

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104740 A1

- (51) 国際特許分類:
C08C 19/02 (2006.01) C08C 19/25 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086316
 - (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
 - (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 2014-263364 2014年12月25日(25.12.2014) JP
 - (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 小出 洋平(KOIDE Youhei); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 原内 洋輔(HARAUCHI Yosuke); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 石黒 淳(ISHIGURO Atsushi); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 小原 禎二(KOHARA Teiji); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
 - (74) 代理人: 大石 治仁(OHISHI Haruhito); 〒1010047 東京都千代田区内神田2丁目5番3号 兎谷ビル1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, 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, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BLOCK COPOLYMER HYDRIDE AND LAMINATED GLASS

(54) 発明の名称: ブロック共重合体水素化物および合わせガラス

(57) Abstract: The present invention is a block copolymer hydride (D) which is obtained by hydrogenating a block copolymer (C) that is composed of two or more polymer blocks (A) that are mainly composed of a monomer unit derived from an aromatic vinyl compound and one or more polymer blocks (B) that are mainly composed of a monomer unit derived from a chain conjugated diene compound. This block copolymer hydride (D) has a low-temperature-side tan δ peak temperature within the range of from -20° to 20°C and a high-temperature-side tan δ peak temperature at 100°C or more with respect to the dynamic viscoelasticity characteristics. This block copolymer hydride (D) is obtained by hydrogenating 90% or more of all the unsaturated bonds, namely, carbon-carbon unsaturated bonds in the main chain and side chains and carbon-carbon unsaturated bonds of aromatic rings of a block copolymer (C) wherein: if wA is the weight fraction of the polymer blocks (A) in the whole block copolymer (C) and wB is the weight fraction of the polymer blocks (B) in the whole block copolymer (C), wA:wB is from 15:85 to 40:60; and the content ratio of structural units derived from 1, 2- and 3, 4-addition polymerization in the structural units derived from chain conjugated diene compounds in the polymer blocks (B) is 40% by weight or more. In addition, this block copolymer hydride (D) has a weight average molecular weight of 40,000-200,000.

(57) 要約: 本発明は、芳香族ビニル化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [A] の2つ以上と、鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [B] の1つ以上とからなるブロック共重合体 [C] を水素化したブロック共重合体水素化物 [D] であって、動的粘弾性特性における低温側の $\tan \delta$ のピーク温度が-20~20°Cにあり、かつ、高温側の $\tan \delta$ のピーク温度が100°C以上であるブロック共重合体水素化物 [D] である。該ブロック共重合体水素化物 [D] は、ブロック共重合体全体 [C] に占める、重合体ブロック [A] の重量分率をwA、重合体ブロック [B] の重量分率をwBとしたときに、(wA:wB)が15:85~40:60であり、重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の内、1, 2-および3, 4-付加重合由来の構造単位の含有割合が40重量%以上であるブロック共重合体 [C] の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合の90%以上が水素化されたものであり、かつ、重量平均分子量が40,000~200,000のものである。

WO 2016/104740 A1

明 細 書

発明の名称：ブロック共重合体水素化物および合わせガラス

技術分野

[0001] 本発明は、特定の粘弾性特性を有するブロック共重合体水素化物、該ブロック共重合体水素化物またはその変性物からなるシートを中間膜として使用した、遮音性に優れた合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 合わせガラスは、衝突物により割れた場合にもガラス破片の飛散が少なく、また、衝突物の貫通に対しても抵抗することができるため、安全性が高い。そのため、自動車、航空機、建築物等の窓ガラス、壁材、床材、屋根材等として広く使用されている。

また、近年、自動車等の快適性を高めるため、遮音性を高めた合わせガラスが使用されるようになった。ガラスはダンピング性能が低い材料である。例えば、厚さ3mm程度のガラスを貼り合わせた合わせガラスでは、周波数2000～3000Hz付近の中高音域において、コインシデンス効果によって音響透過損失量が低下し、遮音性が低下する。このため、ダンピング性能に優れる樹脂中間膜を使用してガラスを貼り合わせることにより、破損時のガラス破片の飛散防止と同時にコインシデンス効果を低減して遮音性能を向上させる方法が知られている。

[0003] このような合わせガラス板としては、例えば、(a)樹脂中間膜に2種のポリビニルアセタールに可塑剤を配合した積層中間膜を使用したもの(特許文献1～3)、(b)補強性フィルムの両側に粘着性付与したブチルゴム系あるいは熱可塑性ブロック共重合体ゴム系からなるゴム層を積層した中間膜を使用したもの(特許文献4)、(c)水添スチレン・ジエンブロック共重合体層の両側にポリビニルアセタール系樹脂等からなる接着性樹脂層を積層した中間膜を使用したもの(特許文献5、6)等が挙げられる。

[0004] しかし、合わせガラス板の中間膜として広く用いられている可塑剤を多く

含むポリビニルアセタール系樹脂は、軟化点が比較的低いために、貼合わせ後において、熱によりガラス板がずれたり、気泡が発生する場合があった。また、吸湿性が高いために、高湿度雰囲気下に長期間に亘り放置しておくと、周辺部から次第に白色化すると共に、ガラスとの接着力が低下したり、ガラスを貼り合わせる前において、ガラスとの接着力を制御するために厳密に含水率管理を必要とする（非特許文献1）等の問題点を有していた。

[0005] また、中間膜にゴム層を含む合わせガラス板は、破損時のガラス破片の飛散防止や耐貫通性に優れ、遮音性能も優れるが、透明性や耐熱性が劣る等の問題点を有している。

[0006] 一方、特許文献7, 8には、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックと、共役ジエン化合物からなる重合体ブロックとからなるブロック共重合体又はその水素化物であって、共役ジエン化合物が3, 4結合及び/又は1, 2結合で重合し、粘弾性特性における損失正接（以下、「 $\tan \delta$ 」ということがある。）のピーク温度が 0°C 以上となる重合体ブロックを導入することにより、振動、騒音を低減する制震性能に優れた材料が得られることが開示されている。

しかしながら、これらの文献には、合わせガラスのコインシデンス効果の低減に関しては記載がない。

[0007] また、特許文献9には、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合体ブロック（以下、「重合体ブロック[A]」ということがある。）と、鎖状共役ジエン化合物を主成分とする重合体ブロック（以下、「重合体ブロック[B]」ということがある。）とからなり、全重合体ブロック[A]のブロック共重合体全体に占める重量分率を w_A とし、全重合体ブロック[B]のブロック共重合体全体に占める重量分率を w_B としたときに、 w_A と w_B との比（ $w_A : w_B$ ）が30 : 70 ~ 60 : 40であるブロック共重合体の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合の90%以上を水素化して得られるブロック共重合体水素化物に、アルコキシシリル基が導入されたブロック共重合体水素化物を含有する接

着剤を用いた合わせガラスが開示されている。

しかしながら、この文献には遮音性能を付与する技術の開示はない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平4－254444号公報（US5, 190, 826）
特許文献2：特開平6－000926号公報
特許文献3：特開平9－156967号公報
特許文献4：特開平1－244843号公報
特許文献5：特開2007－91491号公報
特許文献6：特開2009－256128号公報
特許文献7：特開平2－102212号公報
特許文献8：特開平2－300218号公報
特許文献9：国際公開第WO2013／176258号（US2015／0104654A）

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：藤崎靖之、日化協月報、35（10）、28（1982）

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、上述した従来技術に鑑みてなされたものであり、特定のブロック共重合体水素化物、該ブロック共重合体水素化物またはその変性物からなる合わせガラス用中間膜を使用した、遮音性に優れた合わせガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、耐熱性、耐湿性、遮音性等に優れた合わせガラスを得るための中間膜の材料に関して鋭意検討を進めた。その結果、芳香族ビニル化合物を主成分とする重合体ブロックと、鎖状共役ジエン化合物を主成分とする重合体ブロックを有するブロック共重合体（以下、「ブロック共重合体 [C

）」ということがある。)の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素-炭素不飽和結合を水素化したブロック共重合体水素化物(以下、「ブロック共重合体水素化物 [D]」ということがある。)において、重合体ブロック [B] から構成されるソフトセグメントのガラス転位温度(以下、「 T_{g1} 」ということがある。)が特定の温度範囲にあるブロック共重合体水素化物 [D] からなる中間膜を使用すると、得られる合わせガラスのコインシデンス効果が低減され、遮音性能が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

ここでいうガラス転位温度(以下、「 T_g 」ということがある。)は、ブロック共重合体水素化物 [D] の動的粘弾性特性における $\tan \delta$ のピークトップ温度から求めた値であり、ブロック共重合体水素化物 [D] のソフトセグメントに由来する低温側のガラス転位温度を T_{g1} 、ハードセグメントに由来する高温側のガラス転位温度を T_{g2} とした。

[0012] かくして本発明によれば、下記(1)~(4)のブロック共重合体水素化物、変性ブロック共重合体水素化物、それからなるシート、及び合わせガラスが提供される。

