

(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  
2015年4月9日(09.04.2015)



(10) 国際公開番号  
**WO 2015/050060 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 23/10* (2006.01) *C08L 53/02* (2006.01)  
*C08L 23/08* (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075677
- (22) 国際出願日: 2014年9月26日(26.09.2014)
- (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 2013-206541 2013年10月1日(01.10.2013) JP  
特願 2013-206526 2013年10月1日(01.10.2013) JP
- (71) 出願人: 旭化成ケミカルズ株式会社(ASAHI KA-  
SEI CHEMICALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒  
1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目10  
5番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 井 俊一郎(I, Shunichiro); 〒1018101 東京  
都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo  
(JP). 山本 美穂子(YAMAMOTO, Mihoko); 〒  
1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目10  
5番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.);  
〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六  
本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事  
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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IR, IS, 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))



WO 2015/050060 A1

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びその成形体

(57) Abstract: A resin composition according to the present invention contains (a) a polypropylene resin, (b) a polyphenylene ether resin and (c) a first hydrogenated block copolymer resin, and additionally contains (d) an ethylene-( $\alpha$ -olefin) copolymer rubber and/or (e) a second hydrogenated block copolymer resin.

(57) 要約: 本発明の樹脂組成物は、(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂、を含み、更に (d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及び/又は (e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂を含む。

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及びその成形体

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及びその成形体に関する。

### 背景技術

[0002] ポリプロピレン樹脂は、成形加工性、耐水性、耐油性、耐酸性及び耐アルカリ性などに優れた特性を有している。しかしながら、ポリプロピレン樹脂は、耐熱性、剛性及び耐衝撃性に劣る欠点を有するため、ポリフェニレンエーテル樹脂を配合した組成物とすることが知られている。該組成物においては、ポリプロピレン樹脂がマトリックス相を形成し、ポリフェニレンエーテル樹脂が分散相を形成することで、耐熱性及び剛性が改良された樹脂組成物となることが知られている。

[0003] 特許文献 1 及び 2 にはポリフェニレンエーテル樹脂とポリプロピレン樹脂との組成物が提案されている。また、特許文献 1、3 及び 4 には、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリプロピレン樹脂と水添ブロック共重合体との組成物が提案されており、該水添ブロック共重合体は、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリプロピレン樹脂との混和剤として作用し、さらには耐衝撃性を付与する成分であることが開示されている。

[0004] 上記特許文献 1、3 及び 4 に記載の発明において使用されている水添ブロック共重合体に着目すると、以下のとおり記載されている。

[0005] 特許文献 1 には、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と共役ジエン化合物の全結合量に対するビニル結合量の割合が 30～95%である共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体が記載されている。

[0006] 特許文献 3 には、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック A と共役ジエン化合物の全結合量に対するビニル結合量の割合が 65～75%である共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック B とからなるブロック共重

合体を65～80%未満水素添加してなる水添ブロック共重合体が記載されている。

[0007] 特許文献4には、スチレンを主体とする重合体ブロックAとブタジエンの全結合量に対するビニル結合量の割合が70～90%であるブタジエンを主体とする重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であって、結合したスチレン量が15～50質量%であり、数平均分子量が100000以下、かつ重合体ブロックAの数平均分子量が8000以上の水添ブロック共重合体が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：国際公開第97／01600号  
特許文献2：特開2001-270968号公報  
特許文献3：特開平09-12800号公報  
特許文献4：特開2010-229348号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の特許文献1～4に開示されているポリフェニレンエーテル樹脂とポリプロピレン樹脂とを含む組成物は、古典的なポリフェニレンエーテル樹脂組成物と比較すると、飛躍的に耐溶剤性が改良され、耐熱性に優れるものの、引張伸び、成形片の反り、及び低温での耐衝撃性の点で改良の余地がある。

[0010] そこで、本発明は、ポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂とを含む樹脂組成物であって、引張伸び、及び低温での耐衝撃性により一層優れ、成形片の反りの小さい樹脂組成物及びその成形体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、鋭意検討を重ねた結果、ポリプロピレン系樹脂とポリフェ

ニレンエーテル系樹脂とを含む樹脂組成物において、特定の第一の水添ブロック共重合体系樹脂と、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及び／又は特定の第二の水添ブロック共重合体系樹脂とを含有させることにより、引張伸び、及び低温衝撃性により一層優れ、成形片の反りの小さい樹脂組成物が得られることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は以下の通りである。

[0013] [1]

(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂、を含み、更に(d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及び／又は(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂を含み、

前記(c)及び(e)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

前記(c)成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が45~90%であり、

前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物単位を30~50質量%含み、

前記(e)成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が25%以上60%未満であり、

前記(c)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が80~100%であり、

前記(e)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が10%以上80%未満である、

樹脂組成物。

[2]

少なくとも前記 (d) 成分を含む、前記 [1] に記載の樹脂組成物。

[3]

前記 (d) 成分のメルトフローレート (MFR : ASTM D-1238 に準拠し、190℃、2.16kgの荷重で測定) が、0.1~4.5g/10分である、前記 [1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

[4]

前記 (d) 成分のショアA硬度 (ASTM D-2240準拠) が、75以下である、前記 [1] ~ [3] のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[5]

前記 (a) 及び (b) 成分の合計含有量100質量部に対して、前記 (c) 及び (d) 成分の合計含有量が1~50質量部であり、

前記 (a) 及び (b) 成分の質量比率 ((a) : (b)) が、25 : 75 ~ 99 : 1であり、

前記 (c) 及び (d) 成分の質量比率 ((c) : (d)) が、1 : 99 ~ 99 : 1である、前記 [2] に記載の樹脂組成物。

[6]

少なくとも前記 (e) 成分を含み、

前記 (a) 及び (b) 成分の合計含有量100質量部に対して、前記 (c) 及び (e) 成分の合計含有量が1~50質量部であり、

前記 (a) 及び (b) 成分の質量比率 ((a) : (b)) が、25 : 75 ~ 99 : 1であり、

前記 (c) 及び (e) 成分の質量比率 ((c) : (e)) が、1 : 99 ~ 99 : 1である、前記 [1] ~ [5] のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[7]

前記 (c) 成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が70~90%である、前記 [1] ~ [6] のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[ 8 ]

前記 ( e ) 成分が、ビニル芳香族化合物単位を 2 0 ~ 7 0 質量%含む、前記 [ 1 ] ~ [ 7 ] のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[ 9 ]

前記 ( e ) 成分を形成する重合体ブロック A の数平均分子量 (  $M_{nd}A$  ) が、5, 0 0 0 ~ 2 5, 0 0 0 である、前記 [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[ 1 0 ]

( f ) 第三の水添ブロック共重合体系樹脂をさらに含み、

前記 ( f ) 成分の含有量が、前記 ( a ) 及び ( b ) 成分の合計含有量 1 0 0 質量部に対して、1 ~ 1 5 質量部であり、

前記 ( f ) 成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

前記 ( f ) 成分が、ビニル芳香族化合物単位を 1 0 質量%以上 3 0 質量%未満含み、

前記 ( f ) 成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1, 2 - ビニル結合及び 3, 4 - ビニル結合の合計割合が 2 5 % 以上 7 0 % 未満であり、

前記 ( f ) 成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合 ( 共役ジエン化合物単位における二重結合 ) に対する水素添加率が 8 0 ~ 1 0 0 % であり、

前記 ( f ) 成分を形成する重合体ブロック A の数平均分子量 (  $M_{ne}A$  ) が、4, 0 0 0 ~ 8, 0 0 0 である、前記 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[ 1 1 ]

前記 ( d ) 成分及び ( e ) 成分を含む、前記 [ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれか

1項に記載の樹脂組成物。

[12]

前記(d)成分が、エチレンと1-オクテンとの共重合体ゴムである、前記[1]～[11]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[13]

前記(a)成分が、ホモポリプロピレン及び／又はブロックポリプロピレンであり、

前記(a)成分のメルトフローレート(MFR: JIS K7210に準拠し、230℃、2.16kgの荷重で測定)が、0.1～100g/10分である、前記[1]～[12]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[14]

前記(a)成分を含むマトリックス相と、前記(b)成分を含む分散相とを有する、前記[1]～[13]のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[15]

(a)ポリプロピレン系樹脂、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c)水添ブロック共重合体系樹脂を含有し、

前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

下記測定方法により得られる-50℃の損失正接( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )と、0℃の損失正接( $0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )との比( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )が0.39以上である、樹脂組成物；

<損失正接( $\tan \delta$ )の測定>

樹脂組成物から得られるISO試験片について、粘弾性測定機を用いて、引張りモード、振動周波数：10Hz、静的負荷歪み：0.2%、動的負荷歪み：0.1%、接触荷重：0.5N、昇温速度：3℃/分、温度範囲：-100℃～160℃の温度掃引モードにおいて測定した際の-50℃及び0℃

