5/17.5	100	100	96/4	69/31	100	75/25	56/44	100	11/89	100	100	
	重合体ブロック(B)を構成する成分のモル比	88/12	100	100	98/2	81/19	100	82/18	50/50	100	20/80	100	100	
	ポリマー構造	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B/A	A/B	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)の含有量 (質量%)	20	20	20	6	16	4	4	30	30	30	0.5	33	
	水添ブロック共重合体のモルフォロジー	シリンダー	シリンダー	シリンダー	スフィア	シリンダー	スフィア	スフィア	シリンダー	シリンダー	シリンダー	—	シリンダー	
	水添ブロック共重合体の重量平均分子量	121,000	135,000	80,000	269,000	127,000	375,000	390,000	92,000	77,000	100,000	330,000	310,000	
	重合体ブロック(B)における水素添加率 (mol%)	90	85	—	98	88	92	90	98	98	98	90	90	
	重合体ブロック(B)における平均メチレン連鎖長	1.7	1.5	1	2.5	4.8	1.9	1.7	6.4	7	1.5	1.8	1.8	
	重合体ブロック(B)における側鎖の平均置換定数	0.48	0.55	1.04	0.32	0.19	0.46	0.48	0.15	0.13	0.55	0.47	0.46	
	重合体ブロック(B)におけるビニル結含量 (mol%)	57	74	—	72	40	57	58	6	33	40	60	58	
	$\tan \delta$ のピークトップ温度 (°C)	3.1	22.4	-34.9	-27.6	-30.2	-10.4	8.4	-49.5	-47	60	—	-8.9	
精製体4の物性	$\tan \delta$ のピークトップ強度	2.1	1.6	1.39	1.39	1.29	2.6	2.4	0.4	0.4	0.2	—	0.98	
	$\tan \delta$ ピークトップ温度+30°CにおけるG' (Mpa)	1.0	0.6	1.0	0.6	1.3	0.4	0.6	9.4	14	20	—	14	
	$d(G')/dT_{\text{Temp}}$ の最小値 (Mpa/°C)	-45	-25	-25	-15	-25	-44	-45	-22	-16	-10	—	-7	
	MD方向の収縮率 (%)	19.5	18.5	18.8	2.6	15.8	2.4	2.7	16.8	17.2	19.5	—	20.3	
	Y層のせん断貯蔵弾性率 G' (MPa)	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.2	43.3	43.2	43.2	43.2	—	43.2	
	1層 (330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	2,280	5	51,140	234,680	1,439,610	45,380	180	28,900,000,000	540,000,000	0.0896	—	15,700	
	水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークトップ周波数 (Hz)	380	0.9	15,670	62,220	400,000	9,000	30	7,830,000,000	142,000,000	0.0150	—	2,600	
	単位幅あたりの曲げ剛性B (Pa・m ³) (330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	352	360	104	139	127	239	323	135	140	350	—	350	
	面密度 σ (kg/m ²) (330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.4	9.5	9.9	9.7	9.8	—	9.6	
	コインジデンス限界周波数 (330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	3100	3000	5600	4900	5100	3500	3200	5000	4800	3100	—	3000	
	STL (dB) (4,000Hz, 330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	24.9	30.5	40.7	38.5	39.3	35.5	26.3	38.7	38.3	26.8	—	31.0	
	STL (dB) (6,300Hz, 330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	44.0	38.7	36.6	36.8	35.2	45.2	36.0	31.6	31.9	36.4	—	39.5	
	Δ STL (330 $\mu\text{m}/100 \mu\text{m}/330 \mu\text{m}$)	17.7	15.3	13.2	14.0	14.6	8.8	16.3	19.3	20.1	18.8	—	14.4	
	1層 (253 $\mu\text{m}/253 \mu\text{m}/253 \mu\text{m}$)	2,240	5	42,000	204,760	1,234,940	42,010	180	25,000,000,000	482,000,000	0.09	—	14,110	
水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークトップ周波数 (Hz)	380	0.9	15,670	62,220	400,000	9,000	30	7,830,000,000	142,000,000	0.015	—	2,600		
精製体4の物性	単位幅あたりの曲げ剛性B (Pa・m ³) (253 $\mu\text{m}/253 \mu\text{m}/253 \mu\text{m}$)	340	332	100	106	93	207	330	100	105	340	—	280	
	面密度 σ (kg/m ²) (253 $\mu\text{m}/253 \mu\text{m}/253 \mu\text{m}$)	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.5	9.7	9.8	9.8	9.8	—	9.5	
	コインジデンス限界周波数 (253 $\mu\text{m}/253 \mu\text{m}/253 \mu\text{m}$)	3100	3200	5600	5600	6000	3900	3200	5800	5600	3100	—	3400	
	STL (dB) (4,000Hz, 253 $\mu\text{m}/253 \mu\text{m}/253 \mu\text{m}$)	31.4	30.3	42.2	40.6	41.2	37.7	31.7	40.9	40.6	26.8	—	30.4	
	STL (dB) (6,300Hz, 253 $\mu\text{m}/253 \mu\text{m}/253 \mu\text{m}$)	47.9	37.5	39.2	33.6	31.1	44.3	40.4	28.9	29.4	34.4	—		

[0118] <表3および表4中の略号の説明>

S t : スチレン

B d : ブタジエン

I p : イソプレン

I B : イソブチレン

[0119] 表3、表4および図4～23の結果のとおり、実施例1～16では、合わせガラス用中間膜のMD方向の収縮率が小さい（低シュリンク性である）ものが多く、且つ、比較例1～3および5に比べて $\tan \delta$ のピークトップ強度が大きい。さらに、積層体3および4においては、多くの実施例でI値が200～2,000,000の範囲内であるため、コインシデンス限界周波数と $\tan \delta$ ピークトップ周波数が近い値を示すことになり、コインシデンス効果に起因するSTLの低下による遮音性の低下を効果的に抑制していることが分かる。特に、実施例1～5、9および15では、コインシデンス効果に起因するSTLの低下による遮音性の低下をより効果的に抑制している。

また、実施例3、6～8および12～14では、コインシデンス限界周波数が高周波数化されており、低周波数領域（例えば4,000Hz以下）での遮音性がより一層優れていると言える。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明の水添ブロック共重合体は、あらゆる厚みの合わせガラスにおいて遮音性を高めることができるため、制振材、遮音材、合わせガラス用中間膜、ダムラバー、靴底材料、床材などとして有用である。さらに、ウェザーストリップ、フロアマットなどに用いることもできる。

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、防音材などとしても有用である。

符号の説明

- [0121] 1 : 重合体ブロック (A)
2 : 重合体ブロック (B)

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70モル%超含有する重合体ブロック（A）と、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位を30モル%以上含有する重合体ブロック（B）とを有するブロック共重合体の水素添加物であって、下記条件（1）および（2）を満たす水添ブロック共重合体。
- 条件（1）：前記ブロック共重合体における重合体ブロック（A）の含有量が1～30質量%である。
- 条件（2）：重合体ブロック（B）において、水素添加率が100モル%である構造に見立てたとき、共役ジエン化合物およびイソブチレンからなる群から選択される少なくとも1種に由来する構造単位の主鎖のメチレン連鎖長の平均値が1.0～6.0である。
- [請求項2] 前記重合体ブロック（B）における水素添加率が80～99モル%である、請求項1に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項3] 前記重合体ブロック（B）において、水素添加率が100モル%である構造に見立てたとき、主鎖のエチレン単位1つ当たりが有する側鎖の置換基定数（ ν ）の平均値が0.25～1.1である、請求項1または2に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項4] 前記重合体ブロック（B）において、水素添加率が100モル%である構造に見立てたとき、主鎖のエチレン単位1つ当たりが有する側鎖の置換基定数（ ν ）の平均値が0.30～0.55である、請求項1～3のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項5] 前記共役ジエン化合物が、イソプレン、ブタジエン、またはイソプレンとブタジエンの混合物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項6] 前記共役ジエン化合物がイソプレンである、請求項1～5のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体。

- [請求項7] 前記条件（１）において、前記ブロック共重合体における重合体ブロック（Ａ）の含有量が３．５～４．５質量％である、請求項１～６のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項8] 前記条件（２）において、共役ジエン化合物に由来する構造単位の主鎖のメチレン連鎖長の平均値が１．５～３．０である、請求項１～７のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項9] J I S K 7 2 4 4 - 1 0（２００５年）に準拠して、歪み量０．１％、周波数１Ｈｚ、測定温度－７０～２００℃、昇温速度３℃／分の条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップ強度が０．５以上である、請求項１～８のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体。
- [請求項10] 下記成形条件に従って成形して得られる厚さ１ｍｍのフィルムのモルフォロジーが、スフィア（球状）またはシリンダー（柱状）のマイクロ相分離構造を有する、請求項１～９のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体。
- 成形条件：温度２３０℃、圧力１０ＭＰａで３分間加圧する。
- [請求項11] 下記成形条件に従って成形して得られる厚さ１ｍｍのフィルムのモルフォロジーが、スフィア（球状）のマイクロ相分離構造を有する、請求項１～１０のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体。
- 成形条件：温度２３０℃、圧力１０ＭＰａで３分間加圧する。
- [請求項12] 下記の通りに定義されるＭＤ方向の収縮率が１５％以下である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体。
- ＭＤ方向の収縮率：２３０℃、無延伸という条件で押出成形して得られるリボンシート（ＭＤ／ＴＤ＝４．０ｃｍ／３．５ｃｍ、１ｍｍ）を２３０℃で１週間タルク上に静置した後のＭＤ方向の長さを y 、初期のＭＤ方向の長さ（４．０ｃｍ）を x としたとき、ＭＤ方向の収縮率＝ $\{(x - y) / x\} \times 100$ （％）とする。
- [請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の水添ブロック共重合体を含むしてなる制振材。

- [請求項14] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体を含有してなる遮音材。
- [請求項15] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体を含有してなる、合わせガラス用中間膜。
- [請求項16] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体であって、下記成形条件に従って成形して得られる厚み1.0mmのシート状の試験片を用いて、JIS K7244-10（2005年）に準拠して、歪み量0.1%、周波数1Hz、測定温度-70～200℃、昇温速度3℃/分の条件で測定した $\tan \delta$ のピークトップ温度が-40～35℃である水添ブロック共重合体を含有してなる、請求項15に記載の合わせガラス用中間膜。
- 成形条件：温度230℃、圧力10MPaで3分間加圧する。
- [請求項17] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体を含有してなるゴムラバー。
- [請求項18] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体を含有してなる鞋底材料。
- [請求項19] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体を含有してなる床材。
- [請求項20] 請求項1～12のいずれか1項に記載の水添ブロック共重合体を含有してなる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。
- [請求項21] 前記X層と、複数の前記Y層とを有し、少なくとも2つのY層の間にX層が積層されてなる積層体であって、下記式（I）を満たす、請求項20に記載の積層体。

[数1]

$$200 \leq \tan \delta \text{ のピークトップ 周波数} \times \sqrt{B/m} \leq 2,000,000 \quad (I)$$

（式（I）中、Bは、積層体の単位幅あたりの曲げ剛性（Pa・m³）を表す。mは、積層体の面密度（kg/m²）を表す。 $\tan \delta$ の

ピークトップ周波数（Hz）は、下記方法に従って求められる水添ブロック共重合体の $\tan \delta$ のピークが最大となるときの周波数を表す。）

$\tan \delta$ のピークトップ周波数の測定方法：下記成形条件に従って成形して得られる厚み 1.0 mm のシート状の試験片を用いて、JIS K 7244-10（2005 年）に準拠して、歪み量 0.1 %、周波数 1～100 Hz、測定温度 20℃、10℃、0℃、-10℃、-30℃ の条件で測定した実測値に基づき、WLF 法を用いて算出されるマスターカーブを作製し、ピークトップ周波数を求める。

成形条件：温度 230℃、圧力 10 MPa で 3 分間加圧する。

[請求項22] 前記 Y 層が、または複数の前記 Y 層のうちの少なくとも 1 つが、ガラス層である、請求項 20 または 21 に記載の積層体。

[請求項23] 前記ガラス層の厚みが 0.5～5 mm である、請求項 22 に記載の積層体。

[請求項24] 複数の前記 Y 層のうちの少なくとも 1 つが、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の水添ブロック共重合体とは異なる熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層である、請求項 20～23 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項25] 前記熱可塑性樹脂（i）がポリビニルアセタール樹脂である、請求項 24 に記載の積層体。