(1) 芳香族ビニル化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [A] の2つ以上と、鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [B] の1つ以上とからなるブロック共重合体 [C] を水素化したブロック共重合体水素化物 [D] であって、動的粘弾性特性における低温側の $\tan \delta$ のピーク温度が $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ にあり、かつ、高温側の $\tan \delta$ のピーク温度が 100°C 以上であることを特徴とするブロック共重合体水素化物 [D] 。

該ブロック共重合体水素化物 [D] は、重合体ブロック [A] の全量がブロック共重合体全体 [C] に占める重量分率を w_A とし、重合体ブロック [B] の全量がブロック共重合体全体 [C] に占める重量分率を w_B としたときに、 w_A と w_B との比 ($w_A : w_B$) が $15 : 85 \sim 40 : 60$ であり、重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の内、1,

2-および3, 4-付加重合由来の構造単位の含有割合が40重量%以上であるブロック共重合体[C]の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合の90%以上が水素化されたものであり、かつ、

重量平均分子量が40,000~200,000のものである。

(2) (1)に記載のブロック共重合体水素化物[D]にアルコキシシリル基が導入されてなる変性ブロック共重合体水素化物[E]。

(3) ガラス板の間に、(1)に記載のブロック共重合体水素化物[D]及び/又は(2)に記載の変性ブロック共重合体水素化物[E]からなるシートの少なくとも1枚を中間膜として介在させ、当該ガラス板を接着一体化してなることを特徴とする合わせガラス。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、特定のブロック共重合体水素化物及びそれから成るシートを中間膜として使用した遮音性の改善された合わせガラスが提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例及び比較例で得られた試験片を用いて測定した、周波数に対する音響透過損失のデータを示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

1. ブロック共重合体水素化物[D]

本発明のブロック共重合体水素化物[D]は、その前駆体であるブロック共重合体[C]の主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合の90%以上を水素化して得られるものであって、動的粘弾性特性における低温側の $\tan \delta$ のピーク温度が $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ にあり、かつ、高温側の $\tan \delta$ のピーク温度が 100°C 以上であることを特徴とする。

[0016] ブロック共重合体[C]は、2つ以上の重合体ブロック[A]と、1つ以上の重合体ブロック[B]から構成される。

[0017] (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由来の構造単位を主成分とするものである。重合体ブロック [A] 中の、芳香族ビニル化合物由来の構造単位の含有割合は、通常 95 重量%以上、好ましくは 98 重量%以上である。重合体ブロック [A] 中の、芳香族ビニル化合物由来の構造単位以外の成分としては、鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又はその他のビニル化合物由来の構造単位が挙げられる。その含有割合は、5 重量%以下、好ましくは 2 重量%以下である。

重合体ブロック [A] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位及び／又はその他のビニル化合物由来の構造単位の含有割合が高くなりすぎると、本発明のブロック共重合体水素化物 [D] のハードセグメントの T_g が低下し、ブロック共重合体水素化物 [D] からなるシートの耐熱性が低下するおそれがある。

ブロック共重合体水素化物 [D] に含まれる 2 つの重合体ブロック [A] は、上記の範囲を満足すれば互いに同じであっても、異なっても良い。

[0018] (重合体ブロック [B])

重合体ブロック [B] は、鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位を主成分とするものである。重合体ブロック [B] に占める、鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の含有割合は、通常 80 重量%以上、好ましくは 90 重量%以上、より好ましくは 95 重量%以上である。重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位以外の成分としては、芳香族ビニル化合物由来の構造単位及び／又はその他のビニル化合物由来の構造単位が挙げられる。その含有割合は、通常 20 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、より好ましくは 5 重量%以下である。

[0019] 重合体ブロック [B] は、鎖状共役ジエン化合物の一部が、1, 2 結合及び／又は 3, 4 結合で重合した構造単位 (1, 2-および 3, 4-付加重合由来の構造単位) を有し、残部は 1, 4 結合 (1, 4-付加重合由来の構造単位) で重合した構造単位を有するものである。1, 2 結合及び／又は 3,

4結合で重合した鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の割合は、重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位全体に対して通常40～80重量%、好ましくは50～75重量%、より好ましくは55～70重量%である。1, 2結合及び/又は3, 4結合で重合した鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の含有割合を上記の範囲とすることにより、本発明のブロック共重合体水素化物 [D] のソフトセグメントに由来する T_{g1} を $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲に制御することができ、通常の使用温度領域で遮音性能が発現するようになる。

[0020] (芳香族ビニル化合物)

芳香族ビニル化合物としては、スチレン; α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2, 4-ジイソプロピルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、5-*t*-ブチル-2-メチルスチレン等の、置換基として炭素数1～6のアルキル基を有するスチレン類; 4-クロロスチレン、ジクロロスチレン、4-モノフルオロスチレン等の、置換基としてハロゲン原子を有するスチレン類; 4-メトキシスチレン等の、置換基として炭素数1～6のアルコキシ基を有するスチレン類; 4-フェニルスチレン等の、置換基としてアリアル基を有するスチレン類; 1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類; 等が挙げられる。これらの中でも、吸湿性の観点から、スチレン、置換基として炭素数1～6のアルキル基を有するスチレン類等の、極性基を含有しない芳香族ビニル化合物が好ましく、工業的な入手の容易さから、スチレンが特に好ましい。

[0021] (鎖状共役ジエン化合物)

鎖状共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン等が挙げられ、吸湿性の観点から、極性基を含有しない鎖状共役ジエン系化合物が好ましく、工業的な入手の容易さから、1, 3-ブタジエン、イソプレンがより好ましく、ブロック共重合体水素化物 [D] のソフトセグメントの T_{g1} を -20

～20℃の範囲に制御し易いことからイソプレンが特に好ましい。

[0022] (その他のビニル化合物)

その他のビニル化合物としては、鎖状ビニル化合物や環状ビニル化合物が挙げられる。例えば、ニトリル基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、又はハロゲン基を有していてもよいビニル化合物、不飽和の環状酸無水物、不飽和イミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、吸湿性の観点から、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、4,6-ジメチル-1-ヘプテン等の炭素数2～20の鎖状オレフィン；ビニルシクロヘキサン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルネン等の炭素数5～20の環状オレフィン；等の、極性基を含有しないものが好ましく、炭素数2～20の鎖状オレフィンがより好ましく、エチレン、プロピレンが特に好ましい。

[0023] (ブロック共重合体 [C])

本発明のブロック共重合体水素化物 [D] の前駆体であるブロック共重合体 [C] は、少なくとも2つの重合体ブロック [A] と少なくとも1つの重合体ブロック [B] を含有する高分子である。ブロック共重合体 [C] 中の重合体ブロック [A] の数は、通常3個以下、好ましくは2個であり、重合体ブロック [B] の数は、通常2個以下、好ましくは1個である。

[0024] また、 $Mw(A)_{max}$ は、通常8,000～50,000、好ましくは9,000～40,000、より好ましくは10,000～30,000である。 $Mw(A)_{max}$ をこの範囲とすることにより、本発明のブロック共重合体水素化物 [D] のハードセグメントに由来する Tg_2 を100℃以上にすることができ、耐熱性が良好になる。

[0025] ブロック共重合体 [C] のブロックの形態は、特に限定されず、鎖状型ブロックでもラジアル型ブロックでも良いが、鎖状型ブロックであるのが機械的強度に優れ好ましい。ブロック共重合体 [C] の最も好ましい形態は、重合体ブロック [B] の両端に重合体ブロック [A] が結合したトリブロック

共重合体 ([A]–[B]–[A]) である。

[0026] ブロック共重合体 [C] 中の、全重合体ブロック [A] がブロック共重合体 [C] に占める重量分率を w_A とし、重合体ブロック [B] がブロック共重合体 [C] に占める重量分率を w_B とした時に、 w_A と w_B との比 ($w_A : w_B$) は、15 : 85 ~ 40 : 60、好ましくは 17 : 83 ~ 35 : 65、より好ましくは 20 : 80 ~ 30 : 70 である。 w_B が小さすぎる場合は、本発明のブロック共重合体水素化物 [D] の遮音性能が低下する懸念がある。 w_B が多すぎる場合は、耐熱性が低下する懸念がある。

[0027] ブロック共重合体 [C] の分子量は、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で、通常 40,000 ~ 200,000、好ましくは 50,000 ~ 170,000、より好ましくは 60,000 ~ 150,000 である。また、ブロック共重合体 [C] の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは 3 以下、より好ましくは 2 以下、特に好ましくは 1.5 以下である。

[0028] ブロック共重合体 [C] の製造方法としては、例えば、リビングアニオン重合等の方法により、芳香族ビニル化合物を主成分として含有するモノマー混合物 (a) と鎖状共役ジエン系化合物を主成分として含有するモノマー混合物 (b) を交互に重合させる方法；芳香族ビニル化合物を主成分として含有するモノマー混合物 (a) と鎖状共役ジエン系化合物を主成分として含有するモノマー混合物 (b) を順に重合させた後、重合体ブロック [B] の末端同士を、カップリング剤によりカップリングさせる方法；等が挙げられる。