における損失正接（ $\tan \delta$ ）。

[16]

前記 [1] ~ [15] のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む成形体。

### 発明の効果

[0014] 本発明によれば、引張伸び、及び低温衝撃性により一層優れ、成形片の反りの小さい樹脂組成物、及びこれを用いた成形体を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本願実施例における成形片の反りを測定する際の位置を表す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施の形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施の形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明をこの本実施の形態にのみ限定する趣旨ではない。そして、本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0017] <<樹脂組成物>>

本実施の形態の樹脂組成物は、

(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂、を含み、更に (d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及び／又は (e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂を含み、

前記 (c) 及び (e) 成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

前記 (c) 成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1, 2-ビニル結合及び 3, 4-ビニル結合の合計割合が 45 ~ 90% であり、

前記 (c) 成分が、ビニル芳香族化合物単位を 30 ~ 50 質量% 含み、

前記 (e) 成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1, 2-ビ



ニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が25%以上60%未満であり、

前記(c)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が80~100%であり、

前記(e)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が10%以上80%未満である。

前記(d)成分のメルトフローレート(MFR:ASTM D-1238に準拠し、190℃、2.16kgの荷重で測定)は、0.1~4.5g/10分であることが好ましい。

前記(d)成分のショアA硬度(ASTM D-2240準拠)は、75以下であることが好ましい。

[0018] なお、本実施の形態において、上記(d)成分の特性は、(d)成分単独の場合の特性である。

[0019] [(a)成分]

本実施の形態に用いる(a)ポリプロピレン系樹脂(以下、「(a)成分」ともいう。)は、特に限定されないが、例えば、後述する(a1)ポリプロピレン樹脂と(a2)変性ポリプロピレン樹脂とが挙げられる。

[0020] <(a1)ポリプロピレン樹脂>

(a1)ポリプロピレン樹脂とは、構成する単量体の50モル%以上がプロピレンである重合体をいい、それ以外は特に限定されない。例えば、結晶性プロピレンホモポリマー；重合の第一工程で得られる結晶性プロピレンホモポリマー部分と、重合の第二工程以降でプロピレン、エチレン及び/又は少なくとも1つの他の $\alpha$ -オレフィン(例えば、ブテン-1、ヘキセン-1等)を共重合して得られるプロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体部分とを有する、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体等の結晶性プロピレン- $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体が挙げられる。(a1)ポリ

ロピレン樹脂を構成する単量体においてプロピレンが占める割合は70モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましい。これらの(a1)ポリプロピレン樹脂は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の例としては、特に限定されないが、例えば、結晶性プロピレンホモポリマーと結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体(ただし、ショアA硬度75以下のものは除く。)との混合物が挙げられる。(a1)ポリプロピレン樹脂としては、ホモポリプロピレン及び/又はブロックポリプロピレンであることが好ましい。

[0021] かかる(a1)ポリプロピレン樹脂の製造方法は、特に限定されないが、例えば、三塩化チタン触媒、又は塩化マグネシウム等の担体に担持したハロゲン化チタン触媒等とアルキルアルミニウム化合物との存在下に、重合温度0~100℃の範囲で、重合圧力3~100気圧の範囲で、プロピレンを含む単量体を重合する方法が挙げられる。この際、得られる重合体の分子量を調整するために水素等の連鎖移動剤を添加してもよい。

[0022] 重合方法は特に限定されず、バッチ式、連続式いずれの方法でもよい。また、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の溶媒下での溶液重合;スラリー重合;無溶媒下モノマー中での塊状重合;ガス状モノマー中での気相重合方法等も適用できる。

[0023] さらに、得られる(a1)ポリプロピレン樹脂のアイソタクティシティと重合活性とを高めるため、上記重合触媒に触媒の第三成分として電子供与性化合物を内部ドナー成分又は外部ドナー成分として用いることができる。この電子供与性化合物の種類としては特に限定されず、公知のものを使用できる。例えば、ε-カプロラクトン、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、トルイル酸メチル等のエステル化合物;亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチル等の亜リン酸エステル;ヘキサメチルホスホルアミド等のリン酸誘導体;アルコキシエステル化合物、芳香族モノカルボン酸エステル、芳香族アルキルアルコキシシラン、脂肪族炭化水素アルコキシシラン、各種エーテル化合物、各種アルコール類及び/又は各種フェノール類等が挙げられる。

[0024] (a1) ポリプロピレン樹脂のメルトフローレート (MFR) (JIS K 7210に準拠して、230℃、荷重2.16kgで測定した値)は、好ましくは0.1~100g/10分であり、より好ましくは0.1~80g/10分の範囲である。(a1) ポリプロピレン樹脂のMFRを上記範囲とすることによって、樹脂組成物の流動性や剛性のバランスが良好となる傾向にある。

[0025] (a1) ポリプロピレン樹脂のMFRを上記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、モノマーに対する水素の供給量比を制御する方法が挙げられる。

[0026] <(a2) 変性ポリプロピレン樹脂>

(a2) 変性ポリプロピレン樹脂とは、例えば、前記(a1) ポリプロピレン樹脂と、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体とを、ラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、熔融状態或いは溶液状態で30~350℃で反応させることによって得られる樹脂をいう。(a2) 変性ポリプロピレン樹脂としては、特に限定されないが、例えば、前記(a1) ポリプロピレン樹脂に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体が0.01~10質量%グラフト化又は付加した変性ポリプロピレン樹脂が挙げられる。前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体の例としては、特に限定されないが、例えば、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミドが挙げられる。

[0027] (a1) ポリプロピレン樹脂と(a2) 変性ポリプロピレン樹脂とを併用する場合、(a) ポリプロピレン系樹脂中の(a1) ポリプロピレン樹脂と(a2) 変性ポリプロピレン樹脂との混合割合は特に制限されず任意に決定できる。

[0028] 本実施の形態に用いる(a) ポリプロピレン系樹脂は、上記の方法、又はそれ以外の公知の方法によって得ることができる。また、いかなる結晶性や融点を有する(a) ポリプロピレン系樹脂である場合でも、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

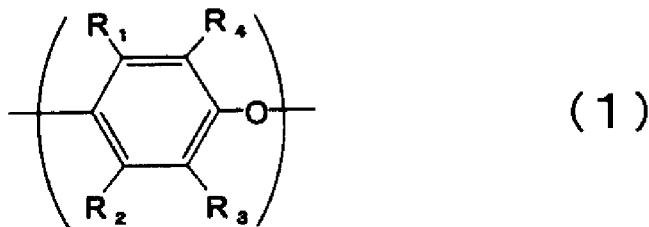
[0029] [(b) 成分]

本実施の形態に用いる（b）ポリフェニレンエーテル系樹脂（以下、単に「（b）成分」又は「PPE」ともいう。）は、特に限定されないが、例えば、後述する（b1）ポリフェニレンエーテル樹脂と（b2）変性ポリフェニレンエーテル樹脂とが挙げられる。

[0030] <（b1）ポリフェニレンエーテル樹脂>

（b1）ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記式（1）で表される繰返し単位構造を含むホモ重合体及び／又は共重合体である。（b1）ポリフェニレンエーテル樹脂の還元粘度（0.5 g/dLのクロロホルム溶液、30℃測定）は、0.15～2.50の範囲であることが好ましく、より好ましくは0.30～2.00、さらに好ましくは0.35～2.00の範囲である。

[0031] [化1]



[0032] 式（1）中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～7の第1級若しくは第2級のアルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基、又は少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択される1個の基である。

[0033] 本実施の形態に用いる（b1）ポリフェニレンエーテル樹脂は、特に限定されないが、公知のポリフェニレンエーテル樹脂を用いることができる。（b1）ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-6-フェニル-1,4-フェニレンエーテル）、及びポリ（2,6-

ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等のホモ重合体並びに、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール等)との共重合体が挙げられる。

[0034] 上記の中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)がより好ましい。

[0035] (b1)ポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。(b1)ポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば、米国特許第3306874号明細書記載の第一銅塩とアミンとのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造できる。また、(b1)ポリフェニレンエーテル樹脂は、米国特許第3306875号明細書、米国特許第3257357号明細書、米国特許第3257358号明細書、特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報、特開昭63-152628号公報等に記載された方法等によっても製造できる。

[0036] <(b2)変性ポリフェニレンエーテル樹脂>

(b2)変性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、例えば、前記(b1)ポリフェニレンエーテル樹脂とスチレン系モノマー及び/又は $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸若しくはその誘導体(例えば、無水マレイン酸、N-フェニルマレイミド、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びその誘導体、スチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルなどのビニル化合物等が挙げられる。)とを、ラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、熔融状態、溶液状態又はスラリー状態で80~350℃で反応させることによって得られる樹脂をいう。(b2)変性ポリフェニレンエーテル樹脂としては、特に限定されないが、例えば、前記(b1)ポリフェニレンエーテル樹脂に、スチレン系モノマー及び/又は $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸若しくはその誘導体が0.