[請求項26] 前記熱可塑性樹脂（i）がアイオノマーである、請求項 24 に記載の積層体。

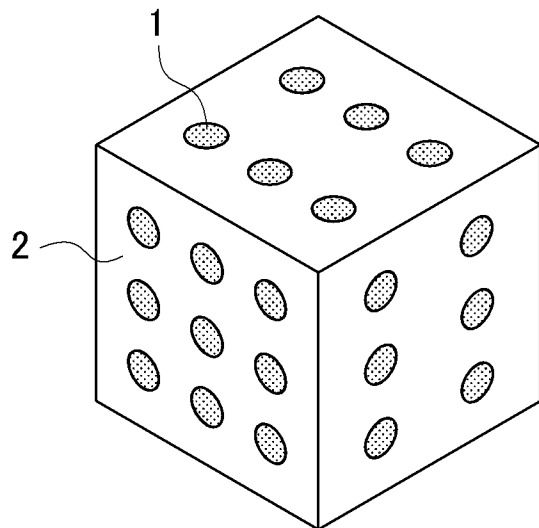
[請求項27] ガラス層／前記熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／前記 X 層／前記熱可塑性樹脂（i）を含有してなる層／ガラス層、の順に積層された、請求項 24～26 のいずれか 1 項に記載の積層体。

[請求項28] 請求項 20～27 のいずれか 1 項に記載の積層体からなる合わせガラス。

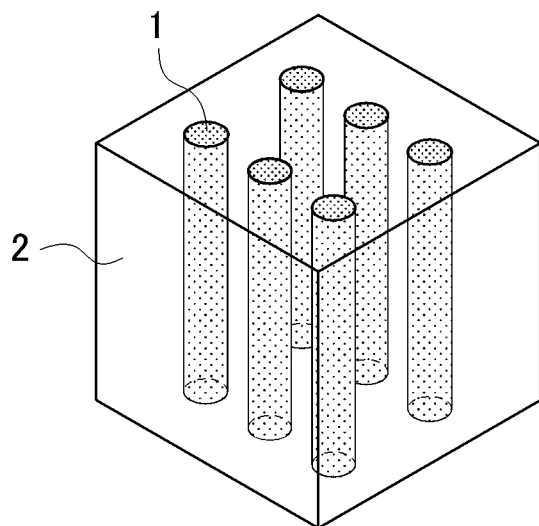
[請求項29] 自動車用フロントガラス、自動車用サイドガラス、自動車用サンル

ーフ、自動車用リアガラスまたはヘッドアップディスプレイ用ガラスである、請求項 28 に記載の合わせガラス。

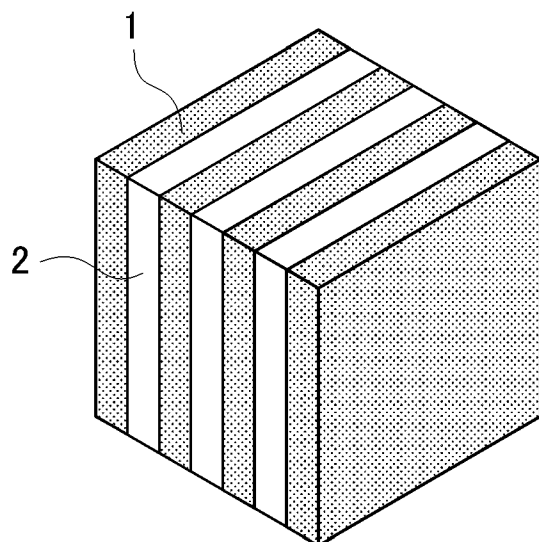
[図1]



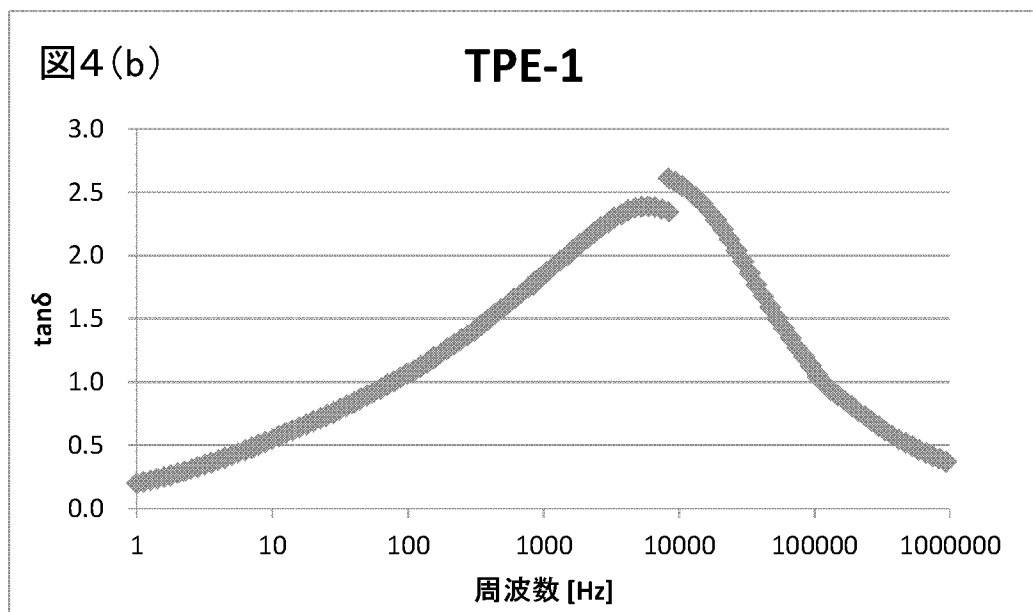
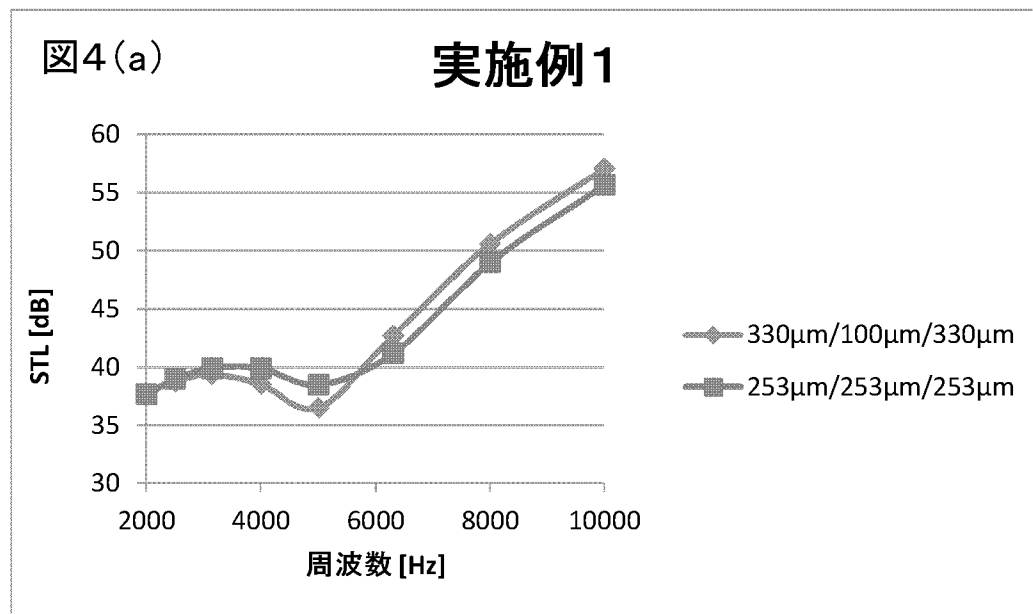
[図2]



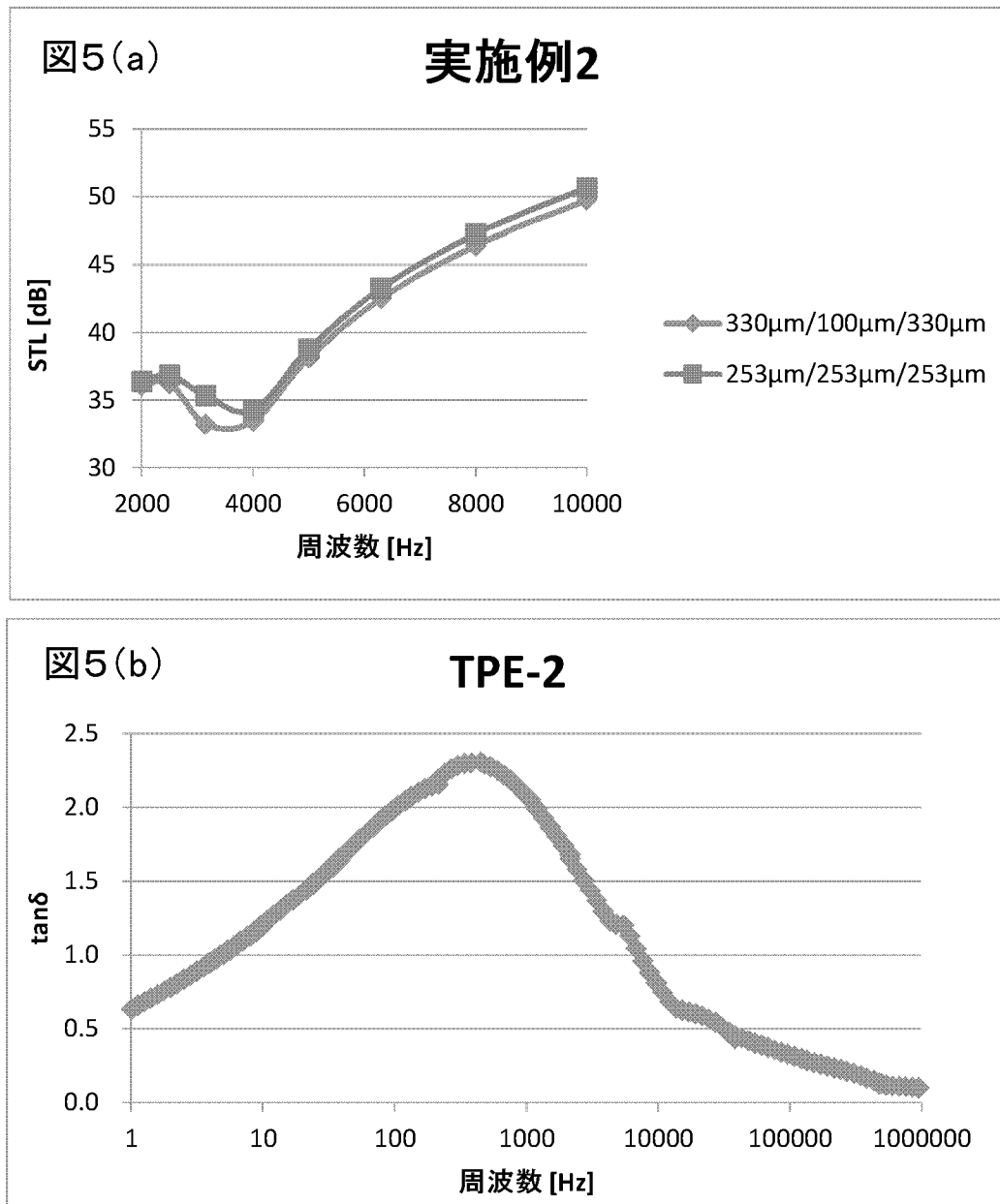
[図3]