ここで、モノマー混合物 (a) は、芳香族ビニル化合物を、混合物 (a) 全体に対し、通常 95 重量%以上、好ましくは 98 重量%以上含有するものである。また、モノマー混合物 (b) は、混合物 (b) 全体に対し、鎖状共役ジエン化合物を、通常 80 重量%以上、好ましくは 90 重量%以上、より好ましくは 95 重量%以上含有するものである。

[0029] 用いるカップリング剤は、特に限定されない。例えば、1, 2-ジブromoエタン、メチルジクロロシラン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、ジビニルベンゼン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、エポキシ化アマニ油、テトラクロロゲルマニウム、テトラクロロスズ、ブチルトリクロロスズ、ブチルトリクロロシラン、ジメチルクロロシラン、1, 4-クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン等が挙げられる。

[0030] ブロック共重合体 [C] 中の重合体ブロック [B] は、鎖状共役ジエン化合物及び必要に応じて芳香族ビニル化合物及びその他のビニル化合物を、ランダム化剤として電子供与原子を有する特定の化合物の存在下で重合させることにより、3, 4結合及び/又は1, 2結合で重合した鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の含有量を増加させたランダム共重合体ブロックである。3, 4結合及び/又は1, 2結合で重合した鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位の含有量はランダム化剤の添加量により制御することができる。

[0031] 電子供与原子を有する化合物としては、酸素(O)、窒素(N)等の電子供与原子を有する化合物が好ましい。電子供与原子を有する化合物としては、エーテル化合物、第3級アミン化合物、ホスフィン化合物等が挙げられる。これらの化合物の中でも、ランダム共重合体ブロックの分子量分布を小さくすることができ、その水素添加反応を阻害し難い観点から、エーテル化合物が好ましい。

[0032] 電子供与原子を有する化合物の具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリ

コールジイソプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジ(2-テトラヒドロフリル)メタン、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、テトラメチルエチレンジアミン等を挙げることができる。これらの電子供与原子を有する化合物は、鎖状共役ジエン化合物の量100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~1重量部の割合で用いられる。

[0033] (ブロック共重合体水素化物 [D])

本発明のブロック共重合体水素化物 [D] は、上記のブロック共重合体 [C] の主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合を水素化したものである。ブロック共重合体水素化物 [D] の主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合に対する水素化率は通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。水素化率が高いほど、成形体の耐候性、耐熱性及び透明性が良好である。

ブロック共重合体水素化物 [D] の主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合に対する水素化率は通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは99%以上である。水素化率が高いほど、成形体の耐候性、耐熱性及び透明性が良好である。

また、ブロック共重合体水素化物 [D] の、共役ジエンに由来する炭素-炭素不飽和結合の水素化率は、通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。また、芳香族ビニル化合物に由来する芳香環の炭素-炭素不飽和結合の水素化率は、通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。

[0034] ブロック共重合体水素化物 [D] の水素化率は、¹H-NMRやGPCによるUV検出器とRI検出器とのピーク面積の比較等により求めることができる。

[0035] 不飽和結合の水素化方法や反応形態等は特に限定されず、公知の方法にしたがって行えばよいが、水素化率を高くでき、重合体鎖切断反応の少ない水

素化方法が好ましい。このような水素化方法としては、例えば、WO 2011/096389号パンフレット、WO 2012/043708号パンフレット等に記載された方法を挙げることができる。

[0036] 水素化反応終了後においては、水素化触媒及び／又は重合触媒を反応溶液から除去した後、得られた溶液からブロック共重合体水素化物 [D] を回収することができる。回収されたブロック共重合体水素化物 [D] の形態は限定されるものではないが、通常はペレット形状にして、その後のシートの成形加工や変性反応に供することができる。

[0037] ブロック共重合体水素化物 [D] の分子量は、THFを溶媒としたGPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で、通常40,000~200,000、好ましくは50,000~170,000、より好ましくは60,000~150,000である。また、ブロック共重合体水素化物 [D] の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、特に好ましくは1.5以下にする。 M_w 及び M_w/M_n が上記範囲となるようにすると、成形したシートの耐熱性や機械的強度が良好である。

[0038] ブロック共重合体 [C] において、重合体ブロック [A] 及び／又は重合体ブロック [B] が複数存在する際、重合体ブロック [A] の中で、重量平均分子量が最大の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(A)_{max}$ 、重量平均分子量が最少の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(A)_{min}$ とし、重合体ブロック [B] の中で、重量平均分子量が最大の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(B)_{max}$ 、重量平均分子量が最少の重合体ブロックの重量平均分子量を $M_w(B)_{min}$ としたとき、 $M_w(A)_{max}$ と $M_w(A)_{min}$ との比 ($M_w(A)_{max}/M_w(A)_{min}$)、及び $M_w(B)_{max}$ と $M_w(B)_{min}$ との比 ($M_w(B)_{max}/M_w(B)_{min}$) は、それぞれ5.0以下、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下である。 $M_w(A)_{max}$ と $M_w(A)_{min}$ の比が5を超える場合は、ブロック共重合体水素化物 [D] の弾性率が高くなるが、機械的強度が脆くなるおそれがある。

$M_w(B)_{max}$ と $M_w(B)_{min}$ の比が5を超える場合は、高温側のガラス転位温度 T_{g2} が低下し、耐熱性が低下する。

[0039] 2. アルコキシシリル基を有する変性ブロック共重合体水素化物 [E]

本発明のアルコキシシリル基を有する変性ブロック共重合体水素化物（以下、変性ブロック共重合体水素化物 [E]）ということがある。）は、前記のブロック共重合体水素化物 [D] にアルコキシシリル基が導入されたものである。アルコキシシリル基を導入することにより、ガラス等の無機物や金属等に対する接着性が付与される。

[0040] アルコキシシリル基としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロポキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、プロピルジメトキシシリル基、プロピルジエトキシシリル基等のアルキルジアルコキシシリル基；ジメチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、ジエチルエトキシシリル基、ジプロピルメトキシシリル基、ジプロピルエトキシシリル基等のジアルキルアルコキシシリル基；フェニルジメトキシシリル基、フェニルジエトキシシリル基等のアリールジアルコキシシリル基；等が挙げられる。これらの中でも、製造原料の入手容易性等の観点から、トリアルコキシシリル基、アルキルジアルコキシシリル基が好ましい。

[0041] アルコキシシリル基は、上記ブロック共重合体水素化物 [D] に直接結合していても、2価の有機基を介して結合していても良い。2価の有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の炭素数1～10のアルキレン基；1,4-フェニレン基、1,4-ナフタレン基等の炭素数6～20のアリーレン基； $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 等のエステル基； $-C(=O)-$ ；及びこれらの組み合わせ；等が挙げられる。

[0042] アルコキシシリル基の導入量は、通常、ブロック共重合体水素化物 [D] の100重量部に対し、0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部

、より好ましくは0.3～3重量部である。アルコキシシリル基の導入量が少なすぎると、ガラス用接着シートとした場合にガラスとの接着性が不十分となり、アルコキシシリル基の導入量が多すぎると、微量の水分等で分解されたアルコキシシリル基同士の架橋度が高くなり、ガラスとの接着性が低下し易くなるという問題を生じる。

アルコキシシリル基の導入量は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル（導入量が少ない場合は積算回数を増やす）を測定し、該当するシグナルの面積比から算出することができる。

[0043] 変性ブロック共重合体水素化物 [E] の製造方法は特に限定されない。変性ブロック共重合体水素化物 [E] は、例えば、有機過酸化物の存在下に、ブロック共重合体水素化物 [D] とエチレン性不飽和シラン化合物とを反応させることにより得ることができる。

[0044] 用いるエチレン性不飽和シラン化合物としては、有機過酸化物の存在下で、ブロック共重合体水素化物 [D] とグラフト重合し、ブロック共重合体水素化物 [D] にアルコキシシリル基を導入できるものであれば、特に限定されない。

[0045] エチレン性不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン等のビニル基を有するアルコキシシラン；アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等のアリル基を有するアルコキシシラン；*p*-スチリルトリメトキシシラン、*p*-スチリルトリエトキシシラン等の*p*-スチリル基を有するアルコキシシラン；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の3-メタクリロキシプロピル基を有するアルコキシシラン；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の3-アクリロキシプロピル基を有するアルコキシシラン；2-ノルボルネン-5-イルトリメトキ

シシラン等の2-ノルボルネン-5-イル基を有するアルコキシシラン；等が挙げられる。

[0046] これらの中でも、得られる変性ブロック共重合体水素化物 [E] の低吸湿性の観点から、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシランが好ましい。これらのエチレン性不飽和シラン化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

エチレン性不飽和シラン化合物の使用量は、ブロック共重合体水素化物 [D] の100重量部に対して、通常0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部、より好ましくは0.3~3重量部である。