0.1～10質量%グラフト化又は付加した変性ポリフェニレンエーテル樹脂が挙げられる。ここで、スチレン系モノマーとは、スチレン、又はスチレンの水素分子の単数若しくは複数個を、ハロゲン原子、炭素数1～7の第1級若しくは第2級のアルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又は少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基からなる群から選択される置換基で置換した化合物をいう。

[0037] (b1) ポリフェニレンエーテル樹脂と (b2) 変性ポリフェニレンエーテル樹脂とを併用する場合、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂中の (b1) ポリフェニレンエーテル樹脂と (b2) 変性ポリフェニレンエーテル樹脂との混合割合は制限されず、任意に決定できる。

[0038] [(c) 成分]

本実施の形態に用いる (c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂 (以下、「(c) 成分」ともいう。) は、後述する (c1) 第一の水添ブロック共重合体及び/又は (c2) 第一の変性水添ブロック共重合体である。

[0039] <(c1) 成分>

(c1) 第一の水添ブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとを含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であって、前記共役ジエン化合物単位 (共役ジエン化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位) の全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が45～90%であり、ビニル芳香族化合物単位 (ビニル芳香族化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位) を30～50質量%含み、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合 (共役ジエン化合物単位における二重結合) に対する水素添加率が80～100%である、水添ブロック共重合体である。

[0040] (重合体ブロックA)

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合

物のホモ重合体ブロック、又はビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。重合体ブロックAにおいて「ビニル芳香族化合物を主体とする」とは、重合体ブロックA中にビニル芳香族化合物単位を50質量%を超えて含有することを言い、ビニル芳香族化合物単位を70質量%以上含有することが好ましい。

[0041] 前記ビニル芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。上記の中ではスチレンが好ましい。前記共役ジエン化合物としては、後述の化合物が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0042] (重合体ブロックB)

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロック、又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックである。重合体ブロックBにおいて「共役ジエン化合物を主体とする」とは、重合体ブロックB中に共役ジエン化合物単位を50質量%を超えて含有することを言い、共役ジエン化合物単位を70質量%以上含有することが好ましい。

[0043] 前記共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。上記の中でも、ブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。前記ビニル芳香族化合物としては、前述の化合物が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0044] 重合体ブロックBが、ブタジエンを主体とする重合体ブロックである場合には、重合体ブロックBにおけるブタジエンの1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が65~90%であることが好ましい。

[0045] 重合体ブロックBにおいて、前記共役ジエン化合物単位は隣接するモノマ

一単位との間で、1, 2-ビニル結合、3, 4-ビニル結合、又は1, 4-共役結合のいずれかで結合している。これら3つの結合の合計量を「全結合量」とした時、重合体ブロックBとしては、共役ジエン化合物単位の全結合量に対する1, 2-ビニル結合量と3, 4-ビニル結合量との合計量（以下、「全ビニル結合量」ともいう。）の割合が45~90%である単一の重合体ブロックであってもよく、前記全ビニル結合量の割合が45~90%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1と前記全ビニル結合量の割合が30%以上45%未満である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB2とを併せ持つ共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックであってもよい。

[0046] このようなブロック構造を示すブロック共重合体は、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックB1を「B1」とし、前記重合体ブロックB2を「B2」とすると、例えば、A-B2-B1-Aで示され、調整された各モノマー単位のフィードシーケンスに基づいて全ビニル結合量を制御した公知の重合方法によって得ることができる。

[0047] なお、本実施の形態において、前記共役ジエン化合物の全結合量に対する全ビニル結合量の割合は、赤外分光光度計で知ることができる。

[0048] （ブロック共重合体の構造）

ブロック共重合体としては、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックBを「B」とすると、例えばA-B-A型、A-B-A-B型、B-A-B-A型、(A-B)<sub>n</sub>-X型（ここでnは1以上の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズなどの多官能カップリング剤の反応残基又は多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。）、A-B-A-B-A型等のブロック単位が結合した構造を有するビニル芳香族-共役ジエン化合物ブロック共重合体が好ましい。中でもA-B-A-B型、B-A-B-A型の構造を有するブロック共重合体は、A-B-A型の構造を有するブロック共重合体と比べ、(c)成分としての流動性に優れるためより好ましい。



[0049] 前記重合体ブロックAと前記重合体ブロックBとを含むブロック共重合体の分子構造としては、特に制限されず、例えば、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。重合体ブロックAと重合体ブロックBとは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中のビニル芳香族化合物及び共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの）、一部ブロック状又はこれらの任意の組み合わせで構成されていてもよい。重合体ブロックA又は重合体ブロックBのいずれかが繰り返し単位中に2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0050] 前記ブロック共重合体において、共役ジエン化合物の全結合量に対する全ビニル結合量の割合は、45～90%であることが好ましく、50～90%であることがより好ましく、65～90%であることがさらに好ましく、70～90%であることが特に好ましい。当該全ビニル結合量の割合が90%を超える場合には工業的な生産が困難となる場合がある。

[0051] （ビニル結合量）

前記（c1）成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1，2-ビニル結合及び3，4-ビニル結合の合計割合は、45～90%であり、50～90%であることが好ましく、65～90%であることがより好ましく、70～90%であることがさらに好ましい。

[0052] 1，2-ビニル結合及び3，4-ビニル結合の合計割合が上記範囲内である（c1）成分は（a）成分との相溶性が優れ、得られる樹脂組成物は機械的特性が改善する。

[0053] 1，2-ビニル結合及び3，4-ビニル結合の合計割合を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、（c1）成分の製造において、1，2-ビニル結合量調節剤を添加する方法や、重合温度を調整する方法が挙げられる。

[0054] ここでいう「共役ジエン化合物の全結合量に対する全ビニル結合量（全結

合に対する 1, 2-ビニル結合及び 3, 4-ビニル結合の合計割合)」とは、当該水添ブロック共重合体系樹脂の水添前のブロック共重合体中のビニル結合量のことを指す。これは例えば水添前のブロック共重合体を赤外分光光度計により測定し、ハンプトン法で算出することができる。また、水添後のブロック共重合体から核磁気共鳴 (NMR) を用いて算出することができる。

[0055] (水素添加率)

また、(c1) 第一の水添ブロック共重合体において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合 (共役ジエン化合物単位における二重結合) に対する水素添加率としては、80~100%であり、より好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上である。該水素添加率が上記範囲内であると、良好な耐熱性及び耐候性を有する樹脂組成物を得る観点から好ましい。

[0056] 該水素添加率を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、ブロック共重合体のエチレン性二重結合の水素添加反応において、消費水素量を所望の水素添加率の範囲に制御する方法が挙げられる。

[0057] なお、本実施の形態において、水素添加率は核磁気共鳴 (NMR) によって測定することができる。具体的には、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0058] (製造方法)

(c1) 第一の水添ブロック共重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知の製造方法を用いることができる。公知の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、特開平2-300218号公報、英国特許第1130770号明細書、米国特許第3281383号明細書、米国特許第3639517号明細書、英国特許第1020720号明細書、米国特許第3333024号明細書及び米国特許第4501857号明細書に記

載の方法が挙げられる。

[0059] <(c2)成分>

また、(c2)第一の変性水添ブロック共重合体は、例えば、前記の(c1)第一の水添ブロック共重合体と、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体(エステル化合物や酸無水物化合物)とをラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、熔融状態、溶液状態又はスラリー状態で、80~350℃で反応させることによって得られる変性水添ブロック共重合体をいう。この場合、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体が0.01~10質量%の割合で前記(c1)第一の水添ブロック共重合体にグラフト化又は付加していることが好ましい。

[0060] (c1)第一の水添ブロック共重合体と(c2)第一の変性水添ブロック共重合体とを併用する場合、(c)第一の水添ブロック共重合体系樹脂中の(c1)第一の水添ブロック共重合体と(c2)第一の変性水添ブロック共重合体との混合割合は特に制限されず任意に決定できる。