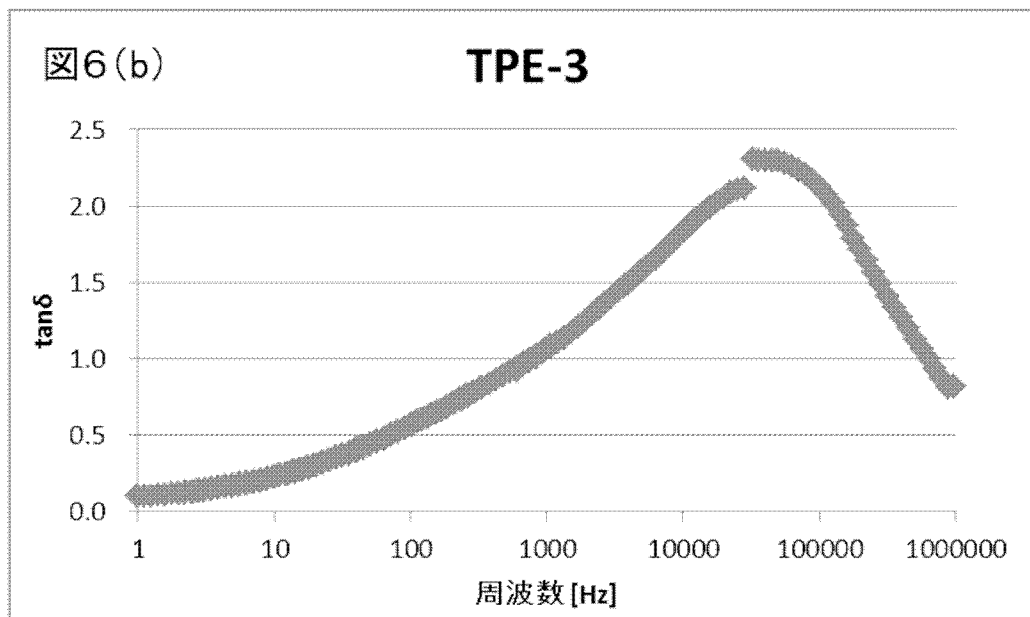
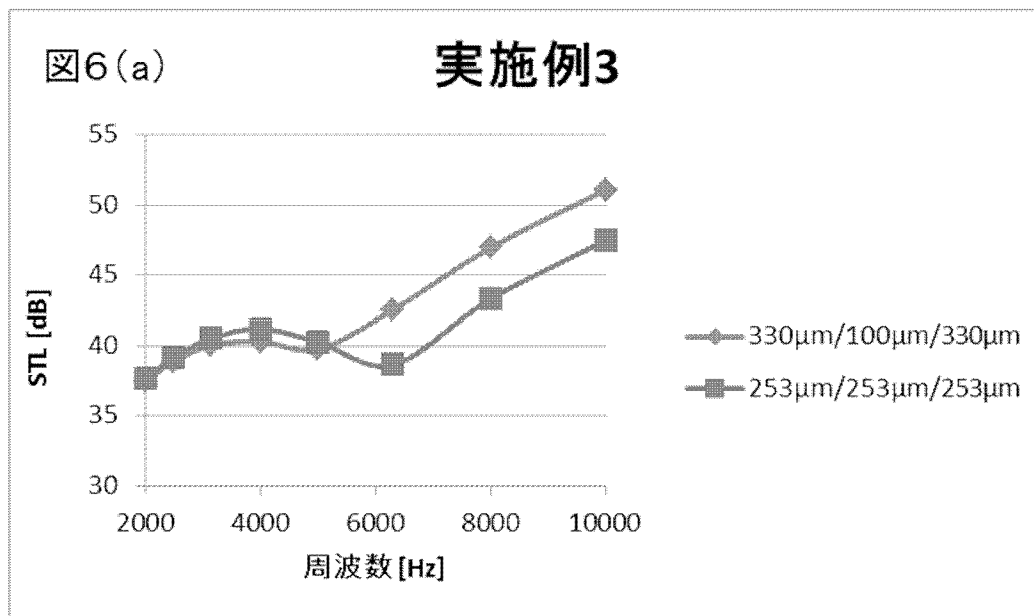
[図4]



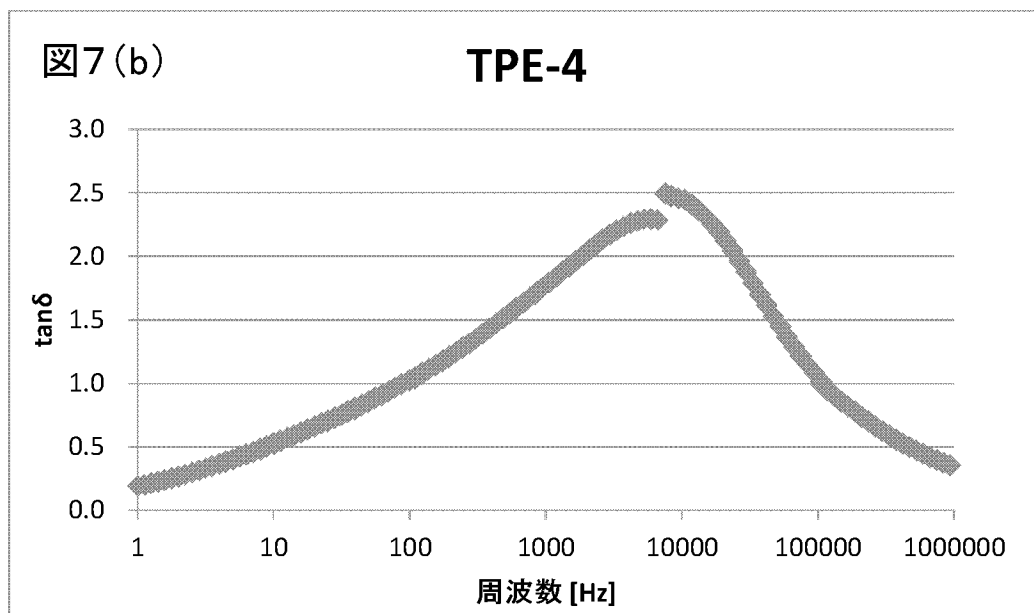
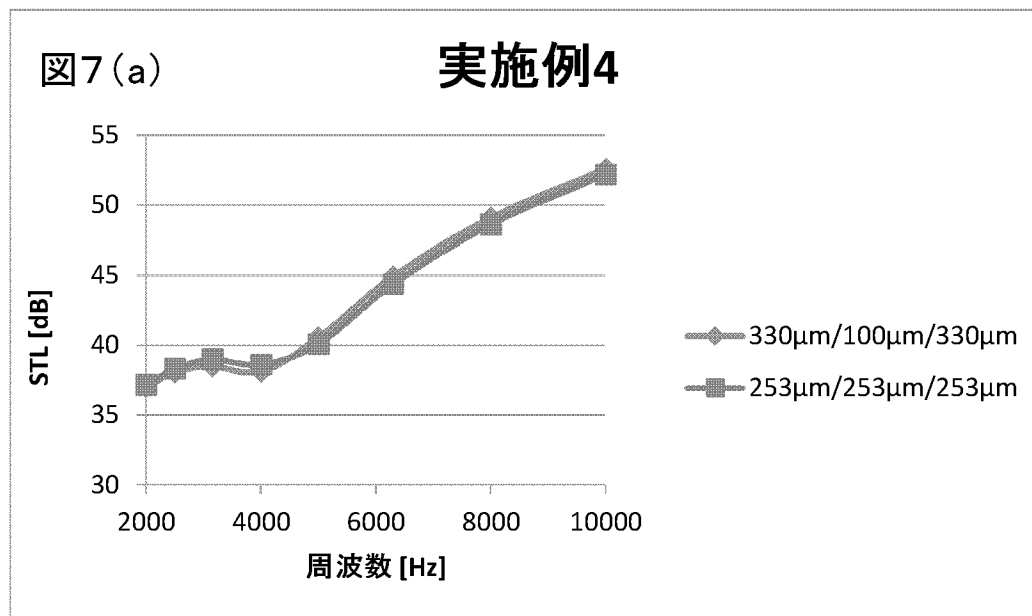
[図5]



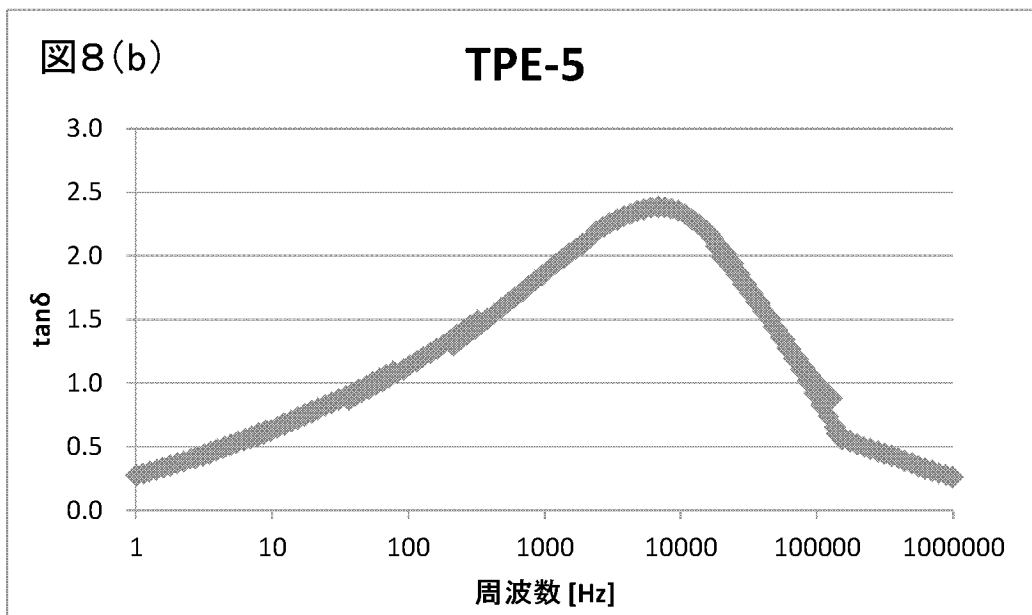
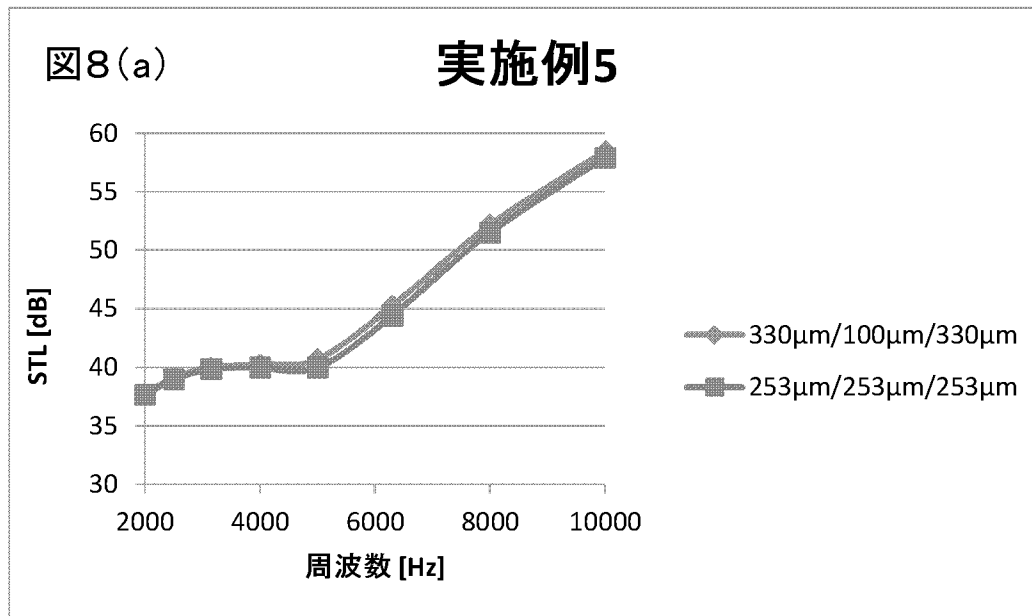
[図6]