[0047] 用いる有機過酸化物としては、ラジカル反応開始剤として機能するものであれば、特に限定されず、例えば、ジベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシアセテート、2,2-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3、t-ブチルヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ラウロイルパーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、p-メントンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0048] 本発明においては、これらの中でも、1分間半減期温度が170~200℃のものが好ましい。具体的には、t-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3等が好適に用いられる。

有機過酸化物の使用量は、ブロック共重合体水素化物100重量部に対して、通常0.01～3.0重量部、好ましくは0.2～2.0重量部、より好ましくは0.3～1.0重量部である。

[0049] 有機過酸化物の存在下、ブロック共重合体水素化物[D]とエチレン性不飽和シラン化合物とを反応させる方法は、特に限定されないが、二軸混練機のような、連続して加熱混練及び押出しができる装置を用いる方法が好ましい。例えば、ブロック共重合体水素化物[D]、エチレン性不飽和シラン化合物及び有機過酸化物を含む混合物を、二軸混練機にてブロック共重合体水素化物[D]の溶融温度以上で加熱溶融させて、所望の時間混練することにより、目的物である変性ブロック共重合体水素化物[E]を得ることができる。

[0050] 加熱混練温度は、通常180～230℃、好ましくは190～210℃、より好ましくは200～210℃である。この温度範囲であれば、ブロック共重合体水素化物[D]が適度な溶融粘度を有するため、混練が容易であり、また、アルコキシシリル基が反応することなく維持されるため好ましい。

加熱混練時間は、通常0.3～5分、好ましくは0.5～3分、より好ましくは0.7～2分程度である。混練時間は使用する有機過酸化物の通常80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上が分解するような時間となるように適宜決定することができる。有機過酸化物の分解する割合は、過酸化物の所定温度における半減期の数値により推算することができる。

二軸混練機、短軸押出し機等の連続混練設備を使用する場合は、滞留時間が上記範囲になるようにして、連続的に混練、押出しをすればよい。

[0051] 変性ブロック共重合体水素化物[E]の分子量は、導入されるアルコキシシリル基の量が少ないため、原料として用いたブロック共重合体水素化物[D]の分子量と実質的には変わらない。一方、過酸化物の存在下で、エチレン性不飽和シラン化合物と反応させるため、重合体の架橋反応、切断反応が併発し、変性ブロック共重合体水素化物[E]の分子量分布の値は大きくな

る。

変性ブロック共重合体水素化物 [E] の分子量は、THF を溶媒としたGPC により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) で、通常 40,000~200,000、好ましくは 50,000~150,000、より好ましくは 60,000~100,000 である。また、分子量分布 (Mw/Mn) は、好ましくは 3.5 以下、より好ましくは 2.5 以下、特に好ましくは 2.0 以下である。Mw 及び Mw/Mn が上記範囲となるようにすると、変性ブロック共重合体水素化物 [E] で成形したシートを中間膜として使用した合わせガラスの耐熱性や機械的強度が維持される。

[0052] (配合剤)

本発明のブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] は、樹脂に一般的に配合される各種の配合剤を配合した樹脂組成物として用いることができる。好ましい配合剤としては、柔軟性、接着温度の低下及び金属との接着性等を調整するための軟化剤及び粘着付与剤；耐熱安定性、耐光安定性、加工性等を高めるための、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、及びブロッキング防止剤；等が挙げられる。

[0053] 軟化剤の具体例としては、ポリイソブチレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリ-1-オクテン、エチレン・ α -オレフィン共重合体等の低分子量体及びその水素化物；ポリイソプレン、ポリイソプレン-ブタジエン共重合体等の低分子量体及びその水素化物等が挙げられる。軟化剤は 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0054] 粘着付与剤の具体例としては、ロジン系樹脂；テルペン系樹脂；クマロン・インデン樹脂；スチレン系樹脂；脂肪族系、脂環族系又は芳香族系の石油樹脂；及びそれらの水素添加物等が挙げられる。これらの粘着付与剤は 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0055] 酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤等は、それぞれ 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化

防止剤等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、アクリロニトリル系化合物、トリアジン系化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体等が挙げられる。光安定剤としてはヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。

これら配合剤のトータルの配合量は、樹脂組成物全体に対して、通常0.01重量%~5重量%、好ましくは0.05重量%~3重量%である。

[0056] ブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] に配合剤を添加する方法としては、特に限定されず、公知の方法が採用できる。例えば、二軸混練機、ロール、ブラベンダー、押出機等でブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] を熔融状態にして、各種配合剤を添加し、混練する方法が挙げられる。

[0057] 3. ブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] からなるシート

本発明のブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] からなるシート（以下、シート [F] ということがある。）は、上記のブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] を熔融押出し成形等の方法によりシート状に成形されたものである。シート [F] の厚さは、通常、0.1~10mm、好ましくは0.2~5mm、より好ましくは0.3~2mmである。

[0058] 本発明のシート [F] は、通常、ブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] を、押出機によって熔融させて、当該押出機に取り付けられたTダイからフィルム状に押出し、押出されたシートを少なくとも1つの冷却ロールに密着させて成形して引き取る方法で成形されるものである。

[0059] 熔融押出し成形での成形条件は、使用するブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] の組成や分子量等に合わせて適宜選択される。

押し出し機のシリンダー温度は、通常170～260℃、より好ましくは180～250℃の範囲で設定される。

シート引取り機の冷却ロールの温度は、通常50～200℃、好ましくは70～180℃の範囲で設定される。

成形されたシート[F]は、ロール状に巻いたり、切断して枚葉にして、ガラス板や金属板の貼り合わせ用中間膜、制震材等に利用することができる。

[0060] 熔融押し出されるシート[F]の厚さは、適宜選定することができる。例えば、自動車用の合わせガラスに遮音性を付与する観点からは、中間膜の厚さは、通常0.2～2mm、好ましくは0.3～1.5mmである。この範囲にある場合、厚さ0.7～2.2mmの2枚のガラスを貼り合わせてコインシデンス効果を低減し、同時に経済性にも好ましい。

[0061] 4. 合わせガラス

本発明の合わせガラスは、少なくとも2枚のガラス板の間に、本発明のブロック共重合体水素化物[D]及び／又は変性ブロック共重合体水素化物[E]からなるシート[F]を介在させ、積層一体化させてなる合わせガラス（以下、合わせガラス[G]ということがある。）である。

[0062] 変性ブロック共重合体水素化物[E]からなるシート[F]は、ガラスとの強固な接着性を有するため、特別な接着剤を使用することなくガラス板と貼り合わせることができる。

ブロック共重合体水素化物[D]からなるシート[F]は、ガラスに対する接着性は弱いため、接着剤を介してガラス板と貼り合わせることが望ましい。接着剤としては本発明の変性ブロック共重合体水素化物[E]が好ましいが、本発明の変性ブロック共重合体水素化物[E]以外の、例えばWO2012/043708号パンフレット、WO2013/176258号パンフレット等に記載されている変性ブロック共重合体水素化物等も好ましく使用できる。

[0063] 本発明の合わせガラスは、少なくとも、第1のガラス板、ブロック共重合

体水素化物 [D] 及び／又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] からなるシート [F]、及び第2のガラス板の順に積層してなる合わせガラスである。また、ガラス板とブロック共重合体水素化物 [D] 及び／又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] からなるシート [F] の間に接着剤層が有っても良い。

[0064] 好ましい層構成は、ガラス／変性ブロック共重合体水素化物 [E] ／ガラス、ガラス／ブロック共重合体水素化物 [D] ／ガラス、ガラス／変性ブロック共重合体水素化物 [E] ／ブロック共重合体水素化物 [D] ／変性ブロック共重合体水素化物 [E] ／ガラス、ガラス／接着剤層／ブロック共重合体水素化物 [D] ／接着剤層／ガラス、ガラス／接着剤層／変性ブロック共重合体水素化物 [E] ／接着剤層／ガラス、ガラス／変性ブロック共重合体水素化物（ソフトセグメントに由来する T_g が -50°C 付近であるもの）／ブロック共重合体水素化物 [D] ／変性ブロック共重合体水素化物（ソフトセグメントに由来する T_g が -50°C 付近であるもの）／ガラス、等である。ここで、「 -50°C 付近」は、 -55°C から -45°C の温度を意味する。

[0065] 本発明の合わせガラスにおいて、用いる第1のガラス板と第2のガラス板同士は、厚みや材質等が互いに同一であっても、相異なってもよい。使用するガラス板の厚みは特に限定されないが、通常 $0.5\sim 4\text{ mm}$ 、好ましくは $0.7\sim 3\text{ mm}$ 、より好ましくは $1.0\sim 2.5\text{ mm}$ である。また例えば、厚さ 1.0 mm のガラス板（第1のガラス板）／変性ブロック共重合体水素化物 [E] ／厚さ 0.7 mm の薄膜ガラス板（第2のガラス板）のように、異なる厚みのガラス板を使用することもできる。