[0061] <数平均分子量>

(c)成分の数平均分子量( $M_{nc}$ )は、好ましくは5,000~1,000,000であり、より好ましくは100,000以下である。 $M_{nc}$ を1,000,000以下とすると、樹脂組成物における(c)第一の水添ブロック共重合体系樹脂の役割があくまでも、ポリマー(ポリプロピレン)-ポリマー(ポリフェニレンエーテル)間の乳化分散剤(混和剤)としての役割となる傾向にある。すなわち、粘度が高いポリマー(ポリプロピレン)-ポリマー(ポリフェニレンエーテル)の熔融バルク状態での乳化の際に、乳化分散剤(混和剤)としての(c)第一の水添ブロック共重合体系樹脂を、熔融混合系内で好ましく拡散させるため、(c)第一の水添ブロック共重合体の熔融粘度を考慮して、(c)成分の数平均分子量( $M_{nc}$ )は、5,000~1,000,000であることが好ましく、100,000以下であることがより好ましい。

[0062] (c)成分の数平均分子量( $M_{nc}$ )を前記範囲に制御する方法としては

、特に限定されないが、例えば、(c)成分の重合工程における触媒量を調整する方法が挙げられる。

[0063] なお、本実施の形態において、(c)成分の数平均分子量(M<sub>n</sub>c)は、昭和電工(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー System 21を用いて以下の条件で測定することができる。該測定において、カラムとして、昭和電工(株)製K-Gを1本、K-800RLを1本、さらにK-800Rを1本の順番で直列につないだカラムを用い、カラム温度を40℃とし、溶媒をクロロホルムとし、溶媒流量を10mL/分とし、サンプル濃度を、水添ブロック共重合体1g/クロロホルム溶液1リットルとする。また、標準ポリスチレン(標準ポリスチレンの分子量は、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550)を用いて検量線を作成する。さらに、検出部のUV(紫外線)の波長は、標準ポリスチレン及び水添ブロック共重合体共に254nmに設定して測定する。

[0064] <ビニル芳香族化合物単位の含有量>

また、(c)成分中におけるビニル芳香族化合物単位(ビニル芳香族化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位)の含有量は、30~50質量%であり、好ましくは30~48質量%、より好ましくは30~45質量%、さらに好ましくは35~45質量%である。該ビニル芳香族化合物単位の含有量が30質量%以上であると、樹脂組成物の機械的強度が向上し、該ビニル芳香族化合物単位の含有量が50質量%以下であると、耐熱性と耐衝撃性とのバランスに優れた樹脂組成物が得られる。なお、本実施の形態において、ビニル芳香族化合物単位の含有量の測定は、紫外分光光度計(UV)によって行うことができる。具体的には、後述の実施例に記載の方法により行うことができる。

[0065] また、該ビニル芳香族化合物単位の含有量が30~50質量%である(c)第一の水添ブロック共重合体系樹脂は、ポリプロピレン系樹脂とポリフェニレンエーテル系樹脂との間の乳化分散において、ポリフェニレンエーテル

系樹脂の良好な乳化分散を与え、得られる樹脂組成物の耐熱性、機械的特性及び耐衝撃性に大きな優位性を与える。

[0066] [(d) 成分]

本実施の形態に用いる (d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (以下、「(d) 成分」ともいう。) は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ゴムである。(d) 成分は、特に限定されず、公知のものを用いてもよいが、メルトフローレート (MFR : ASTM D-1238 に準拠し、190°C、2.16 kg の荷重で測定) が 0.1~4.5 g/10 分であることが好ましく、ショア A 硬度 (ASTM D-2240 準拠) が 75 以下であることが好ましい。

[0067] (d) 成分としては、特に限定されないが、例えば、エチレンと、1種又は2種以上のC3~C20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ゴム等が挙げられる。(d) 成分としては、エチレンと、1種又は2種以上のC3~C10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ゴムが好ましく、エチレンと、1種又は2種以上のC4~C8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体ゴムであることがより好ましく、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンからなる群から選択される1種又は2種以上のモノマーとの共重合体ゴムであることがさらに好ましく、エチレンと1-オクテンとの共重合体ゴムであることが特に好ましい。かかる共重合体を (d) 成分として用いることで、より高い引張伸びとより高い耐衝撃性とを有する樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0068] (d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの調製方法は、特に限定されず、通常行われる加工条件下で高分子量化された $\alpha$ -オレフィン共重合体を容易に得ることができる触媒 (例えば、チタニウム、メタロセン、又はバナジウムをベースとする触媒等) を用いる方法が挙げられる。これらの中でも、構造制御の安定性の観点から、メタロセン触媒及び塩化チタン触媒を用いる方法が好ましい。(d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムの製法としては、特開平6-306121号公報や特表平7-500622号公報

などに記載されている公知の方法を用いることができる。

- [0069] (d) 成分の単体でのショアA硬度 (ASTM D-2240準拠) は、樹脂組成物の低温衝撃性の観点から、75以下が好ましく、70以下がより好ましく、65以下が更に好ましい。(d) 成分の単体でのショアA硬度の下限は、特に限定されないが、例えば、48以上である。
- [0070] (d) 成分のショアA硬度を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、エチレン単位の含有割合や密度を制御することにより調整する方法が挙げられる。
- [0071] (d) 成分中の $\alpha$ -オレフィンの含有量は、特に限定されず、樹脂組成物の耐低温硬化性や柔軟性の観点から、5質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、また、樹脂組成物の剛性の観点から、50質量%以下であることが好ましく、48質量%以下であることがより好ましい。
- [0072] (d) 成分の単体での密度は、特に限定されず、樹脂組成物の剛性の観点から、 $0.850\text{ g/cm}^3$ 以上が好ましく、 $0.855\text{ g/cm}^3$ 以上がより好ましい。高い耐衝撃性及び高い引張り破断伸びを有する樹脂組成物を得る観点から、 $0.910\text{ g/cm}^3$ 以下が好ましく、 $0.885\text{ g/cm}^3$ 以下がより好ましい。
- [0073] (d) 成分として、2種以上のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムを用いてもよい。この場合、樹脂組成物の耐衝撃性、引張り伸び及び剛性をさらに向上させる観点から、例えば、密度が異なる2種以上のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムを用いることが好ましく、例えば、樹脂組成物の耐衝撃性、引張り破断伸び及び剛性の観点から、密度が $0.857\text{ g/cm}^3$ のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムと密度が $0.870\text{ g/cm}^3$ のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとを併用することができる。
- [0074] (d) 成分の単体でのメルトフローレート (MFR: ASTM D-1238に準拠し、 $190^\circ\text{C}$ 、 $2.16\text{ kg}$ の荷重で測定) は、(d) 成分の樹脂組成物中への分散によるモルフォロジーの安定化、及び樹脂組成物の耐衝

撃性の観点から、0.1～4.5 g / 10分が好ましく、0.3～3 g / 10分がより好ましい。

[0075] (d) 成分のメルトフローレートを上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、(d) 成分を製造する際、重合温度及び重合圧力を調整する方法、重合系内のエチレン及び $\alpha$ -オレフィンのモノマー濃度と水素濃度とのモル比率を調整する方法等が挙げられる。

[0076] (d) 成分の分子量分布 ( $M_w / M_n$ ;  $M_w$ は重量平均分子量、 $M_n$ は数平均分子量) は、特に限定されないが、1.3～5.0が好ましい。

[0077] (d) 成分のMFRを0.1～4.5 g / 10分とし、ショアA硬度を75以下とすると、樹脂組成物における(d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムがあくまでも、(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂及び(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂からなる群より選択される2種以上の樹脂間の耐衝撃付与剤としての役割を果たす成分となる。

[0078] さらに、(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂におけるビニル芳香族化合物単位の含有量を30～50質量%とし、(d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムのショアA硬度を75以下とすると、(a) ポリプロピレン系樹脂と(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂との間の乳化分散において、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂の良好な乳化分散状態を与え、かつ得られる樹脂組成物の引張伸び及び耐衝撃性に大きな優位性を与える。

[0079] [(e) 成分]

本実施の形態の樹脂組成物は、耐衝撃性改良の観点から、前記(c)成分とは異なる少なくとも1種の(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂をさらに含むことが好ましい。また、本実施の形態の樹脂組成物は、引張伸び及び低温衝撃性の観点から、前記(d)成分及び(e)成分を含むことがより好ましい。本実施の形態に用いる(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂(以下、「(e)成分」ともいう。)は、後述する(e1) 第二の水添ブロック共重合体及び/又は(e2) 第二の変性水添ブロック共重合体である。

[0080] < (e 1) 成分 >

(e 1) 第二の水添ブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとを含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であって、共役ジエン化合物単位（共役ジエン化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位）の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が25%以上60%未満である。また、前記(e 1)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合（共役ジエン化合物単位における二重結合）に対する水素添加率は、10%以上80%未満である。

[0081] 前記(e 1)成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合は、25%以上60%未満であり、25~55%であることが好ましく、30~50%であることがより好ましい。