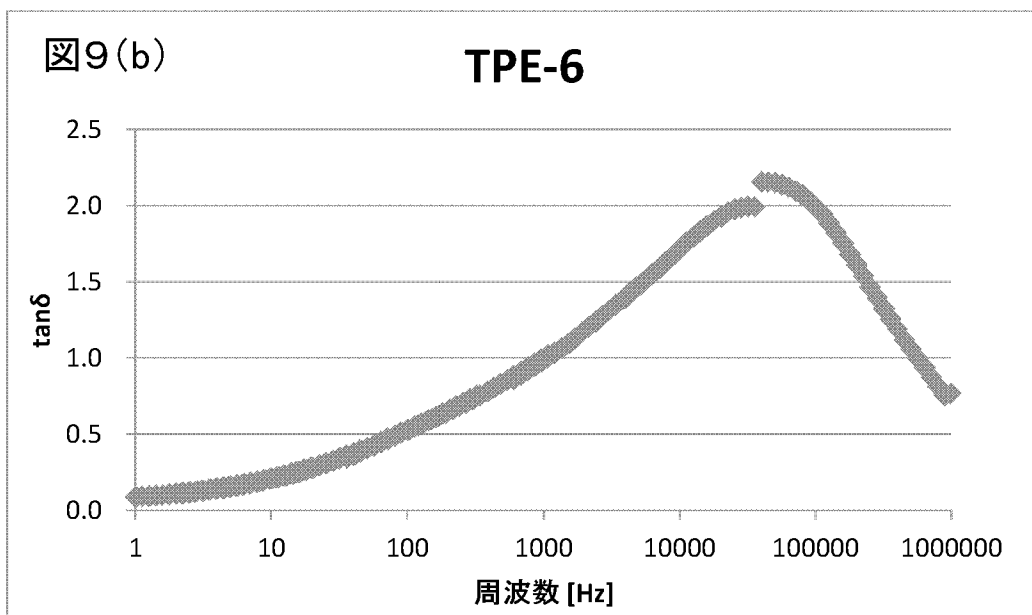
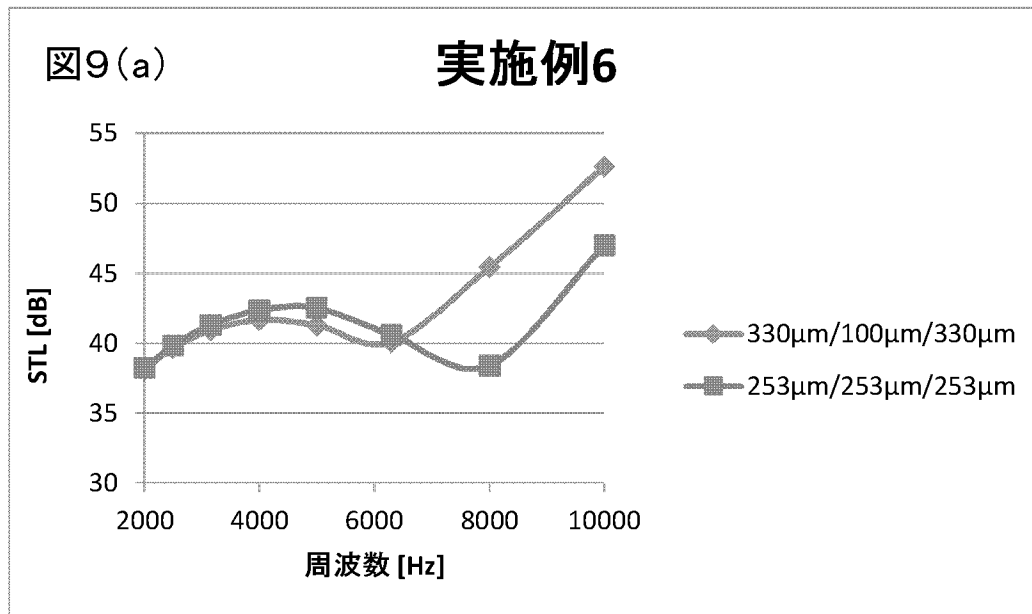
[図7]



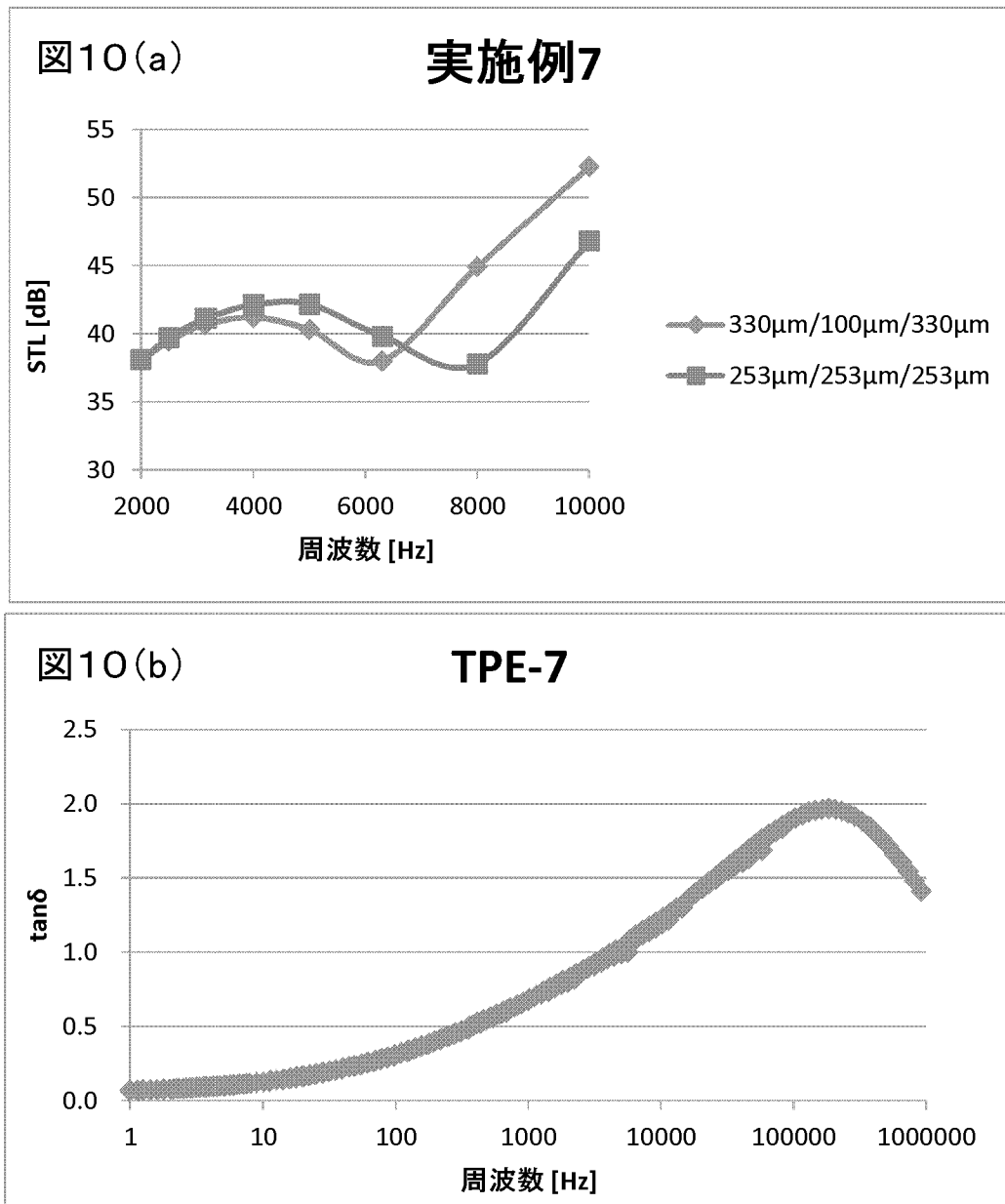
[図8]



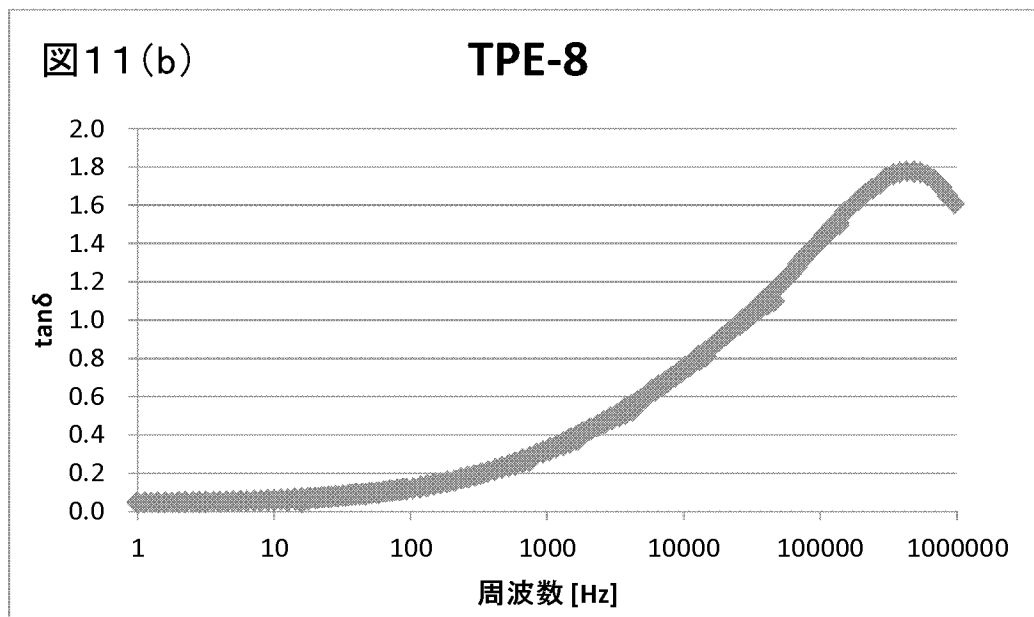
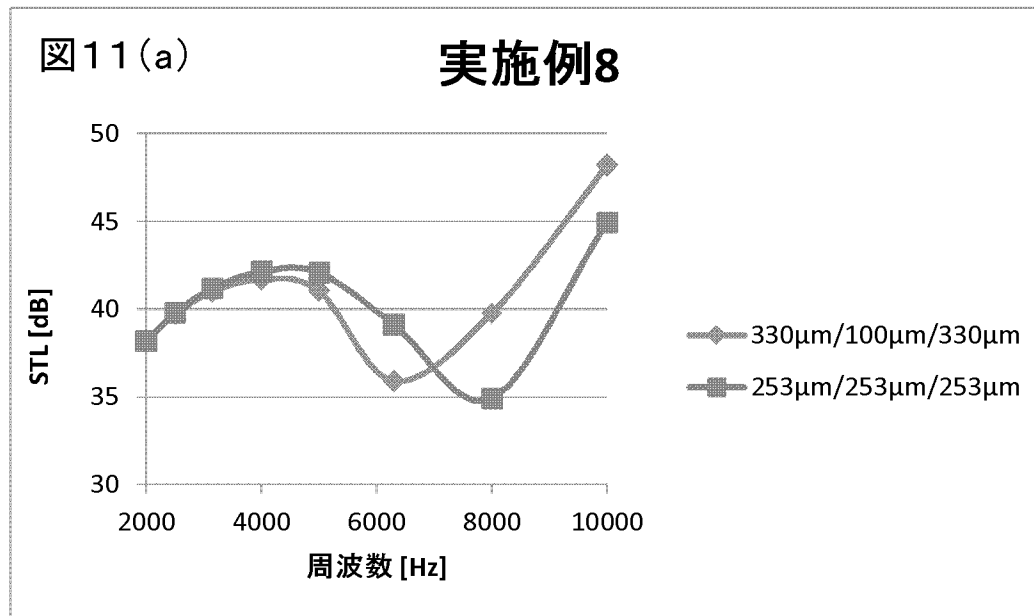
[図9]



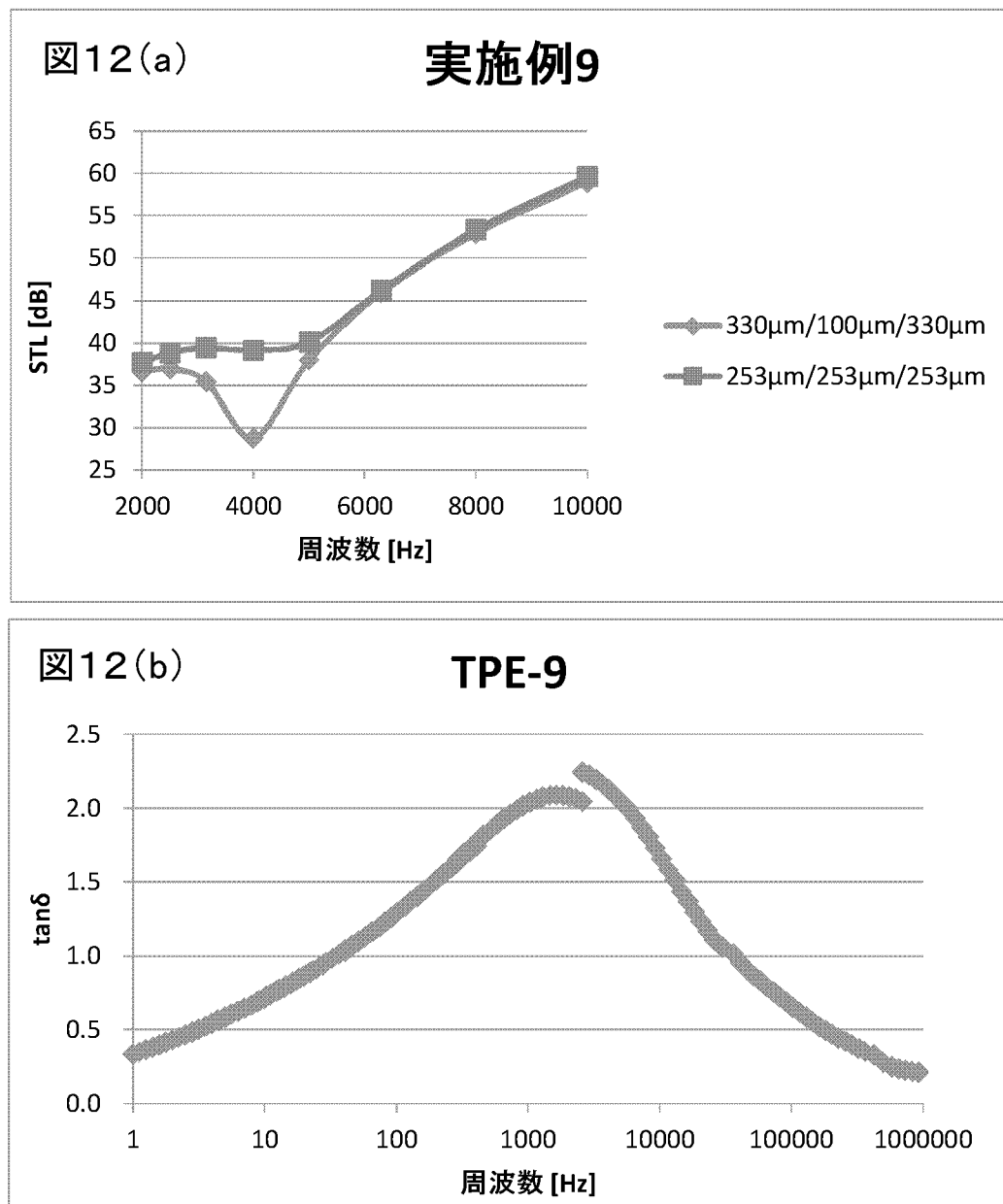
[図10]