[0066] 使用するガラス板の材質は特に限定されない。例えば、アルミノシリケート酸ガラス、アルミノホウケイ酸ガラス、ウランガラス、カリガラス、ケイ酸ガラス、結晶化ガラス、ゲルマニウムガラス、石英ガラス、ソーダガラス、鉛ガラス、バリウム珪酸ガラス、珪酸ガラス等が挙げられる。

[0067] 本発明の合わせガラスを製造するには、少なくとも、第1のガラス板、ブロック共重合体水素化物 [D] 及び／又は変性ブロック共重合体水素化物 [

E] からなるシート [F]、第2のガラス板をこの順に重ねて積層物を得、このものを減圧可能な耐熱性の樹脂製袋に入れて脱気後、オートクレーブを使用して、加熱加圧下で接着させる方法；前記積層物を真空ラミネータを用いて加熱減圧下で接着させる方法；等が適用できる。

[0068] 本発明の合わせガラスは、吸湿性及び透湿性が小さいブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] からなる中間膜を使用することを特徴とする。従って、合わせガラス端面の遮水処理を施すことなく、高温高湿度環境下で使用した場合であっても、ガラスと中間膜の界面の剥離や白化する等の不具合が発生することが少ない。

[0069] 本発明の合わせガラスは、自動車の窓ガラス、建築物の窓ガラス、屋根用ガラス、部屋用遮音仕切り壁、自動車のリヤガラスやサンルーフ用ガラス、鉄道車両や船舶用の窓ガラス等として有用である。

実施例

[0070] 以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

[0071] 本実施例における評価は、以下の方法によって行う。

(1) 重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn)

ブロック共重合体及びブロック共重合体水素化物の分子量は、テトラヒドロフランを溶離液とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による標準ポリスチレン換算値として、38℃において測定した。

測定装置として、東ソー社製、HLC8020GPCを用いた。

(2) 重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の内、1, 2-および3, 4-付加重合由来の構造単位の割合

重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の内、1, 2-および3, 4-付加重合由来の構造単位の割合は、ブロック共重合体 [C] の¹H-NMRスペクトル (重クロロホルム中) から、ポリマー主鎖にある炭素-炭素不飽和結合部の炭素に結合した¹Hと、ポリマー側鎖にある炭

素-炭素不飽和結合部の炭素に結合した¹Hの比率から算出した。

(3) 水素化率

ブロック共重合体水素化物 [D] の水素化率は、前駆体であるブロック共重合体 [C] の芳香族ビニル化合物由来の繰り返し単位に含まれる芳香環の炭素-炭素不飽和結合及び鎖状共役ジエン由来の繰り返し単位に含まれる炭素-炭素不飽和結合の合計に対して水素化された炭素-炭素結合の割合である。

ブロック共重合体水素化物 [D] の水素化率は、¹H-NMRスペクトル又はGPC分析により算出される。水素化率99%以下の領域は、¹H-NMRスペクトルを測定して算出し、99%を超える領域は、GPC分析により、UV検出器とRI検出器によるピーク面積の比率から算出した。

[0072] (4) ガラス転移温度 (T_g)

ブロック共重合体水素化物 [D] 又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] をプレス成形して、長さ50mm、幅10mm、厚さ1mmの試験片を作製した。この試験片を用いて、JIS-K7244-4法に基づき、粘弾性測定装置（ティー・エイ・インストルメント・ジャパン社製、ARES）を使用して、-100℃から+150℃の範囲で、昇温速度5℃/分で動的粘弾性特性を測定した。損失正接 $\tan \delta$ の低温側のピークトップ温度から、ソフトセグメントに由来するガラス転移温度T_{g1}、高温側のピークトップ温度から、ハードセグメントに由来するガラス転移温度T_{g2}を求めた。

(5) 遮音性

ブロック共重合体水素化物 [D] 又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] を押し出し成形して得られたシートから、長さ300mm、幅25mmの試験片を切り出した。この試験片を用いて、長さ300mm、幅25mm、厚さ1.2mmの2枚の青板ガラスの間に、1枚もしくは多数枚の試験片を挟持させて音響透過損失測定用の合わせガラス試験片を作製した。

この合わせガラス試験片を用いて、JIS-K7391法に基づき、振動減衰試験装置（リオン社製）を使用して、中央加振法により周波数に対応し

た損失係数を測定した。ここで求めた損失係数と、合わせガラス試験片の共振周波数との比から、周波数に対応した音響透過損失を求めた。

遮音性は、合わせガラス試験片が、周波数2000～4000Hzの範囲で音響透過損失の値が35dBを下まわる領域が無い場合を○（良好）、35dBを下まわる領域が有る場合を×（不良）と評価した。

（6）耐熱性

ブロック共重合体水素化物〔D〕又は変性ブロック共重合体水素化物〔E〕を押出し成形して得られたシートから、長さ300mm、幅300mmの試験片を切り出した。この試験片を用いて、長さ300mm、幅300mm、厚さ1.2mmの2枚の青板ガラスの間に、1枚もしくは多数枚の試験片を挟持させて合わせガラス試験片を作製した。

この合わせガラス試験片を用いて、JIS-R3212法に準じて、沸騰水中（100℃）で、鉛直の状態に浸漬し、2時間保持した後、外観変化の目視評価を行った。

合わせガラスの耐熱性は、合わせガラス試験片に、ひび割れ、気泡、変色、その他欠点が認められない場合を○（良好）、合わせガラス試験片にひび割れ、気泡、変色、その他欠点のいずれかの変化がある場合を×（不良）と評価した。

[0073] [実施例1] ブロック共重合体水素化物〔D1〕の製造

攪拌装置を備え、内部が十分に窒素置換された反応器に、脱水シクロヘキサン270部、エチレングリコールジブチルエーテル0.53部を入れ、さらに、*n*-ブチルリチウム（15%シクロヘキサン溶液）0.47部を加えた。全容を60℃で攪拌しながら、脱水スチレン12.5部を40分間に亘って連続的に反応器内に添加した。添加終了後、そのままさらに60℃で20分間全容を攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、この時点での重合転化率は99.5%であった。

次に、脱水したイソプレン75.0部を、反応液に100分間に亘って連続的に添加し、添加終了後そのまま20分間攪拌を続けた。この時点での重合

転化率は99.5%であった。

その後、更に、脱水スチレン12.5部を、60分間に亘って連続的に添加し、添加終了後そのまま全容を30分間攪拌した。この時点での重合転化率はほぼ100%であった。

[0074] ここで、反応液にイソプロピルアルコール0.5部を加えて反応を停止させた。得られたブロック共重合体[C1]の重量平均分子量(Mw)は84,500、分子量分布(Mw/Mn)は1.03、wA:wB=25:75、全イソプレン由来の構造単位の内、1,2-および3,4-付加重合由来の構造単位の割合は58%であった。

[0075] 次に、上記重合体溶液を、攪拌装置を備えた耐圧反応器に移送し、水素化触媒として珪藻土担持型ニッケル触媒(日揮触媒化成社製、製品名「製品名「E22U」、ニッケル担持量60%)7.0部、及び脱水シクロヘキサン80部を添加して混合した。反応器内部を水素ガスで置換し、さらに溶液を攪拌しながら水素を供給し、温度190℃、圧力4.5MPaにて6時間水素化反応を行った。水素化反応後のブロック共重合体水素化物[D1]の重量平均分子量(Mw)は89,300、分子量分布(Mw/Mn)は1.04であった。

[0076] 水素化反応終了後、反応溶液をろ過して水素化触媒を除去した後、ろ液に、フェノール系酸化防止剤であるペンタエリスリチル・テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](コーヨ化学研究所社製、製品名「Songnox1010」)0.1部を溶解したキシレン溶液1.0部を添加して溶解させた。

次いで、上記溶液を、円筒型濃縮乾燥器(日立製作所社製、コントロール)を用いて、温度260℃、圧力0.001MPa以下で、溶液から溶媒であるシクロヘキサン、キシレン及びその他の揮発成分を除去した。連続して熔融ポリマーをダイからストランド状に押し出し、冷却後、ペレタイザーによりブロック共重合体水素化物[D1]のペレット93部を得た。得られたペレット状のブロック共重合体水素化物[D1]の重量平均分子量(Mw)は88

、400、分子量分布 (M_w/M_n) は1.05、水素化率はほぼ100%であった。

[0077] ブロック共重合体水素化物 [D1] の成形体は、無色透明で、 T_{g1} は -6°C 、 T_{g2} は 109°C であった。ブロック共重合体水素化物 [D1] の組成及び物性値を表1に記載した。

[0078] [実施例2] ブロック共重合体水素化物 [D2] の製造

エチレングリコールジブチルエーテルの量を0.61部、*n*-ブチルリチウム (15%シクロヘキサン溶液) の量を0.45部とする以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