[0082] 1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が60%未満であると、樹脂組成物の低温での耐衝撃性が改善される。また、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が25%以上である(e 1)成分は、(c)成分との併用において、(a)成分との相溶性を改善させる観点で好ましい。

[0083] 1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、(e 1)成分の製造において、1, 2-ビニル結合量調節剤を添加する方法や、重合温度を調整する方法が挙げられる。

[0084] (c)成分の場合と同様に、「共役ジエン化合物の全結合量に対する全ビニル結合量（全結合に対する1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合）」とは、当該水添ブロック共重合体系樹脂の水添前のブロック共重合体中のビニル結合量のことを指す。これは例えば水添前のブロック共重合体を赤外分光光度計により測定し、ハンプトン法で算出することができる



。また、水添後のブロック共重合体からNMRを用いて算出することができる。

[0085] ( (e 1) 第二の水添ブロック共重合体の構造)

(e 1) 第二の水添ブロック共重合体の構造は、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックBを「B」とすると、特に限定されないが、例えばA-B型、A-B-A型、B-A-B-A型、(A-B)<sub>n</sub>-X型(ここでnは1以上の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズなどの多官能カップリング剤の反応残基又は多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。)、A-B-A-B-A型等の構造が挙げられる。また、ブロック構造について言及すると、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBが、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロック、又は共役ジエン化合物を50質量%を超え、好ましくは70質量%以上含有する、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物との共重合体ブロックの構造を有しており、そしてさらにビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAが、ビニル芳香族化合物のホモ重合体ブロック、又はビニル芳香族化合物を50質量%を超え、好ましくは70質量%以上含有する、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックの構造を有することが好ましい。

[0086] (重合体ブロックA)

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物のホモ重合体ブロック、又はビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。重合体ブロックAにおいて「ビニル芳香族化合物を主体とする」とは、重合体ブロックA中にビニル芳香族化合物単位を50質量%を超えて含有することを言い、ビニル芳香族化合物単位を70質量%以上含有することが好ましい。

[0087] 前記ビニル芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。上記の中ではスチレンが好ましい。前記共役ジ

エン化合物としては、後述の化合物が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0088] (重合体ブロックB)

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロック又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックである。重合体ブロックBにおいて「共役ジエン化合物を主体とする」とは、重合体ブロックB中に共役ジエン化合物単位を50質量%を超えて含有することを言い、共役ジエン化合物単位を70質量%以上含有することが好ましい。

[0089] 前記共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。上記の中でも、ブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。前記ビニル芳香族化合物としては、上述の化合物が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0090] 重合体ブロックBとしては、共役ジエン化合物単位の全結合量に対する全ビニル結合量の割合が25%以上60%未満である単一の重合体ブロックであってもよく、全ビニル結合量の割合が25~45%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1と全ビニル結合量の割合が45%以上70%未満である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB2とを併せ持つ共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBであってもよい。このようなブロック構造を示すブロック共重合体は、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックB1を「B1」とし、前記重合体ブロックB2を「B2」とすると、例えば、A-B2-B1-Aで示され、調整された各モノマー単位のフィードシーケンスに基づいて全ビニル結合量を制御した公知の重合方法によって得ることができる。

[0091] (ブロック共重合体の構造)

前記重合体ブロックAと前記重合体ブロックBとを含むブロック共重合体の分子構造としては、特に制限されず、例えば、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。重合体ブロックAと重合体ブロックBとは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中のビニル芳香族化合物又は共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード（分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの）、一部ブロック状又はこれらの任意の組み合わせで構成されていてもよい。重合体ブロックA又は重合体ブロックBのいずれかが（e1）成分中に2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0092] 前記ブロック共重合体において、共役ジエン化合物の全結合量に対する全ビニル結合量の割合は、25%以上60%未満であることが好ましく、25~55%であることがより好ましく、30~50%であることがさらに好ましい。前記全ビニル結合量の割合が60%未満であれば、樹脂組成物の低温での耐衝撃性が改善される。

[0093] （水素添加率）

また、（e1）第二の水添ブロック共重合体において、前記ブロック共重合体中のエチレン性二重結合（共役ジエン化合物単位における二重結合）に対する水素添加率としては、10%以上80%未満であり、好ましくは10~60%であり、より好ましくは20~50%である。該水素添加率が上記範囲内であると、樹脂組成物の低温衝撃性が改善されるため好ましい。このような水素添加率を有する（e1）成分は、例えば、ブロック共重合体のエチレン性二重結合の水素添加反応において、消費水素量を所望の水素添加率（例えば、10%以上80%未満）の範囲に制御することにより容易に得られる。

[0094] （製造方法）

（e1）第二の水添ブロック共重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知の製造方法を用いることができる。公知の製造方法としては、特に

限定されないが、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、特開平2-300218号公報、英国特許第1130770号明細書、米国特許第3281383号明細書、米国特許第3639517号明細書、英国特許第1020720号明細書、米国特許第3333024号明細書及び米国特許第4501857号明細書に記載の方法が挙げられる。

[0095] かかる (e1) 第二の水添ブロック共重合体が、共役ジエン化合物の全結含量に対する全ビニル結含量の割合が60%未満及び／又は、その水素添加率が80%未満の場合に、樹脂組成物の低温での耐衝撃性が改善されるのでより好ましい。

[0096] ( (e1) 成分中におけるビニル芳香族化合物単位の含有量)

(e1) 第二の水添ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物単位 (ビニル芳香族化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位) を20~70質量%含むことが好ましい。また、これらの範囲のビニル芳香族化合物単位含有量を有する1種の (e1) 成分のみならず、2種以上の異なるビニル芳香族化合物単位含有量を有する (e1) 成分を併用することができる。

[0097] < (e2) 成分 >

また、(e2) 第二の変性水添ブロック共重合体は、例えば、前記 (e1) 第二の水添ブロック共重合体と、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体 (エステル化合物や酸無水物化合物) とをラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、熔融状態、溶液状態又はスラリー状態で、80~350℃で反応させることによって得られる変性水添ブロック共重合体をいう。この場合、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体が0.01~10質量%の割合で前記 (e1) 第二の水添ブロック共重合体にグラフト化又は付加していることが好ましい。

[0098] (e1) 第二の水添ブロック共重合体と (e2) 第二の変性水添ブロック

共重合体とを併用する場合、(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂中の (e 1) 第二の水添ブロック共重合体と (e 2) 第二の変性水添ブロック共重合体との混合割合は特に制限されずに決定できる。

[0099] <数平均分子量>

(e) 成分の数平均分子量 ( $M_{ne}$ ) は、好ましくは 5,000~1,000,000 であり、より好ましくは 100,000 以下である。 $M_{ne}$  を 1,000,000 以下とすると、樹脂組成物における (e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂の役割があくまでも、(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂及び (c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂からなる群より選択される 2 種以上の樹脂間の耐衝撃付与剤としての役割となる傾向にある。すなわち、粘度が高いポリマー (ポリプロピレン) - ポリマー (ポリフェニレンエーテル) - ポリマー (第一の水添ブロック共重合体) の溶融バルク状態での乳化の際に、耐衝撃付与剤としての (e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂が溶融混合系内で好ましく拡散させるため、(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂の溶融粘度を考慮して、(e) 成分の数平均分子量 ( $M_{ne}$ ) は、5,000~1,000,000 であることが好ましく、100,000 以下であることがより好ましい。

[0100] (e) 成分の数平均分子量 ( $M_{ne}$ ) を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、(e) 成分の重合工程における触媒量を調整する方法が挙げられる。

[0101] なお、本実施の形態において、(e) 成分の数平均分子量 ( $M_{ne}$ ) は、昭和電工 (株) 製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー System 21 を用いて以下の条件で測定することができる。該測定において、カラムとして、昭和電工 (株) 製 K-G を 1 本、K-800RL を 1 本、さらに K-800R を 1 本の順番で直列につないだカラムを用い、カラム温度を 40 °C とし、溶媒をクロロホルムとし、溶媒流量を 10 mL / 分とし、サンプル濃度を、水添ブロック共重合体 1 g / クロロホルム溶液 1 リットルとする。また、標準ポリスチレン (標準ポリスチレンの分子量は、3650000、

2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550)を用いて検量線を作成する。さらに、検出部のUV(紫外線)の波長は、標準ポリスチレン及び水添ブロック共重合体共に254nmに設定して測定する。