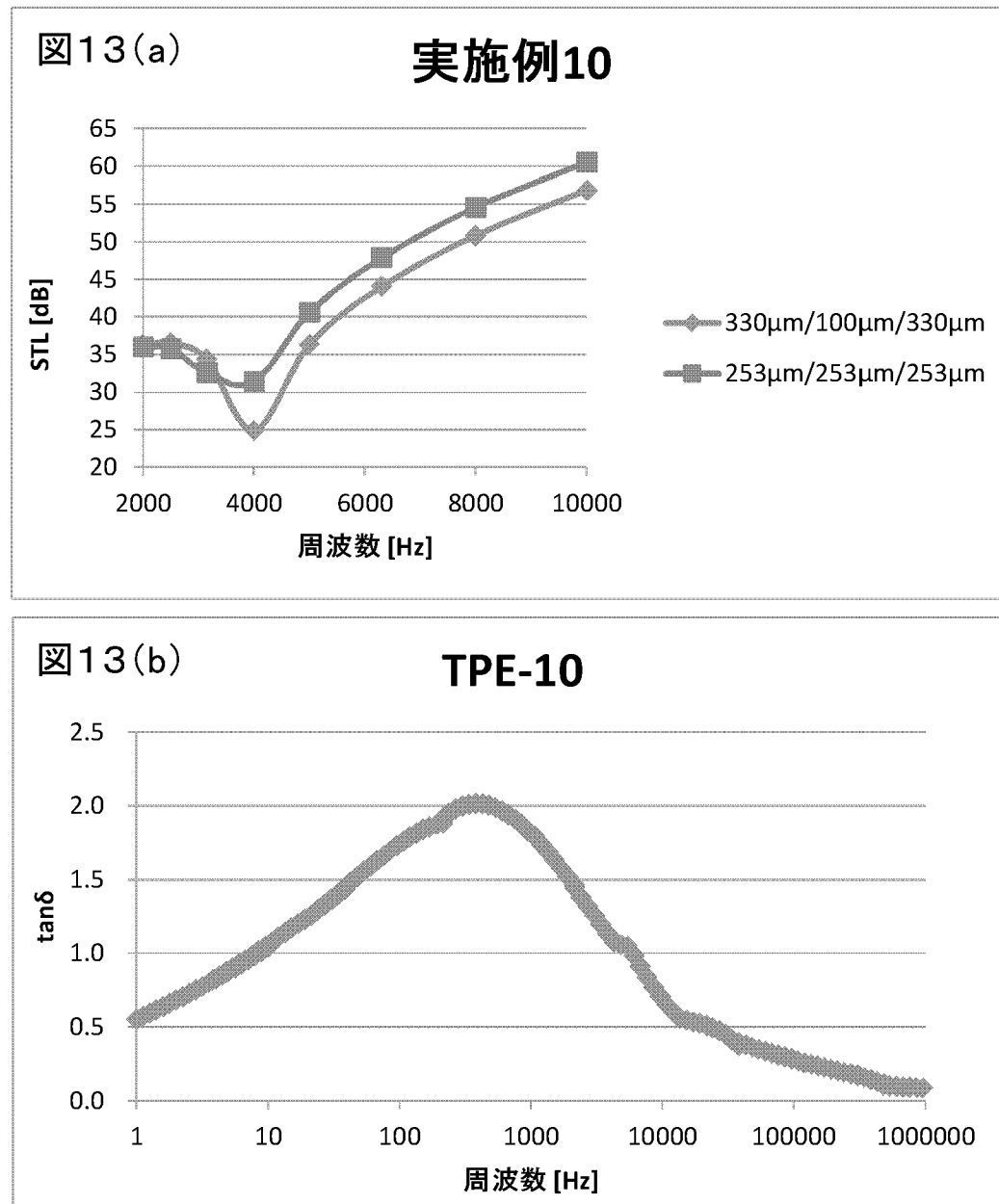
[図11]



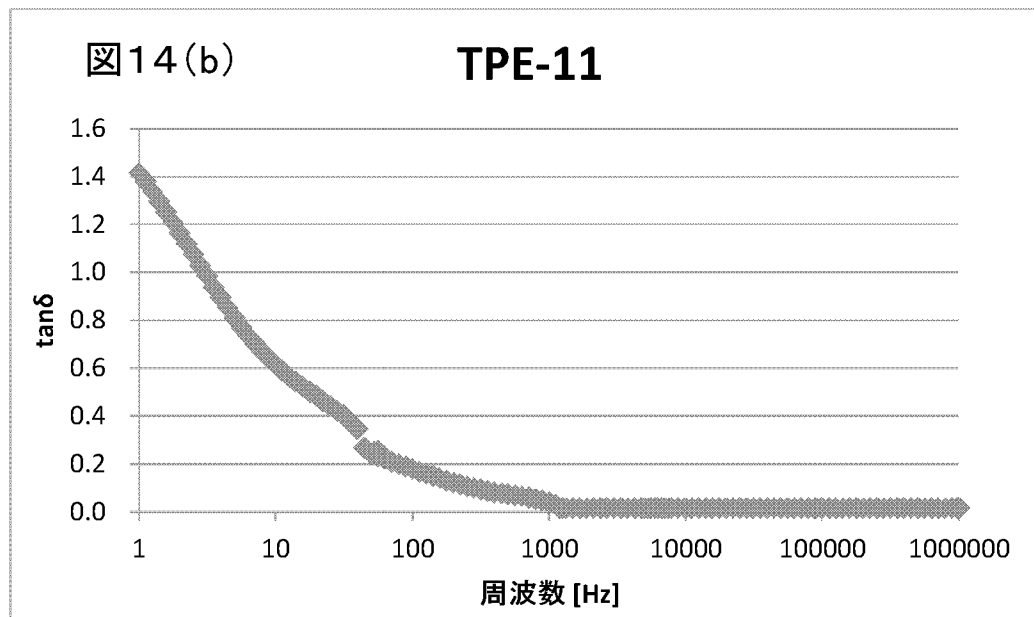
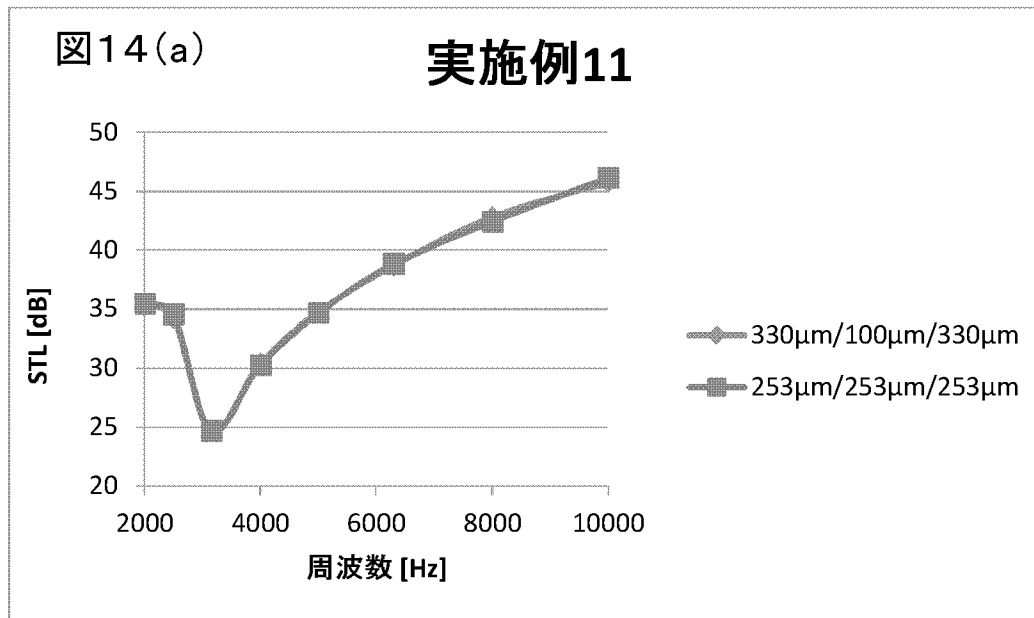
[図12]



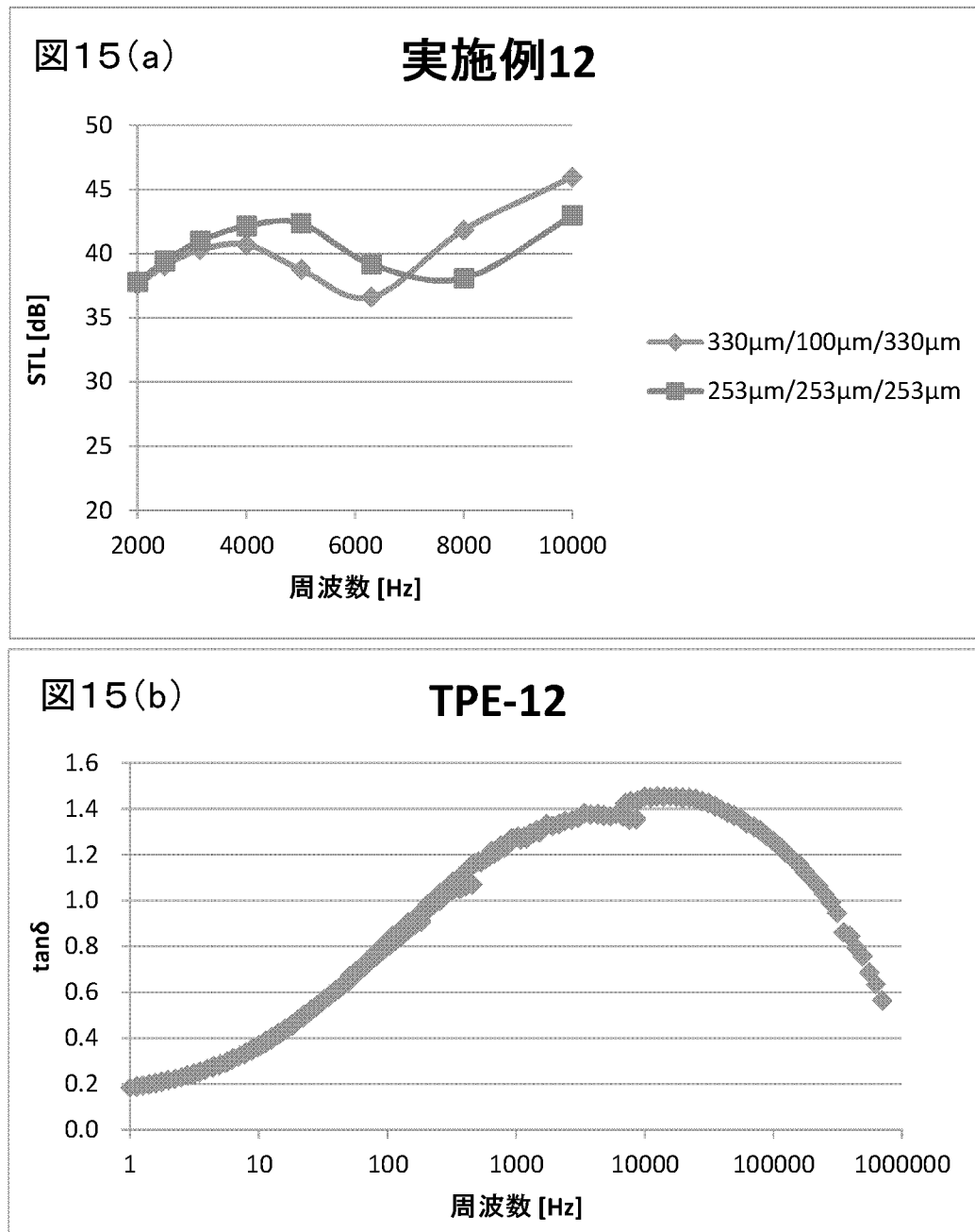
[図13]