[0079] 重合反応終了後の重合転化率はほぼ100%であった。得られたブロック共重合体 [C2] の重量平均分子量 (M_w) は88,200、分子量分布 (M_w/M_n) は1.03、 $w_A:w_B=25:75$ 、全イソプレン由来の構造単位の内、1,2-および3,4-付加重合由来の構造単位の割合は65%であった。

[0080] 次に、上記重合体の溶液を、実施例1と同様にして水素化反応を行った。その後、実施例1と同様にして、ブロック共重合体水素化物 [D2] のペレット95部を得た。得られたブロック共重合体水素化物 [D2] の重量平均分子量 (M_w) は92,400、分子量分布 (M_w/M_n) は1.05、水素化率はほぼ100%であった。

[0081] ブロック共重合体水素化物 [D2] の成形体は、無色透明で、 T_{g1} は 2°C 、 T_{g2} は 111°C であった。ブロック共重合体水素化物 [D2] の組成及び物性値を表1に記載した。

[0082] [実施例3] ブロック共重合体水素化物 [D3] の製造

エチレングリコールジブチルエーテルの量を0.55部、*n*-ブチルリチウム (15%シクロヘキサン溶液) の量を0.55部とし、重合に供するモノマーを、スチレン15部、イソプレン70部、スチレン15部とする以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

[0083] 重合反応終了後の重合転化率はほぼ100%であった。得られたブロック

共重合体 [C 3] の重量平均分子量 (Mw) は 72,700、分子量分布 (Mw/Mn) は 1.03、wA:wB=30:70、全イソプレン由来の構造単位の内、1,2-および3,4-付加重合由来の構造単位の割合は50%であった。

[0084] 次に、上記重合体の溶液を、実施例1と同様にして水素化反応を行った。その後、実施例1と同様にして、ブロック共重合体水素化物 [D 3] のペレット94部を得た。得られたブロック共重合体水素化物 [D 3] の重量平均分子量 (Mw) は76,100、分子量分布 (Mw/Mn) は1.05、水素化率はほぼ100%であった。

[0085] ブロック共重合体水素化物 [D 3] の成形体は、無色透明で、Tg₁は-14°C、Tg₂は+115°Cであった。

ブロック共重合体水素化物 [D 3] の組成及び物性値を表1に記載した。

[0086] [実施例4] ブロック共重合体水素化物 [D 4] の製造

エチレングリコールジブチルエーテルの量を0.68部、n-ブチルリチウム (15%シクロヘキサン溶液) の量を0.44部とし、重合に供するモノマーを、スチレン10部、イソプレン80部、スチレン10部とする以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

[0087] 重合反応終了後の重合転化率はほぼ100%であった。得られたブロック共重合体 [C 4] の重量平均分子量 (Mw) は89,600、分子量分布 (Mw/Mn) は1.03、wA:wB=20:80、全イソプレン由来の構造単位の内、1,2-および3,4-付加重合由来の構造単位の割合は71%であった。

[0088] 次に、上記重合体の溶液を、実施例1と同様にして水素化反応を行った。その後、実施例1と同様にして、ブロック共重合体水素化物 [D 4] のペレット88部を得た。得られたブロック共重合体水素化物 [D 4] の重量平均分子量 (Mw) は93,800、分子量分布 (Mw/Mn) は1.05、水素化率はほぼ100%であった。

[0089] ブロック共重合体水素化物 [D 4] の成形体は、無色透明で、Tg₁は9°C

、 Tg_2 は104℃であった。ブロック共重合体水素化物 [D4] の組成及び物性値を表1に記載した。

[0090] [表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ブロック共重合体		[C1]	[C2]	[C3]	[C4]
ブロック構成		A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A
wA:wB		25:75	25:75	30:70	20:80
ビニル結合した共役ジエンの比率	%	58	65	50	71
ブロック共重合体水素化物		[D1]	[D2]	[D3]	[D4]
重量平均分子量	—	88,400	92,400	76,100	93,800
水素化率	%	100	100	100	100
Tg ₁	℃	-6	2	-14	9
Tg ₂	℃	109	111	115	104
性状		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明

[0091] [実施例5] 変性ブロック共重合体水素化物 [E1] の製造

実施例1で製造したブロック共重合体水素化物 [D1] のペレット100部に対して、ビニルトリメトキシシラン2.0部及びジ-tert-ブチルパーオキサイド（日油社製、パーブチルD、半減期が1分となる温度：185.9℃）0.2部を添加し、ブレンダーで混合した。この混合物を、二軸押出機（東芝機械社製、TEM37B）を用いて、樹脂温度210℃で、滞留時間が約80秒となるように制御して連続的に混練した。混練した樹脂は、二軸押出機に取り付けたダイを通して、ダイ温度220℃で連続的に押し出し、直径約2.2mmのストランド状にして、空冷して固化した。固化したストランドは、ペレタイザーによりカッティングし、トリメトキシシリル基を有する変性ブロック共重合体水素化物 [E1] のペレット96部を得た。

[0092] 得られた変性ブロック共重合体水素化物 [E1] のペレットの表面のATR法によるIRスペクトルを、赤外分光装置（Thermo Fisher Scientific社製、iS5）を使用して測定した。IRスペクトルには、 1090 cm^{-1} にSi-OCH₃基、 825 cm^{-1} と 739 cm^{-1} にSi-CH₂基に由来する新たな吸収帯が、ビニルトリメトキシシランのそれらの 1075 cm^{-1} 、 808 cm^{-1} 、及び 766 cm^{-1} と異なる位置に観察された。

[0093] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] のペレット 10 部をシクロヘキサン 100 部に溶解させた後、このものを脱水したメタノール 400 部中に注いで変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] を凝固させた。凝固物を濾取し、25℃で真空乾燥して変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] のグラム 9.5 部を単離した。単離したグラムの¹H-NMR スペクトル（重クロロホルム中）では 3.6 ppm にメトキシ基のプロトンに基づく吸収帯が観察され、ピーク面積比からブロック共重合体水素化物 [D 1] の 100 部に対してビニルトリメトキシシラン 1.9 部が結合したものであることが確認された。

[0094] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] の成形体は、無色透明で、 T_{g1} は -5℃、 T_{g2} は 102℃であった。

[0095] [参考例 1] ブロック共重合体水素化物 [D 5] の製造

エチレングリコールジブチルエーテルに代えてジブチルエーテルを使用し、ジブチルエーテルを 0.58 部、*n*-ブチルリチウム（15%シクロヘキサン溶液）の量を 0.43 部とする以外は、実施例 1 と同様にして重合を行った。

[0096] 重合反応終了後の重合転化率はほぼ 100%であった。得られたブロック共重合体 [C 5] の重量平均分子量 (M_w) は 92,300、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.03、 $w_A : w_B = 25 : 75$ 、全イソプレン由来の構造単位の内、1,2-および 3,4-付加重合由来の構造単位の割合は 9%であった。

[0097] 次に、上記重合体の溶液を、実施例 1 と同様にして水素化反応を行った。その後、実施例 1 と同様にして、ブロック共重合体水素化物 [D 5] のペレット 91 部を得た。得られたブロック共重合体水素化物 [D 5] の重量平均分子量 (M_w) は 96,700、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.05、水素化率はほぼ 100%であった。

[0098] ブロック共重合体水素化物 [D 5] の成形体は、無色透明で、 T_{g1} は -50℃、 T_{g2} は 110℃であった。

[0099] [参考例2] ブロック共重合体水素化物 [D 6] の製造

エチレングリコールジブチルエーテルに代えてジブチルエーテルを使用し、ジブチルエーテルを0.58部、*n*-ブチルリチウム（15%シクロヘキサン溶液）の量を0.65部、重合に供するモノマーを、スチレン25部、イソプレン50部、スチレン25部とする以外は、実施例1と同様にして重合を行った。

[0100] 重合反応終了後の重合転化率はほぼ100%であった。得られたブロック共重合体 [C 6] の重量平均分子量 (M_w) は63,300、分子量分布 (M_w/M_n) は1.03、 $w_A:w_B=50:50$ 、全イソプレン由来の構造単位の内、1,2-および3,4-付加重合由来の構造単位の割合は9%であった。

[0101] 次に、上記重合体の溶液を、実施例1と同様にして水素化反応を行った。その後、実施例1と同様にして、ブロック共重合体水素化物 [D 6] のペレット96部を得た。得られたブロック共重合体水素化物 [D 6] の重量平均分子量 (M_w) は66,300、分子量分布 (M_w/M_n) は1.05、水素化率はほぼ100%であった。

[0102] ブロック共重合体水素化物 [D 6] の成形体は、無色透明で、 T_{g1} は -50°C 、 T_{g2} は 137°C であった。

[0103] [参考例3] 変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] の製造

参考例2で製造したブロック共重合体水素化物 [D 6] のペレットを使用して、実施例5と同様にしてトリメトキシシリル基が導入されてなる変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] のペレット96部を得た。