[0102] なお、(e)第二の水添ブロック共重合体系樹脂を形成する重合体ブロックAの数平均分子量( $M_{neA}$ )は、例えば、(e)成分がA-B-A型構造の場合、上記した(e)成分の数平均分子量( $M_{ne}$ )を基に、(e)成分の分子量分布が1、さらにビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの2つが同一分子量として存在することを前提とし、 $(M_{neA}) = (M_{ne}) \times \text{結合ビニル芳香族化合物量の割合} \div 2$ の計算式で求めることができる。同様に、(e)成分がA-B-A-B-A型の水添ブロック共重合体の場合は、 $(M_{neA}) = (M_{ne}) \times \text{結合ビニル芳香族化合物量の割合} \div 3$ の計算式で求めることができる。なお、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成する段階で、上記したブロック構造A及びブロック構造Bのシーケンスが明確になっている場合は、上記計算式に依存せずに、測定した(e)成分の数平均分子量( $M_{ne}$ )をベースにブロック構造Aの割合から算出しても構わない。

[0103] (e)成分を形成する重合体ブロックAの数平均分子量( $M_{neA}$ )は、好ましくは5,000~25,000であり、より好ましくは5,000~14,000である。

[0104] <ビニル芳香族化合物単位の含有量>

また、(e)成分中におけるビニル芳香族化合物単位(ビニル芳香族化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位)の含有量は、20~70質量%であることが好ましく、より好ましくは20~60質量%、さらに好ましくは20~40質量%である。(e)成分中におけるビニル芳香族化合物単位の含有量が20質量%以上であると、樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にあり、70質量%以下であると、耐熱性と耐衝撃性とのバランスに優れた樹脂組成物が得られる傾向にある。

## [0105] [各成分の含有割合]

本実施の形態の樹脂組成物において、(d)成分を含有させる場合、(c)第一の水添ブロック共重合体系樹脂と(d)エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとの質量比率((c):(d))は、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂が(a)ポリプロピレン系樹脂を含むマトリックス中に安定した乳化分散状態となったポリマーアロイを得る観点から、好ましくは1:99~99:1であり、より好ましくは10:90~90:10であり、さらに好ましくは20:80~80:20であり、特に好ましくは30:70~70:30である。

[0106] また、本実施の形態の樹脂組成物において、前記(c)及び(d)成分の合計含有量は、前記(a)及び(b)成分の合計含有量100質量部に対して、好ましくは1~50質量部であり、より好ましくは2~45質量部であり、さらに好ましくは3~40質量部であり、特に好ましくは10~30質量部である。前記(c)及び(d)成分の合計含有量が前記範囲内であると、耐熱性及び耐衝撃性に優れる樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0107] また、本実施の形態の樹脂組成物において、(e)成分を含有させる場合、(c)第一の水添ブロック共重合体系樹脂と併用可能な上記の(e)第二の水添ブロック共重合体系樹脂との質量比率((c):(e))は、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂が(a)ポリプロピレン系樹脂マトリックス中に安定した乳化分散状態となったポリマーアロイを得る観点から、好ましくは1:99~99:1であり、より好ましくは10:90~90:10であり、さらに好ましくは20:80~80:20であり、特に好ましくは30:70~70:30である。

[0108] また、本実施の形態の樹脂組成物において、前記(c)及び(e)成分の合計含有量は、前記(a)及び(b)成分の合計含有量100質量部に対して、好ましくは1~50質量部であり、より好ましくは2~45質量部であり、さらに好ましくは3~40質量部であり、特に好ましくは10~30質量部である。前記(c)及び(e)成分の合計含有量が前記範囲内であると

、樹脂組成物の耐熱性の観点で好ましい。

[0109] さらに、本実施の形態の樹脂組成物において、前記 (a) 及び (b) 成分の質量比率 ((a) : (b)) は、好ましくは 25 : 75 ~ 99 : 1 であり、より好ましくは 27 : 73 ~ 95 : 5 であり、さらに好ましくは 26 : 74 ~ 92 : 8 であり、特に好ましくは、30 : 70 ~ 50 : 50 である。前記 (a) 及び (b) 成分の質量比率が前記範囲内であると、樹脂組成物の耐熱性及び耐衝撃性の点で好ましい。

[0110] [(f) 成分]

本実施の形態の樹脂組成物は、耐衝撃性改良の観点から、任意成分として、(f) 第三の水添ブロック共重合体系樹脂（以下、「(f) 成分」ともいう。）をさらに含んでもよい。

[0111] 本実施の形態の樹脂組成物において、前記 (f) 成分の含有量は、前記 (a) 及び (b) 成分の合計含有量 100 質量部に対して、1 ~ 15 質量部であることが好ましく、2 ~ 12 質量部であることがより好ましく、3 ~ 10 質量部であることがさらに好ましい。

[0112] また、本実施の形態の樹脂組成物において、前記 (e) 及び (f) 成分を併用する場合、前記 (e) 及び (f) 成分の質量比率 ((e) : (f)) は、好ましくは 10 : 90 ~ 90 : 10 であり、より好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 20 であり、さらに好ましくは、30 : 70 ~ 70 : 30 である。

[0113] 本実施の形態に用いる (f) 成分は、後述する (f1) 第三の水添ブロック共重合体及び／又は (f2) 第三の変性水添ブロック共重合体である。

[0114] <(f1) 成分>

(f1) 第三の水添ブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック A と、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも 1 個の重合体ブロック B とを含むブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体であって、ビニル芳香族化合物単位（ビニル芳香族化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位）を 10 質量%以上 30 質量%未満含み、共役ジエン化合物単位（共役ジエン化合物由来の水添ブロッ



ク共重合体構成単位)の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が25%以上70%未満である。また、前記(f)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が80~100%である。さらに、前記(f1)成分を形成する重合体ブロックAの数平均分子量( $M_{n(f-1A)}$ )は、好ましくは4,000~8,000である。

[0115] 前記(f1)成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合は25%以上70%未満であり、30~60%であることが好ましく、40~60%であることがより好ましく、40~55%であることがさらに好ましい。

[0116] 前記(f1)成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が前記範囲内であると、得られる樹脂組成物は引張伸びや低温での耐衝撃性が改善される。

[0117] 1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、(f1)成分の製造において、1, 2-ビニル結合量調節剤を添加する方法や、重合温度を調整する方法が挙げられる。

[0118] なお、本実施の形態において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合は、赤外分光光度計で測定することができる。

[0119] ((f1)第三の水添ブロック共重合体の構造)

(f1)第三の水添ブロック共重合体の構造は、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックBを「B」とすると、特に限定されないが、例えば、A-B-A型、A-B-A-B型、(A-B) $_n$ -X型(ここで、 $n$ は1以上の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズなどの多官能カップリング剤の反応残基又は多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。)、A-B-A-B-A型等のブロック単位が結合した構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエンブロック共重合体の水素添加物が挙げられる。中でも、A-B-A-B型の構造を有する水添ブロック共重合体がA-B

— A型水添ブロック共重合体と比べて流動性に優れるためより好ましい。

[0120] (重合体ブロックA)

ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、ビニル芳香族化合物のホモ重合体ブロック、又はビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物との共重合体ブロックである。重合体ブロックAにおいて「ビニル芳香族化合物を主体とする」とは、重合体ブロックA中にビニル芳香族化合物単位を50質量%を超えて含有することを言い、ビニル芳香族化合物単位を70質量%以上含有することが好ましい。

[0121] 前記ビニル芳香族化合物としては、特に限定されないが、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-tert-ブチルスチレン、ジフェニルエチレン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。上記の中ではスチレンが好ましい。共役ジエン化合物としては、後述の化合物が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0122] (重合体ブロックB)

共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、共役ジエン化合物のホモ重合体ブロック又は共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックである。重合体ブロックBにおいて「共役ジエン化合物を主体とする」とは、重合体ブロックB中に共役ジエン化合物単位を50質量%を超えて含有することを言い、共役ジエン化合物単位を70質量%以上含有することが好ましい。

[0123] 前記共役ジエン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。上記の中でも、ブタジエン、イソプレン及びこれらの組み合わせが好ましい。前記ビニル芳香族化合物としては、前述の化合物が挙げられ、1種単独で用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0124] 重合体ブロックBとしては、共役ジエン化合物単位の全結合量に対する全

ビニル結合量の割合が25%以上70%未満である単一の重合体ブロックであってもよく、前記割合が25~45%である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB1と前記割合が45%以上70%未満である共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックB2とを併せ持つ共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBであってもよい。このようなブロック構造を示すブロック共重合体は、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックB1を「B1」とし、前記重合体ブロックB2を「B2」とすると、例えば、A-B2-B1-Aで示され、調整された各モノマー単位のフィードシーケンスに基づいて全ビニル結合量を制御した公知の重合方法によって得ることができる。

[0125] (ブロック共重合体の構造)