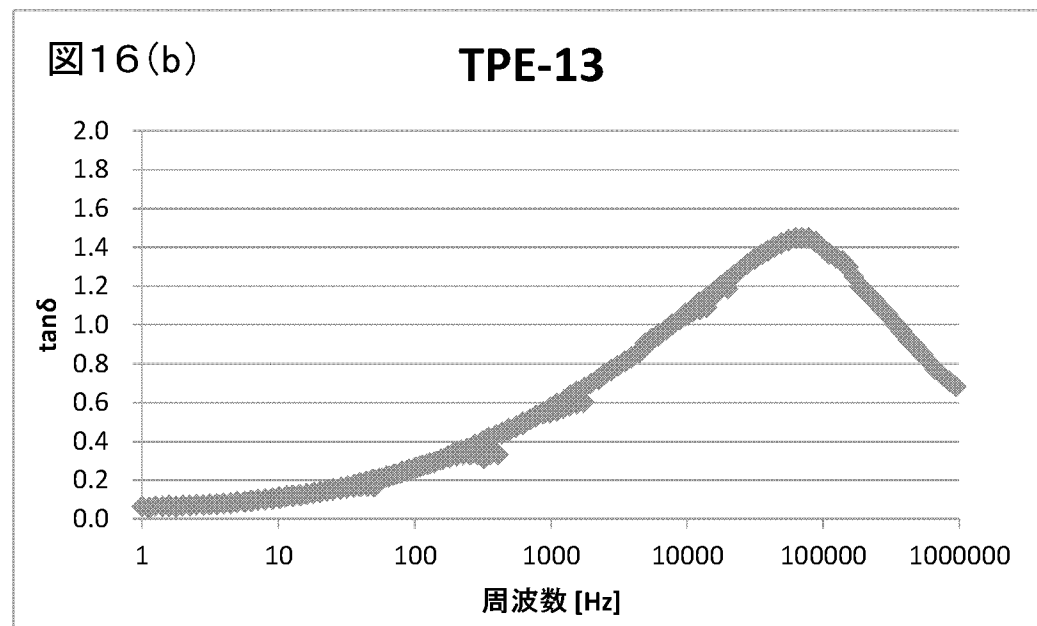
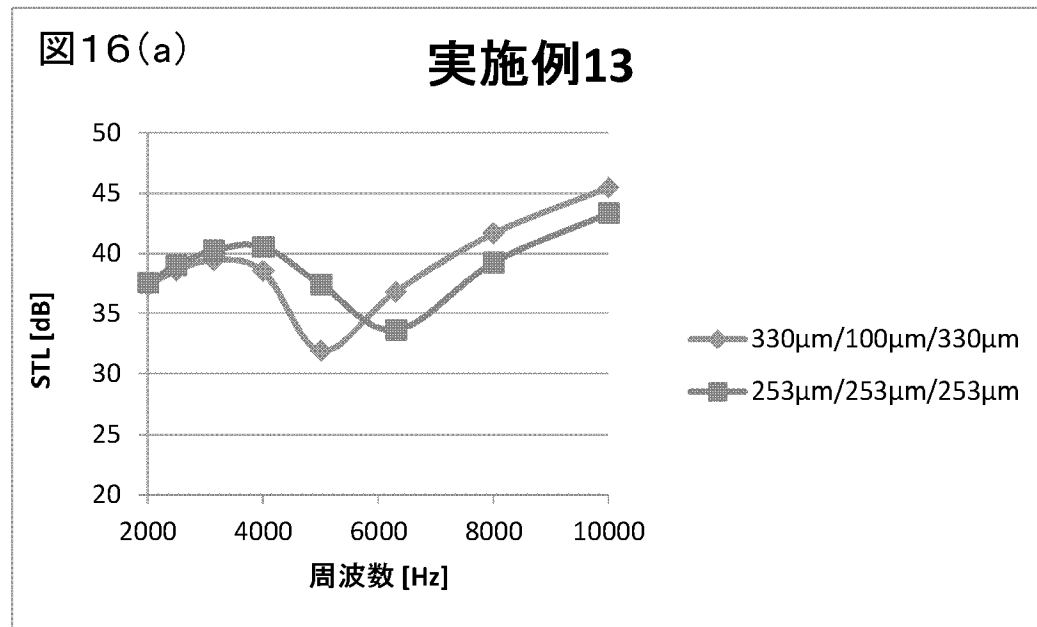
[図14]



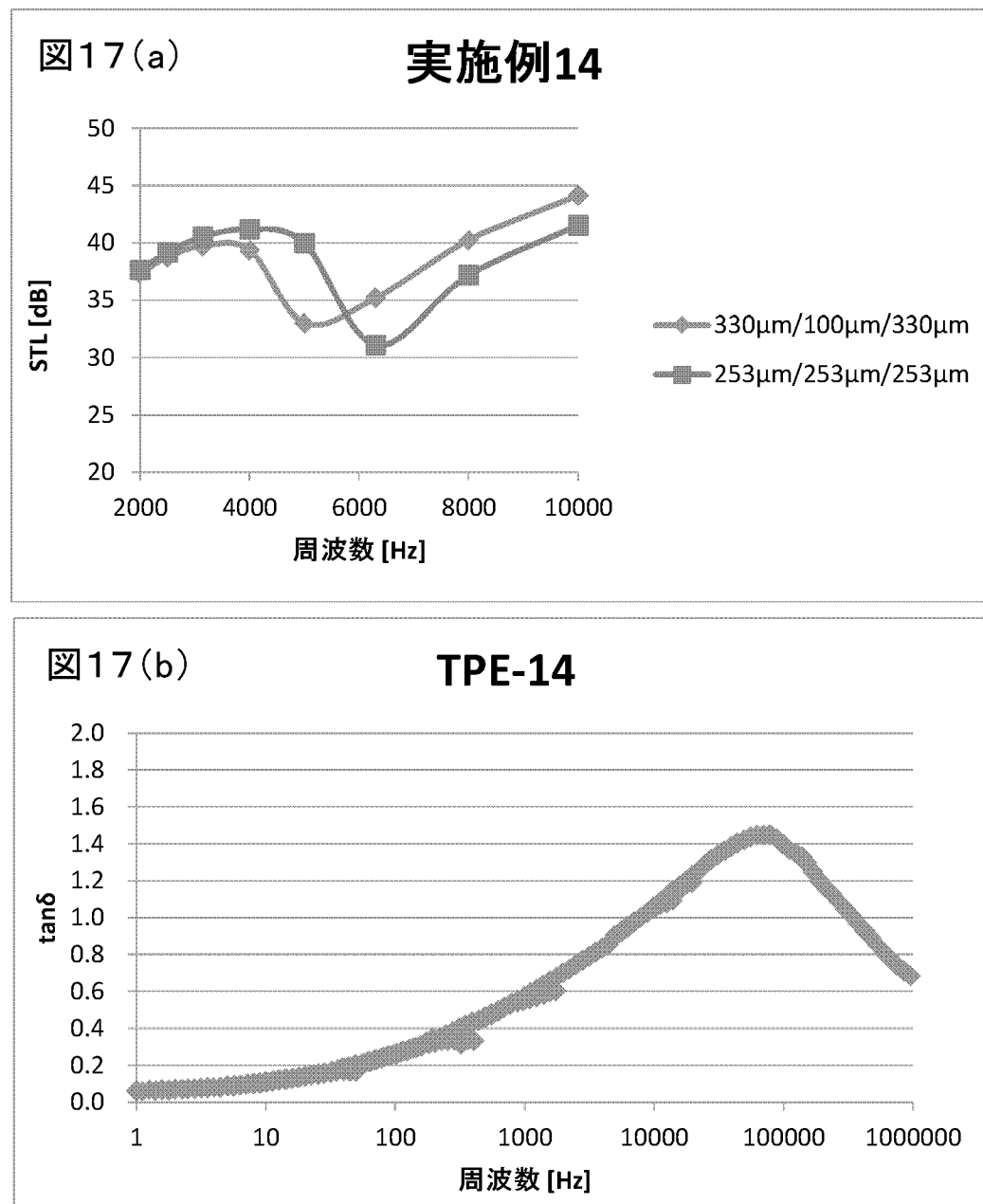
[図15]



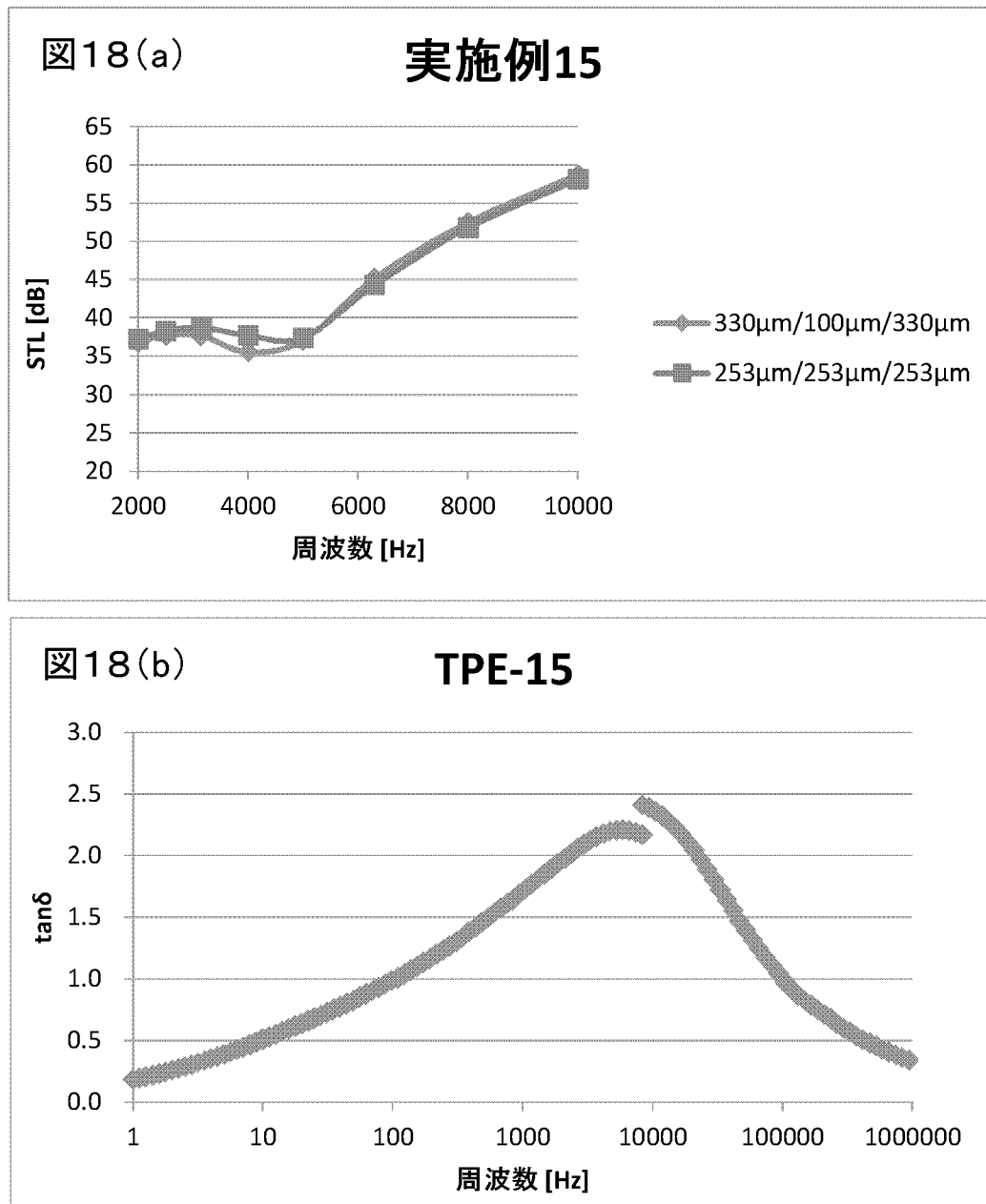
[図16]