[0104] 得られた変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] のペレットの表面のATR法によるIRスペクトルには、 1090 cm^{-1} にSi-OCH₃基、 825 cm^{-1} と 739 cm^{-1} にSi-CH₂基に由来する新たな吸収帯が、観察され、また、実施例5と同様に分析した結果、ブロック共重合体水素化物 [D 6] の100部に対して、ビニルトリメトキシシラン1.8部が結合したものであることが確認された。

変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] の成形体は、無色透明で、 T_{g1} は -49°C 、 T_{g2} は 129°C であった。

[0105] [参考例4] ブロック共重合体水素化物 [D 1] からなるシート [D 1 F] の作製

実施例1で作製したブロック共重合体水素化物 [D 1] のペレットを、40 mm ϕ のスクリーを備えた押出し機を有するTダイ式フィルム溶融押出し成形機 (Tダイ幅600 mm)、キャストロール (エンボスパターン付き)、及びシート引き取り装置を備えた押出しシート成形機を使用して、溶融樹脂温度 230°C 、Tダイ温度 230°C 、キャストロール温度 40°C の成形条件にて押出し成形し、ブロック共重合体水素化物 [D 1] からなるシート [D 1 F 300] (厚さ $300\ \mu\text{m}$ 、幅 $500\ \text{mm}$) を成形した。得られたシート [D 1 F] は厚さ $25\ \mu\text{m}$ のPETフィルムと共にロールに巻き取り回収した。

[0106] [参考例5] ブロック共重合体水素化物 [D 2] ~ [D 6]、変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] 及び [E 6] からなるシートの作製

実施例2~4及び参考例1~2で作製したブロック共重合体水素化物 [D 2] ~ [D 6] のペレット、実施例5で作製した変性ブロック共重合体水素化物 [E 1] のペレット及び参考例3で作製した変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] を使用し、参考例4で使用したのと同様のシート成形機を使用し、溶融樹脂温度 $210\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、Tダイ温度 $210\sim 230^{\circ}\text{C}$ 、キャストロール温度 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ の成形条件で、参考例4と同様にして、厚さ $300\ \mu\text{m}$ 、幅 $500\ \text{mm}$ のシート [D 2 F 300]、[D 3 F 300]、[D 4 F 300]、[D 5 F 300]、[D 6 F 300]、[E 1 F 300]、[E 6 F 300]、及び、厚さ $80\ \mu\text{m}$ 、幅 $500\ \text{mm}$ のシート [E 6 F 80] を成形し、厚さ $25\ \mu\text{m}$ のPETフィルムと共にロールに巻き取り回収した。

[0107] [参考例6] 鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位から成る重合体ブロック [B] のみを選択的に水素化したブロック共重合体水素化物 [H 1] か

らなるシートの作製

スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体の選択的水素化物 [H 1] (製品名:セプトン 2007、クラレ社製、スチレン含有量:30%、 Tg_1 : $-53^{\circ}C$ 、 Tg_2 : $79^{\circ}C$) のペレットを使用し、参考例4で使用したのと同様のシート成形機を使用し、熔融樹脂温度 $230^{\circ}C$ 、Tダイ温度 $230^{\circ}C$ 、キャストロール温度 $40^{\circ}C$ の成形条件で、参考例4と同様にして、厚さ $300\mu m$ 、幅 $500mm$ のシート [H 1 F 3 0 0] を成形し、厚さ $25\mu m$ のPETフィルムと共にロールに巻き取り回収した。

[0108] [実施例6]

2枚の青板ガラス(厚さ $1.2mm$ 、長さ $300mm$ 、幅 $25mm$)板の間に、参考例5で成形した変性ブロック共重合体水素化物[E 6]から成るシート[E 6 F 8 0]2枚、及び、参考例4で成形したブロック共重合体水素化物[D 1]からなるシート[D 1 F 3 0 0]2枚を、ガラス/[E 6 F 8 0]/[D 1 F 3 0 0]/[D 1 F 3 0 0]/[E 6 F 8 0]/ガラスの順に積層した。

[0109] この積層物を、NY/接着層/PPの層構成を有する厚み $75\mu m$ の樹脂製の袋に入れた。袋の開口部の中央部を $200mm$ 幅残して両側をヒートシーラーでヒートシールした後、密封パック器(BH-951、パナソニック社製)を使用して、袋内を脱気しながら開口部をヒートシールして積層物を密封包装した。樹脂製の袋は、積層物の形状に追従して密着していた。その後、密封包装した積層物をオートクレーブに入れて、30分間、温度 $140^{\circ}C$ 、圧力 $0.8MPa$ で加熱加圧し、音響透過損失測定用の合わせガラス試験片を作製した。

[0110] この試験片を用いて温度 $20^{\circ}C$ で、周波数 $125\sim 5000Hz$ の範囲で測定した音響透過損失のデータを図1に示した。周波数 $2000\sim 4000Hz$ の範囲では、音響透過損失が $35dB$ を下まわる領域はなく、評価は○(良好)であった。結果を表2に示した。

[0111] 音響透過損失測定用試験片の作製と同様にして、2枚の青板ガラス(厚さ

1. 2 mm、長さ300 mm、幅300 mm) 板の間に、参考例5で成形した変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] から成るシート [E 6 F 8 0] 2枚、及び、参考例4で成形したブロック共重合体水素化物 [D 1] からなるシート [D 1 F 3 0 0] 2枚を、ガラス / [E 6 F 8 0] / [D 1 F 3 0 0] / [D 1 F 3 0 0] / [E 6 F 8 0] / ガラスの順に積層し、耐熱性評価用の合わせガラス試験片を作製した。

[0112] この合わせガラス試験片を、沸騰水中 (100℃) で2時間保持した後、外観変化の目視評価を行ったが、ひび割れ、気泡、変色、その他欠点は認められず、耐熱性の評価は○ (良好) であった。結果を表2に示した。

[0113] [実施例7~10]

ブロック共重合体水素化物 [D 2] ~ [D 4] で成形したシート [D 2 F 3 0 0] ~ [D 4 F 3 0 0]、変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] で成形したシート [E 6 F 8 0] を使用し、表2に示した中間膜の層構成で、実施例6と同様にして合わせガラス試験片を作製した。

[0114] これらの試験片を用いて測定した周波数に対する音響透過損失のデータを図1に示した。実施例7~10の合わせガラス試験片は、周波数2000~4000 Hzの範囲では、音響透過損失が35 dBを下まわる領域はなく、評価は○ (良好) であった。また、合せガラス試験片の耐熱性試験でも、ひび割れ、気泡、変色、その他欠点は認められず、評価は○ (良好) であった。これらの結果を表2に示した。

[0115] [比較例1]

ブロック共重合体水素化物 [D 5] で成形したシート [D 5 F 3 0 0]、変性ブロック共重合体水素化物 [E 6] で成形したシート [E 6 F 8 0] を使用し、表2に示した中間膜の層構成で、実施例6と同様にして合わせガラス試験片を作製した。

[0116] 得られた試験片を用いて測定した周波数に対する音響透過損失のデータを図1に示した。比較例1の合わせガラス試験片は、周波数2000~4000 Hzの範囲に、コインシデンス効果による音響透過損失が35 dBを下ま

わる領域が観察され、評価は×（不良）であった。

合せガラス試験片の耐熱性試験では、ひび割れ、気泡、変色、その他欠点は認められず、評価は○（良好）であった。これらの結果を表2に示した。

[0117] [比較例2]

ブロック共重合体の選択的水素化物 [H1] で成形したシート [H1F300]、変性ブロック共重合体水素化物 [E6] で成形したシート [E6F80] を使用し、表2に示した中間膜の層構成で、実施例6と同様にして合わせガラス試験片を作製した。

[0118] 得られた試験片を用いて測定した周波数に対する音響透過損失のデータを図1に示した。比較例2の合わせガラス試験片は、周波数2000~4000 Hzの範囲に、コインシデンス効果による音響透過損失が35 dBを下まわる領域が観察され、評価は×（不良）であった。

合せガラス試験片の耐熱性試験では、ひび割れ、気泡、変色は認められなかったが、中間膜を介して貼り合わせた2枚のガラスに位置ずれが生じており、評価は×（不良）であった。これらの結果を表2に示した。

[0119] [比較例3]

ブロック共重合体水素化物 [D6] で成形したシート [D6F300]、変性ブロック共重合体水素化物 [E6] で成形したシート [E6F80] を使用し、表2に示した中間膜の層構成で、実施例6と同様にして合わせガラス試験片を作製した。

[0120] 得られた試験片を用いて測定した周波数に対する音響透過損失のデータを図1に示した。比較例3の合わせガラス試験片は、周波数2000~4000 Hzの範囲に、コインシデンス効果による音響透過損失が35 dBを下まわる領域が観察され、評価は×（不良）であった。

合わせガラス試験片の耐熱性試験では、ひび割れ、気泡、変色、その他欠点は認められず、評価は○（良好）であった。これらの結果を表2に示した。

[0121]

[表2]