ブロック共重合体の構造としては、前記重合体ブロックAを「A」とし、前記重合体ブロックBを「B」とすると、例えばA-B-A型、A-B-A-B型、B-A-B-A型、(A-B)<sub>n</sub>-X型(ここでnは1以上の整数、Xは四塩化ケイ素、四塩化スズなどの多官能カップリング剤の反応残基又は多官能性有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。)、A-B-A-B-A型等のブロック単位が結合した構造を有するビニル芳香族-共役ジエン化合物のブロック共重合体が好ましい。中でもA-B-A-B型、B-A-B-A型の構造を有するブロック共重合体は、A-B-A型の構造を有するブロック共重合体と比べ(f1)成分としての流動性に優れるためより好ましい。

[0126] 前記重合体ブロックAと前記重合体ブロックBとを含むブロック共重合体の分子構造としては、特に制限されず、例えば、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの任意の組み合わせのいずれであってもよい。重合体ブロックAと重合体ブロックBとは、それぞれの重合体ブロックにおける分子鎖中のビニル芳香族化合物又は共役ジエン化合物の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの)、一部ブロック状又はこれらの任意の組み合わせで構成されていてもよい。重合体ブロックA又は重

合体ブロックBのいずれかが（f1）成分中に2個以上ある場合は、各重合体ブロックはそれぞれ同一構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0127] 前記ブロック共重合体において、共役ジエン化合物単位的全結合量に対する全ビニル結合量の割合は、25%以上70%未満であることが好ましく、30~60%であることがより好ましく、40~60%であることがさらに好ましく、40~55%であることが特に好ましい。

[0128] （水素添加率）

また、（f1）第三の水添ブロック共重合体において、前記ブロック共重合体中のエチレン性二重結合（共役ジエン化合物単位における二重結合）に対する水素添加率としては、80~100%であり、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。該水素添加率が上記範囲内であると、良好な耐熱性及び耐候性を有する樹脂組成物を得ることができる。

[0129] 該水素添加率を上記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、ブロック共重合体のエチレン性二重結合の水素添加反応において、消費水素量を所望の水素添加率の範囲に制御する方法が挙げられる。

[0130] なお、本実施の形態において、水素添加率は核磁気共鳴（NMR）によって測定することができる。具体的には、後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0131] （製造方法）

（f1）第三の水添ブロック共重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知の製造方法を用いることができる。公知の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、特開昭47-11486号公報、特開昭49-66743号公報、特開昭50-75651号公報、特開昭54-126255号公報、特開昭56-10542号公報、特開昭56-62847号公報、特開昭56-100840号公報、特開平2-300218号公報、英国特許第1130770号明細書、米国特許第3281383号明細書、米国特許第3639517号明細書、英国特許第1020720号明細書、米国

特許第3333024号明細書及び米国特許第4501857号明細書に記載の方法が挙げられる。

[0132] <(f2)成分>

また、(f2)第三の変性水添ブロック共重合体は、例えば、前記(f1)第三の水添ブロック共重合体と、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体(エステル化合物や酸無水物化合物)とをラジカル発生剤の存在下又は非存在下に、熔融状態、溶液状態又はスラリー状態で、80~350℃で反応させることによって得られる変性水添ブロック共重合体をいう。この場合、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその誘導体が0.01~10質量%の割合で前記(f1)第三の水添ブロック共重合体にグラフト化又は付加していることが好ましい。

[0133] (f1)第三の水添ブロック共重合体と(f2)第三の変性水添ブロック共重合体とを併用する場合、(f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂中の(f1)第三の水添ブロック共重合体と(f2)第三の変性水添ブロック共重合体との混合割合は特に制限されずに決定できる。

[0134] <数平均分子量>

(f)成分の数平均分子量( $M_{nf}$ )は、好ましくは5,000~1,000,000であり、より好ましくは100,000以下である。 $M_{nf}$ を1,000,000以下とすると、樹脂組成物における(f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂の役割があくまでも、(a)ポリプロピレン系樹脂、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂及び(c)水添ブロック共重合体系樹脂からなる群より選択される2種以上の樹脂間の耐衝撃付与剤としての役割となる傾向にある。すなわち、粘度が高いポリマー(ポリプロピレン)-ポリマー(ポリフェニレンエーテル)-ポリマー(水添ブロック共重合体)の熔融バルク状態での乳化の際に、耐衝撃付与剤としての(f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂が熔融混合系内で好ましく拡散させるため、(f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂の熔融粘度を考慮して、(f)成分の数平均分子量( $M_{nf}$ )は、5,000~1,000,000であることが好ま

しく、100,000以下であることがより好ましい。

[0135] (f)成分の数平均分子量( $M_{nf}$ )を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、(f)成分の重合工程における触媒量を調整する方法が挙げられる。

[0136] なお、本実施の形態において、(f)成分の数平均分子量( $M_{nf}$ )は、昭和電工(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー System 21を用いて以下の条件で測定することができる。該測定において、カラムとして、昭和電工(株)製K-Gを1本、K-800RLを1本、さらにK-800Rを1本の順番で直列につないだカラムを用い、カラム温度を40℃とし、溶媒をクロロホルムとし、溶媒流量を10mL/分とし、サンプル濃度を、水添ブロック共重合体1g/クロロホルム溶液1リットルとする。また、標準ポリスチレン(標準ポリスチレンの分子量は、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550)を用いて検量線を作成する。さらに、検出部のUV(紫外線)の波長は、標準ポリスチレン及び水添ブロック共重合体共に254nmに設定して測定する。

[0137] また、(f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂を形成する重合体ブロックAの数平均分子量( $M_{nfA}$ )は、例えば、(f)成分がA-B-A型構造の場合、上記した(f)成分の数平均分子量( $M_{nf}$ )を基に、(f)成分の分子量分布が1、さらにビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの2つが同一分子量として存在することを前提とし、 $(M_{nfA}) = (M_{nf}) \times \text{結合ビニル芳香族化合物量の割合} \div 2$ の計算式で求めることができる。同様に、(f)成分がA-B-A-B-A型の水添ブロック共重合体の場合は、 $(M_{nfA}) = (M_{nf}) \times \text{結合ビニル芳香族化合物量の割合} \div 3$ の計算式で求めることができる。なお、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を合成する段階で、上記したブロック構造A及びブロック構造Bのシーケンスが明確になっている場合は、上記計算式に依存せずに、測定した(f)成分の数平均分子量( $M_{nf}$ )をベースにブロック構

造Aの割合から算出しても構わない。

[0138] (f)成分を形成する重合体ブロックAの数平均分子量( $M_{nfA}$ )は、好ましくは4,000~8,000であり、より好ましくは4,500~7,000である。

[0139] また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAの数平均分子量( $M_{nfA}$ )を4,000~8,000とした(f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂は、良好な耐衝撃性を与える機能を有し、得られる樹脂組成物の耐衝撃性に大きな優位性を与えることができる。

[0140] 該数平均分子量( $M_{nfA}$ )を前記範囲に制御する方法としては、特に限定されないが、例えば、重合開始剤の量で調整する方法が挙げられる。

[0141] <ビニル芳香族化合物単位の含有量>

また、(f)成分中におけるビニル芳香族化合物単位(ビニル芳香族化合物由来の水添ブロック共重合体構成単位)の含有量は、10質量%以上30質量%未満であり、好ましくは12~25質量%、より好ましくは13~22質量%である。(f)成分中におけるビニル芳香族化合物単位の含有量が10質量%以上であると、樹脂組成物の機械的強度が向上する傾向にあり、30質量%未満であると、耐熱性と耐衝撃性とのバランスに優れる樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0142] [モルフォロジー]

本実施の形態の樹脂組成物は、(a)成分を含むマトリックス相と、(b)成分を含む分散相とを有することが好ましい。このようなモルフォロジーは、透過型電子顕微鏡によって確認することができる。

[0143] マトリックス相は、(a)成分単独で構成されていてもよい。分散相は、(b)成分単独でもよいし、例えば、(b)成分と、(c)成分と、(d)成分及び/又は(e)成分とから構成されていてもよい。この場合、本実施の形態の樹脂組成物は、マトリックス相((a)成分)と、分散相((b)成分単独、又は(b)成分、(c)成分、(d)成分及び/又は(e)成分等)を構成する分散粒子とを有する。(c)成分、(d)成分及び/又は(e)

e) 成分は、分散相中に包含されているだけでなく、本実施の形態の効果が損なわれない程度に、マトリックス相中にも包含されていてもよい。本実施の形態の樹脂組成物において、このようなモルフォロジーをとることで、マトリックス相及び／又は分散相に含まれる(c)成分、(d)成分及び／又は(e)成分が、一層耐衝撃性の向上に有効な分散状態をとることができ、本実施の形態の効果が一層向上するものと推測される(但し、本実施の形態の作用はこれに限定されない。)