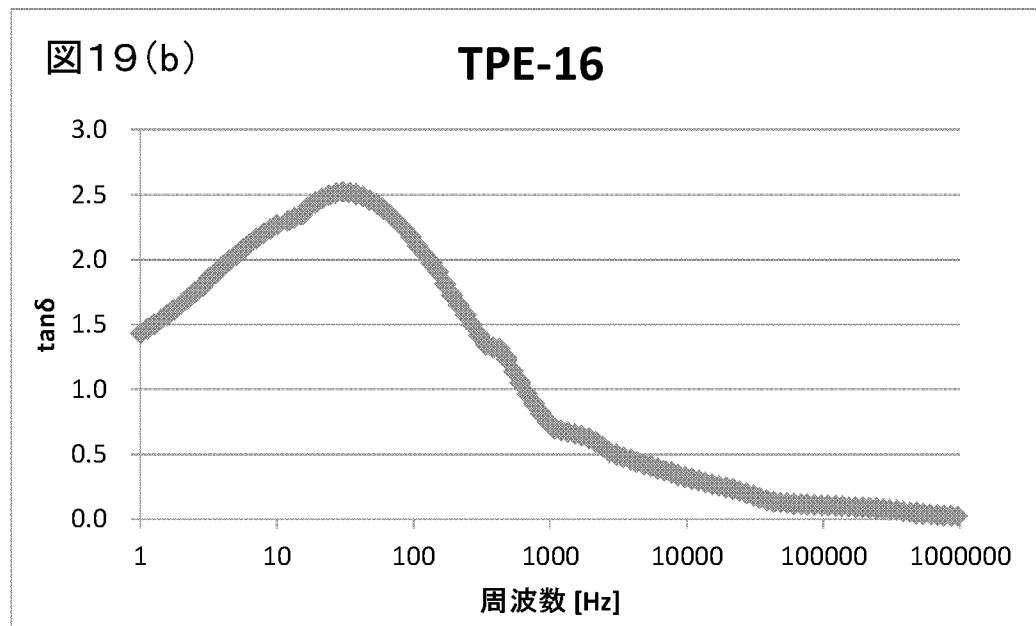
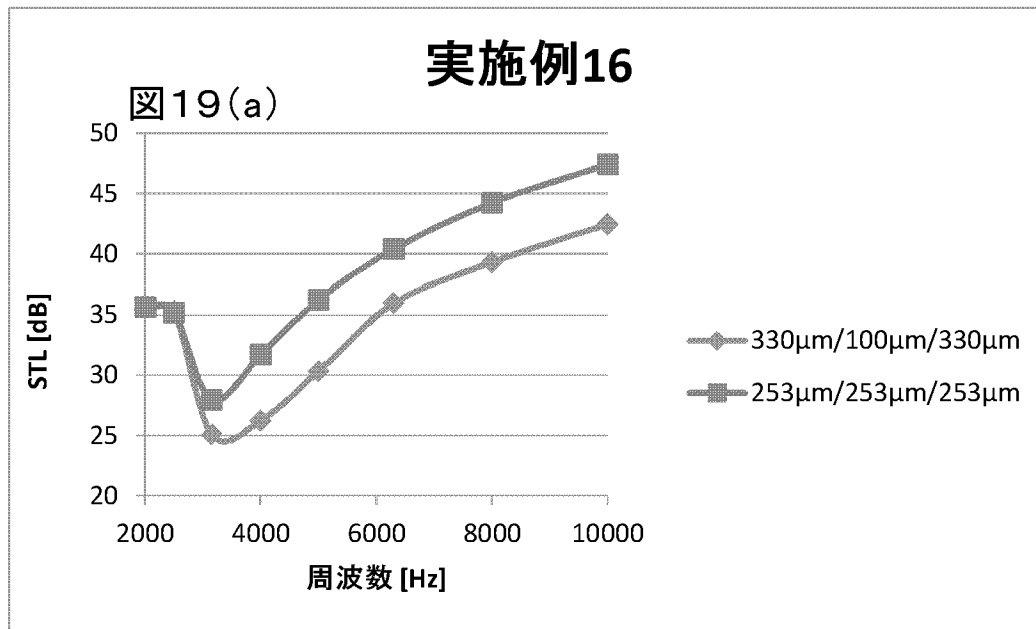
[図17]



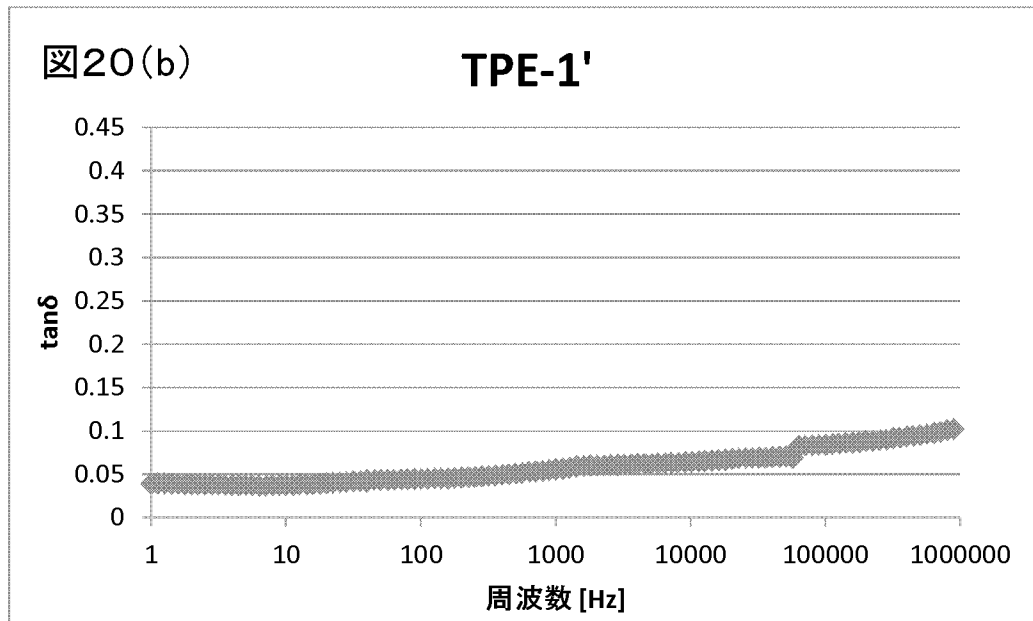
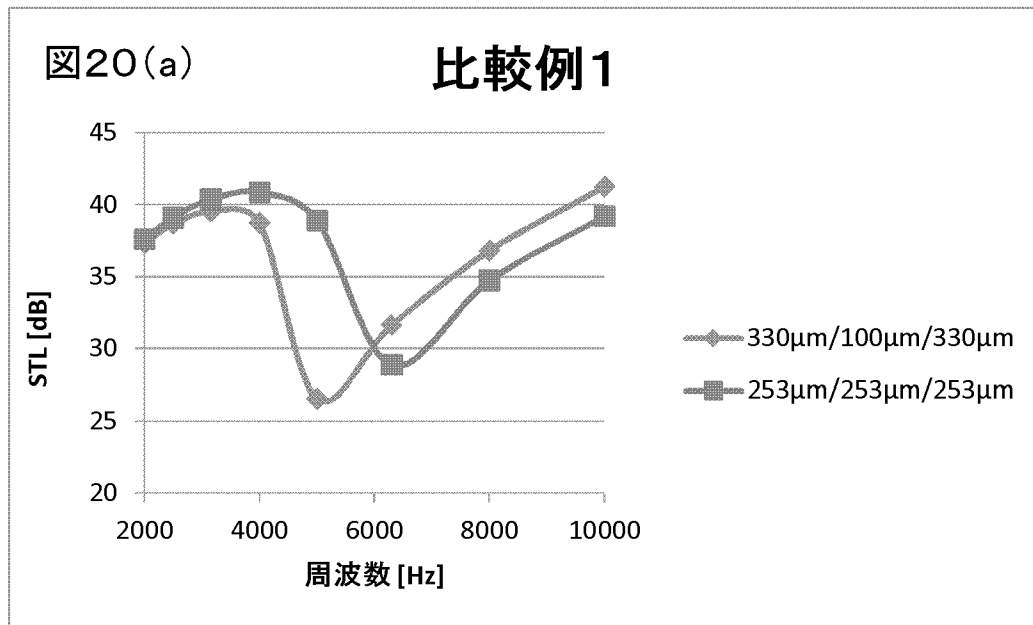
[図18]



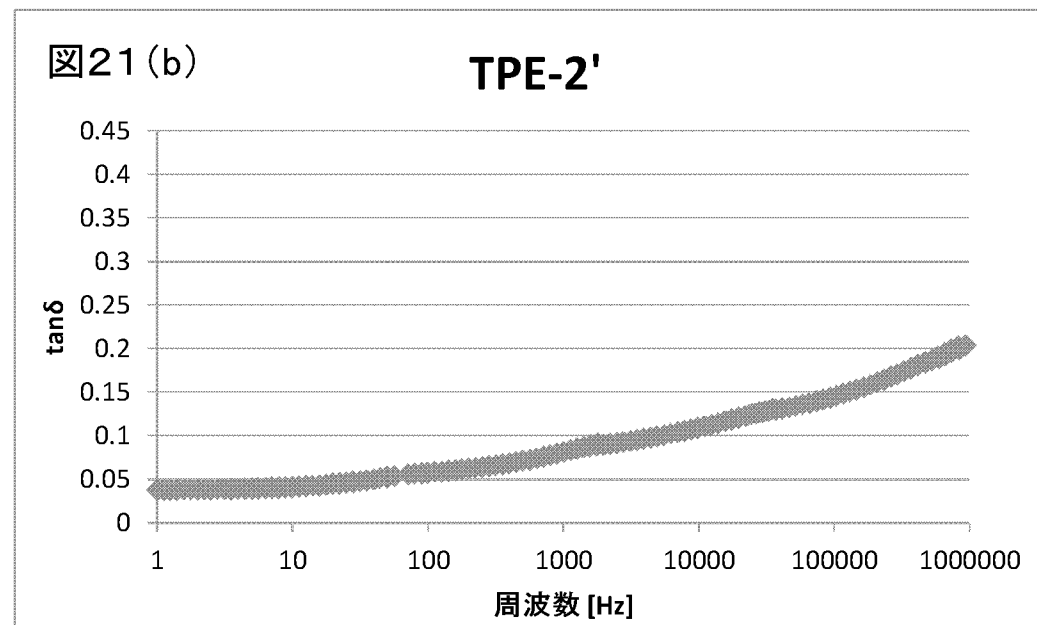
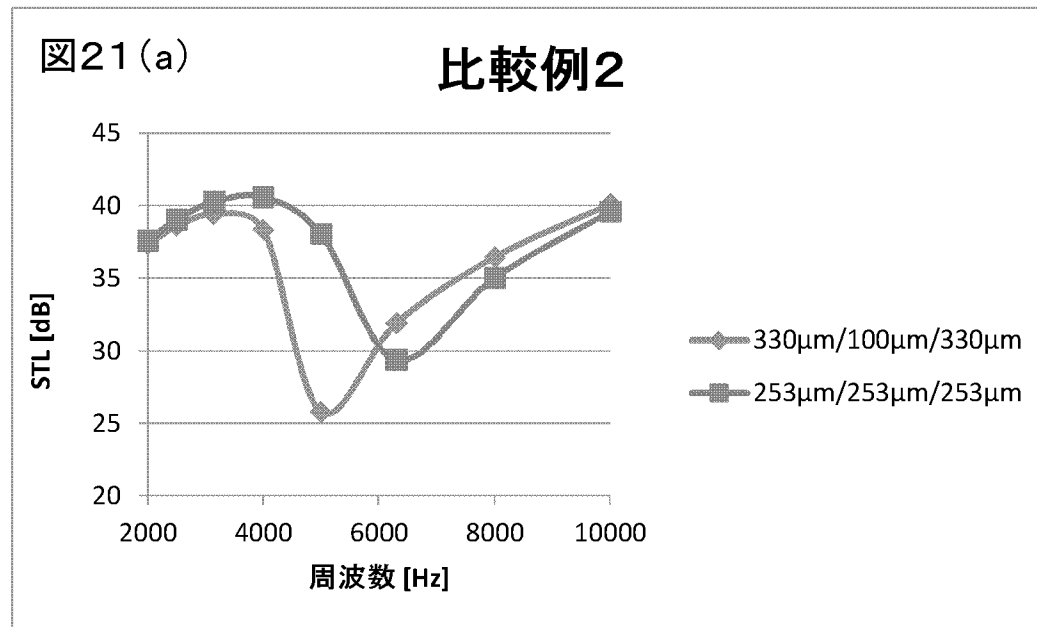
[図19]