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3
合わせガラス	ガラス	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	中間膜の構成	[E6F80]	[E6F80]	-	[E6F80]	[E6F80]	[E6F80]	[E6F80]	[E6F80]
		[D1F300]	[D1F300]	[E1F300]	[D2F300]	[D3F300]	[D5F300]	[H1F300]	[D6F300]
		[D1F300]	[E6F300]	[E1F300]	[D2F300]	[D4F300]	[D5F300]	[H1F300]	[D6F300]
	[E6F80]	[E6F80]	-	[E6F80]	[E6F80]	[E6F80]	[E6F80]	[E6F80]	
	760	760	600	760	760	760	760	760	
	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
	中間膜の総厚さ	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
	ガラス	○	○	○	○	○	○	○	○
	音響透過損失の評価	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐熱性の評価	○	○	○	○	○	○	○	○

[0122] また、得られた試験片を用いて測定した周波数に対する音響透過損失のデータを図1に示した。図1中、周波数125~2000Hz付近までは、実施

例6～10、比較例1～3のデータがほぼ同じ値を示している。

[0123] 実施例及び比較例の結果から以下のことがわかる。

芳香族ビニル化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [A] の2つ以上と、鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [B] の1つ以上とからなるブロック共重合体 [C] を水素化したブロック共重合体水素化物 [D] において、重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位にビニル結合により重合した単量体単位を導入することにより、動的粘弾性特性における低温側の $\tan \delta$ のピーク温度（ソフトセグメントの由来するガラス転位温度 T_{g1} ）を $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ にし、高温側の $\tan \delta$ のピーク温度（ハードセグメントの由来するガラス転位温度 T_{g2} ）を 100°C 以上に制御することができる。（実施例1～4）

ソフトセグメントに由来する低温側の T_{g1} が -20°C 以下で、 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲に $\tan \delta$ のピークを持たないブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] から成る中間膜を使用した合わせガラス（比較例1～3）では、周波数 $2000 \sim 4000\text{Hz}$ の範囲にコインシデンス効果による音響透過損失の低下する領域があり、遮音性が劣る。

芳香環の炭素-炭素不飽和結合が水素化されていないブロック共重合体の選択的水素化物は、ハードセグメントに由来する高温側の T_{g2} が 100°C に満たず、これを中間膜に使用した場合（比較例2）は、自動車合わせガラスに要求される耐熱試験の温度 100°C で、十分な耐熱性を維持していない。

動的粘弾性特性における低温側の $\tan \delta$ のピーク温度、即ち、ソフトセグメントに由来する T_{g1} が $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ の範囲にあるブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は変性ブロック共重合体水素化物 [E] から成る中間膜を使用した合わせガラス（実施例6～10）では、周波数 $2000 \sim 4000\text{Hz}$ の範囲のコインシデンス効果を低減して音響透過損失の低下を抑止する効果があり、遮音性が改善される。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明の特定のブロック共重合体水素化物は、それから成るシートを合わせガラス用中間膜として使用することにより遮音性に優れた合わせガラスを提供することができるため、工業的に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族ビニル化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [A] の2つ以上と、鎖状共役ジエン化合物由来の単量体単位を主成分とする重合体ブロック [B] の1つ以上とからなるブロック共重合体 [C] を水素化したブロック共重合体水素化物 [D] であって、動的粘弾性特性における低温側の $\tan \delta$ のピーク温度が $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ にあり、かつ、高温側の $\tan \delta$ のピーク温度が 100°C 以上であることを特徴とするブロック共重合体水素化物 [D]。

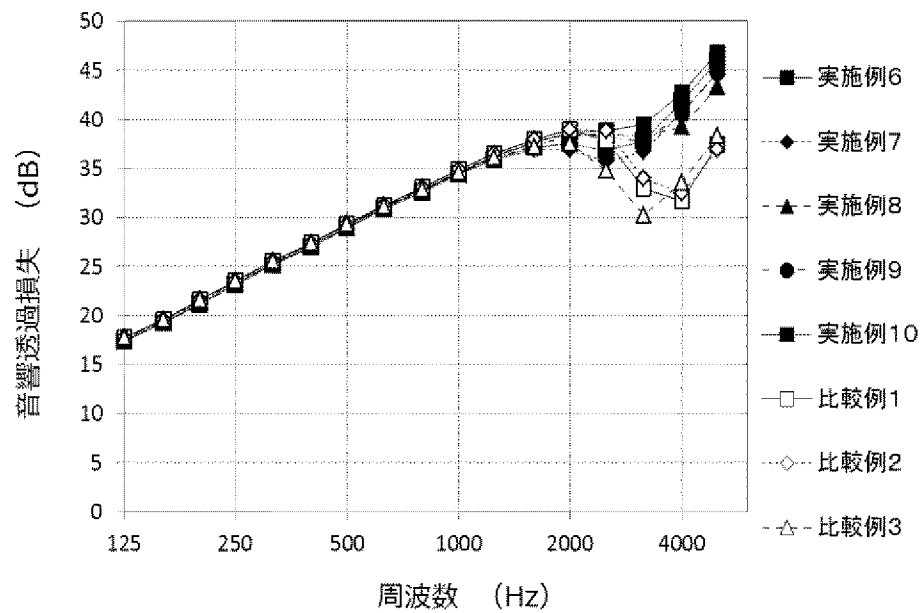
該ブロック共重合体水素化物 [D] は、重合体ブロック [A] の全量がブロック共重合体全体 [C] に占める重量分率を w_A とし、重合体ブロック [B] の全量がブロック共重合体全体 [C] に占める重量分率を w_B としたときに、 w_A と w_B との比 ($w_A : w_B$) が $15 : 85 \sim 40 : 60$ であり、

重合体ブロック [B] 中の鎖状共役ジエン化合物由来の構造単位の内、1, 2-および3, 4-付加重合由来の構造単位の含有割合が40重量%以上であるブロック共重合体 [C] の、主鎖及び側鎖の炭素-炭素不飽和結合、並びに、芳香環の炭素-炭素不飽和結合の全不飽和結合の90%以上が水素化されたものであり、かつ、重量平均分子量が40,000~200,000のものである。

[請求項2] 請求項1記載のブロック共重合体水素化物 [D] にアルコキシシリル基が導入されてなる変性ブロック共重合体水素化物 [E]。

[請求項3] ガラス板の間に、請求項1記載のブロック共重合体水素化物 [D] 及び/又は請求項2記載の変性ブロック共重合体水素化物 [E] からなるシートの少なくとも1枚を中間膜として介在させ、当該ガラス板を接着一体化してなることを特徴とする合わせガラス。

[圖1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/086316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08C19/02(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F297/04(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)
C08C19/00-19/44, B32B17/00-17/12, C03C27/00-27/12, C08F297/00-297/08

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/176258 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims 1 to 4; paragraphs [0001], [0008], [0014], [0024], [0047], [0085] to [0089]; examples & JP 5510622 B & US 2015/0104654 A1 paragraphs [0001], [0013], [0023], [0024], [0037], [0112] to [0117]; examples; claims & EP 2857372 A1 & KR 10-2015-0016567 A & CN 104428268 A & TW 201408615 A	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 January 2016 (15.01.16)	Date of mailing of the international search report 26 January 2016 (26.01.16)
---	--

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/JP2015/086316

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/77267 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), entire text & US 2015/0329750 A1 entire text & EP 2921524 A1 & CN 104797653 A & TW 201430039 A	1-3
A	WO 2014/91941 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), entire text & US 2015/0307758 A1 entire text & EP 2930210 A1 & CN 104854190 A & KR 10-2015-0095639 A & TW 201428048 A	1-3
A	JP 2014-24936 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 06 February 2014 (06.02.2014), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08C19/02(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08C19/25(2006.01)i, C08F297/04(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. C08C19/00-19/44, B32B17/00-17/12, C03C27/00-27/12, C08F297/00-297/08

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/176258 A1 (日本ゼオン株式会社) 2013. 11. 28, 請求項 1 ~ 請求項 4, 段落【0001】, 【0008】, 【0014】, 【0024】, 【0047】, 【0085】 ~ 【0089】, 実施例 & JP 5510622 B & US 2015/0104654 A1, 【0001】, 【0013】, 【0023】, 【0024】, 【0037】, 【0112】 ~ 【0117】, Examples, Claims & EP 2857372 A1 & KR 10-2015-0016567 A & CN 104428268 A & TW 201408615 A	1-3

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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

15.01.2016

国際調査報告の発送日

26.01.2016

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)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

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
A	WO 2014/77267 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 05. 22, 文献全体 & US 2015/0329750 A1, 文献全体 & EP 2921524 A1 & CN 104797653 A & TW 201430039 A	1-3
A	WO 2014/91941 A1 (日本ゼオン株式会社) 2014. 06. 19, 文献全体 & US 2015/0307758 A1, 文献全体 & EP 2930210 A1 & CN 104854190 A & KR 10-2015-0095639 A & TW 201428048 A	1-3
A	JP 2014-24936 A (日本ゼオン株式会社) 2014. 02. 06, 文献全体 (ファミリーなし)	1-3