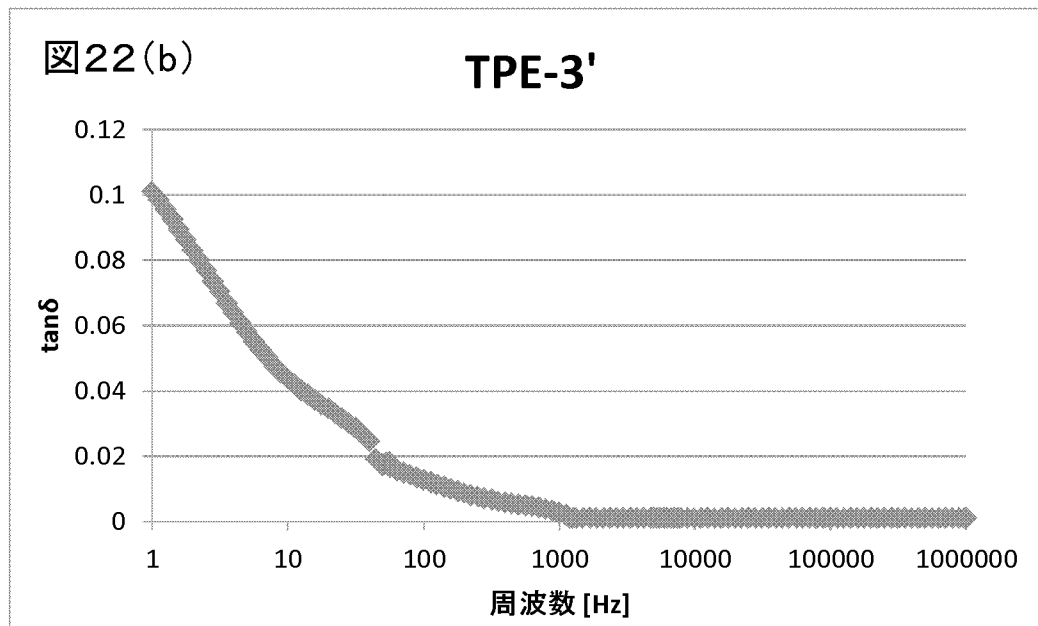
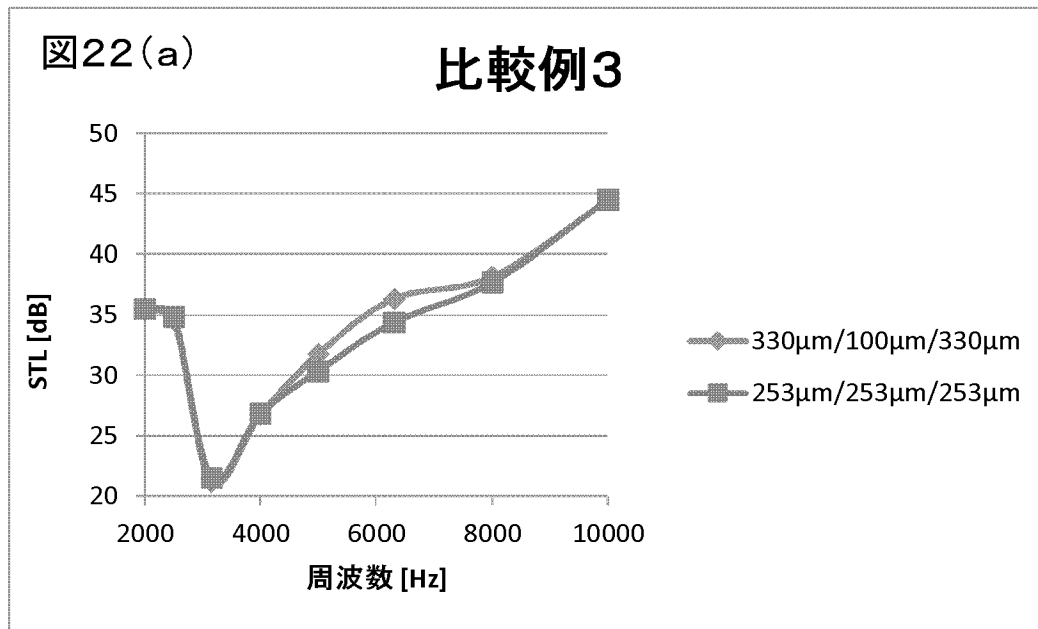
[図20]



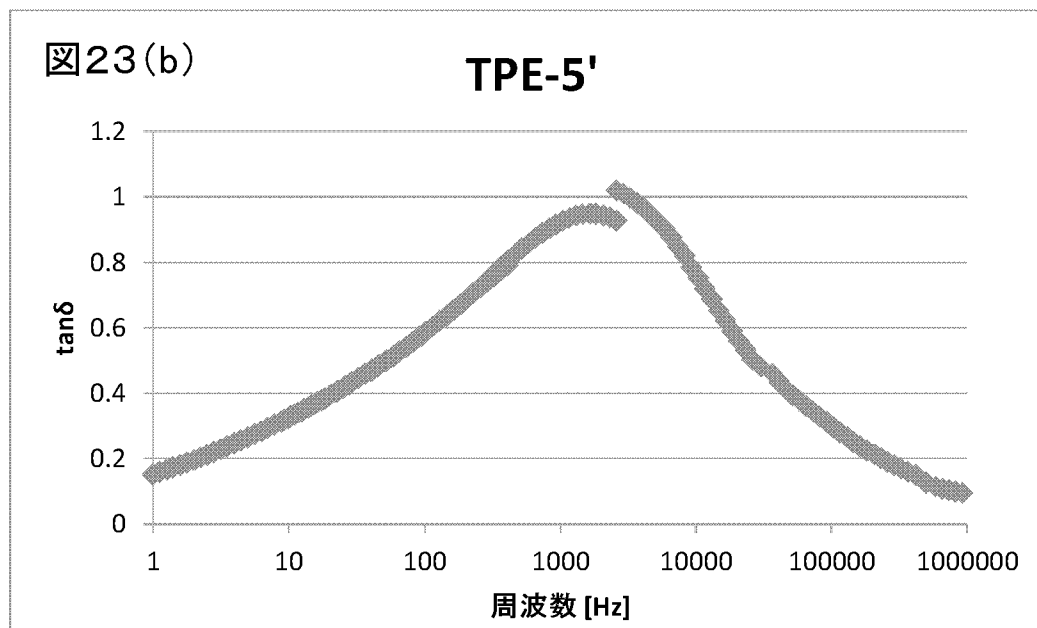
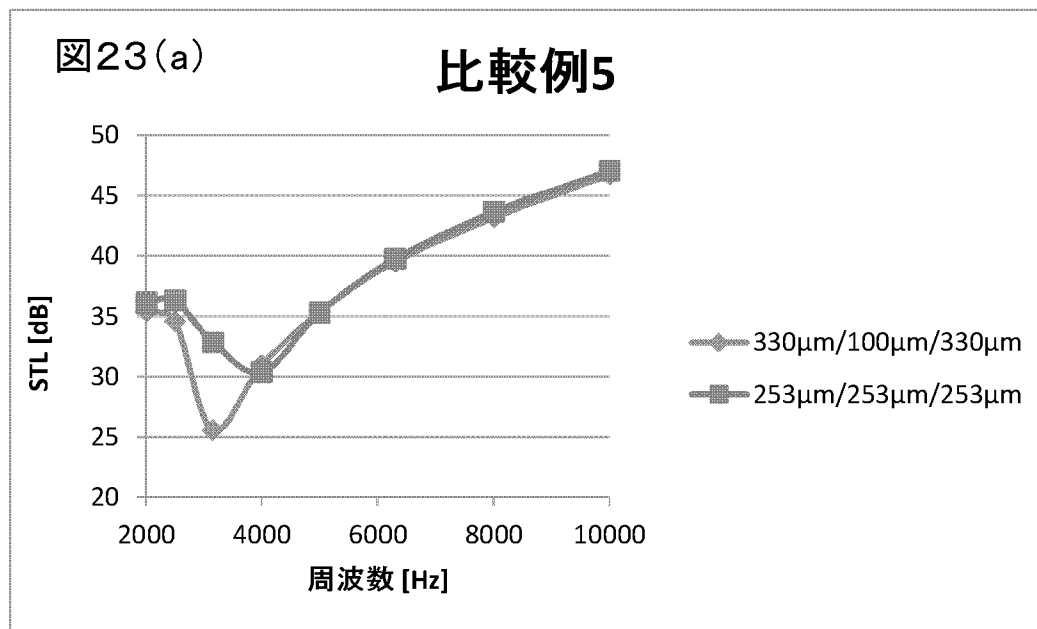
[図21]



[図22]



[図23]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F297/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

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)

C08F297/04, B32B27/30, C03C27/12, C08L53/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-157547 A (Kuraray Co., Ltd.), 18 June 1996 (18.06.1996), claims; paragraphs [0001] to [0003], [0008], [0031]; preparation examples 3 to 5 (Family: none)	1-3, 5-6, 8-14, 17-20, 24
X	WO 2016/039257 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 17 March 2016 (17.03.2016), claims; preparation examples 1 to 10, 12, 13 & US 2017/0042766 A1 claims; preparation examples 1 to 10, 12, 13 & EP 3095808 A1	1-6, 8-12, 20, 24

☒ 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
02 August 2017 (02.08.17)

Date of mailing of the international search report
15 August 2017 (15.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2014/002984 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 03 January 2014 (03.01.2014), claims; example A-1 & US 2015/0344684 A1 claims; example A-1 & EP 2865717 A1	1-5, 8-12 6-7, 13-29
X A	JP 2008-45034 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims; examples 1, 2 (Family: none)	1-5, 8-12 6-7, 13-29
X A	JP 2000-219781 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 August 2000 (08.08.2000), claims; referential examples 1, 6 (Family: none)	1-5, 9-12 6-8, 13-29
X A	JP 2003-192867 A (Kaneka Corp.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims; examples (Family: none)	1, 3, 9-12 2, 4-8, 13-29
P, X	WO 2016/136760 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 01 September 2016 (01.09.2016), claims; examples & JP 2017-57419 A & TW 201638131 A	1-12
P, X	JP 2016-108224 A (Kuraray Co., Ltd.), 20 June 2016 (20.06.2016), claims; examples & WO 2016/076336 A1	1-6, 8-12, 14-16, 20-29

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F297/04(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i

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））

Int.Cl. C08F297/04, B32B27/30, C03C27/12, C08L53/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 8-157547 A（株式会社クラレ）1996.06.18, 特許請求の範囲, [0001]-[0003], [0008], [0031], 製造例 3-5（ファミリーなし）	1-3, 5-6, 8-14, 17-20, 24
X	WO 2016/039257 A1（株式会社クラレ）2016.03.17, 請求の範囲, 製造例 1-10, 12, 13 & US 2017/0042766 A1, 特許請求の範囲, 製造例 1-10, 12, 13 & EP 3095808 A1	1-6, 8-12, 20, 24

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

02.08.2017

国際調査報告の発送日

15.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9552

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 A	WO 2014/002984 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2014. 01. 03, 請求 の範囲, 実施例 A-1 & US 2015/0344684 A1, 特許請求の範囲, 実施例 A-1 & EP 2865717 A1	1-5, 8-12 6-7, 13-29
X A	JP 2008-45034 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008. 02. 28, 特許請 求の範囲, 実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-5, 8-12 6-7, 13-29
X A	JP 2000-219781 A (株式会社クラレ) 2000. 08. 08, 特許請求の範囲, 参考例 1, 6 (ファミリーなし)	1-5, 9-12 6-8, 13-29
X A	JP 2003-192867 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 07. 09, 特許請求 の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 9-12 2, 4-8, 13-29
PX	WO 2016/136760 A1 (株式会社クラレ) 2016. 09. 01, 請求の範囲, 実 施例 & JP 2017-57419 A & TW 201638131 A	1-12
PX	JP 2016-108224 A (株式会社クラレ) 2016. 06. 20, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2016/076336 A1	1-6, 8-12, 14- 16, 20-29