[0144] [(h) 他の成分]

本実施の形態の樹脂組成物においては、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂と、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン及びハイインパクトポリスチレンからなる群より選択される少なくとも1種との混合物も好適に用いることができる。

より好適には、(b)ポリフェニレンエーテル系樹脂100質量部に対して、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン及びハイインパクトポリスチレンからなる群より選択される少なくとも1種が、好ましくは400質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下、特に好ましくは10質量部以下の範囲で混合した混合物を用いることができる。

本実施の形態の樹脂組成物においては、上記の成分の他に、本実施の形態の効果を損なわない範囲で、必要に応じて他の付加的成分を添加してもかまわない。このような他の付加的成分としては、特に限定されないが、例えば、ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体、(c)、(e)及び(f)成分に該当しないビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物の水素添加ブロック共重合体、(d)成分に該当しないオレフィン系エラストマー、酸化防止剤、金属不活性化剤、熱安定剤、難燃剤(有機リン酸エステル系化合物、ポリリン酸アンモニウム系化合物、ポリリン酸メラミン系化合物、ホスフィン酸塩類、水酸化マグネシウム、芳香族ハロゲン系難燃剤、シリコーン系難燃剤等)、フッ素系ポリマー、可塑剤(低分子量ポリエチレン



、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、三酸化アンチモン等の難燃助剤、耐候（光）性改良剤、ポリオレフィン用造核剤、スリップ剤、無機又は有機の充填材や強化材（チョップドストランドガラス繊維、ガラス長繊維、CF長繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、カーボンブラック、酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ウスカ、クレイ、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム及びその繊維、シリカ、ワラストナイト導電性金属繊維、導電性カーボンブラック等）、各種着色剤、離型剤等が挙げられる。

[0145] [損失正接 ( $\tan \delta$ ) ]

本実施の形態に係わる樹脂組成物は、下記測定方法により得られる $-50^{\circ}\text{C}$ の損失正接 ( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) と、 $0^{\circ}\text{C}$ の損失正接 ( $0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) との比 ( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) が、好ましくは0.39以上、より好ましくは0.41以上、さらに好ましくは0.42以上である。

<損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定>

樹脂組成物から得られるISO試験片について、粘弾性測定機を用いて、引張りモード、振動周波数：10Hz、静的負荷歪み：0.2%、動的負荷歪み：0.1%、接触荷重：0.5N、昇温速度： $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、温度範囲： $-100^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ の温度掃引モードにおいて測定した際の $-50^{\circ}\text{C}$ 及び $0^{\circ}\text{C}$ における損失正接 ( $\tan \delta$ ) 。

[0146] 当該比 ( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) は高いほど好ましいが、上限としては、例えば1.50である。当該比 ( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) を0.39以上にすることにより、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下の樹脂組成物の低温衝撃性を向上させることができる。

[0147] また、本実施の形態に係わる樹脂組成物は、(e)成分を含む場合、下記測定方法により得られる $-45^{\circ}\text{C}$ の損失正接 ( $-45^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) と、 $0^{\circ}\text{C}$ の損失正接 ( $0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) との比 ( $-45^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ ) が、好ましくは0.41以上、より好ましくは0.45以上、さらに好ましくは0.50以上である。

<損失正接 ( $\tan \delta$ ) の測定>

樹脂組成物から得られるISO試験片について、粘弾性測定機を用いて、引張りモード、振動周波数：10Hz、静的負荷歪み：0.2%、動的負荷歪み：0.1%、接触荷重：0.5N、昇温速度：3℃/分、温度範囲：-100℃～160℃の温度掃引モードにおいて測定した際の-45℃及び0℃における損失正接 ( $\tan \delta$ )。

[0148] 当該比 ( $-45^\circ\text{C} \tan \delta / 0^\circ\text{C} \tan \delta$ ) は高いほど好ましいが、上限としては、例えば1.50である。当該比 ( $-45^\circ\text{C} \tan \delta / 0^\circ\text{C} \tan \delta$ ) を0.41以上にすることにより、0℃以下の樹脂組成物の低温衝撃性を向上させることができる。

[0149] 当該比 ( $-45^\circ\text{C} \tan \delta / 0^\circ\text{C} \tan \delta$ ) が前記範囲内である樹脂組成物は、例えば、(a) ポリプロピレン系樹脂及び (b) ポリフェニレンエーテル系樹脂に、上述した特定の2種の水添ブロック共重合体系樹脂 (c) 及び (e) を添加することにより得ることができる。

[0150] <<樹脂組成物の製造方法>>

本実施の形態の樹脂組成物は、例えば、上述した (a) ~ (c) 成分と、(d) 及び/又は (e) 成分とを含む原料を溶融混練して得られる。溶融混練機は、特に限定されず、公知の混練機を用いることができ、例えば、単軸押出機、二軸押出機を含む多軸押出機、ロール、ニーダー、ブラベンダープラスチックグラフ、バンバリーミキサー等による加熱溶融混練機が挙げられる。上記の中でも、二軸押出機が好ましい。具体的には、コペリオン社製のZSKシリーズ、東芝機械(株)製のTEMシリーズ、日本製鋼所(株)製のTEXシリーズ等を用いることができる。

[0151] また、押出機を用いる場合であれば、その種類や規格等は特に限定されず、適宜に公知の押出機を用いることができる。押出機のL/D (バレル有効長/バレル内径) は、好ましくは20以上75以下の範囲であり、より好ましくは30以上60以下の範囲である。

[0152] 押出機は原料の流れ方向に対し上流側に第1原料供給口、これより下流に

第1真空ベント、その下流に第2原料供給口を設け、さらにその下流に第2真空ベントを設けた押出機や、上流側に第1原料供給口、これより下流に第1真空ベント、その下流に第2及び第3原料供給口を設け、さらにその下流に第2真空ベントを設けた押出機等が好ましい。

[0153] 上記の中でも、第1真空ベントの上流にニーディングセクションを設け、第1真空ベントと第2原料供給口との間にニーディングセクションを設け、さらに第2原料供給口と第2真空ベントとの間にニーディングセクションを設けた押出機や、第1真空ベントの上流にニーディングセクションを設け、第1真空ベントと第2原料供給口との間にニーディングセクションを設け、さらに第2原料供給口と第3原料供給口との間にニーディングセクションを設け、第2原料供給口と第2真空ベントとの間にニーディングセクションを設けた押出機がより好ましい。

[0154] また、第2及び第3原料供給口への原料供給方法は、特に限定されず、押出機の第2及び第3原料供給口の開放口からの単なる添加供給よりも、押出機サイド開放口から強制サイドフィーダーを用いて供給する方が安定で好ましい。

[0155] (a)～(c)成分と、(d)及び/又は(e)成分とを含む原料を溶融混練する方法としては、複数のフィード口を有する二軸押出機を用い、下記の(1-1)工程と(1-2)工程と、を含む方法1が好ましい。

[0156] (1-1) : (b)成分の全量と、(a)成分の一部又は全量と、(c)成分の一部又は全量と、(d)及び/又は(e)成分の一部又は全量とを溶融混練する工程(ただし、(a)成分と、(c)成分と、(d)及び/又は(e)成分とからなる群より選択される少なくとも一成分は、一部だけ用いる。)

(1-2) : (1-1)工程で得られた混練物に対して、(a)成分と、(c)成分と、(d)及び/又は(e)成分とからなる群より選択される少なくとも一成分の残量を溶融混練する工程。

[0157] また、(a)～(c)成分と、(d)及び/又は(e)成分とを含む原料

を溶融混練する方法として、複数のフィード口を有する二軸押出機を用い、下記の(2-1)工程～(2-3)工程を含む方法2がより好ましい。

[0158] (2-1) : (b)成分の全量と、(a)成分の一部又は全量と、(c)成分の一部又は全量とを溶融混練する工程。

(2-2) : (2-1)工程で得られた混練物に対して、(a)成分及び(c)成分からなる群より選択される少なくとも一成分の残量と、(d)及び/又は(e)成分の一部又は全量を添加し、溶融混練する工程。

(2-3) : (2-2)工程で得られた混練物に対して、(d)及び/又は(e)成分の残量を添加し、溶融混練する工程(ただし、(2-2)工程で(d)及び(e)成分の全量を添加した場合を除く。)

[0159] また、(a)～(c)成分と、(d)及び/又は(e)成分とを含む原料を溶融混練する方法として、複数のフィード口を有する二軸押出機を用い、下記の(3-1)工程～(3-3)工程を含む方法3がさらに好ましい。

[0160] (3-1) : (b)成分の全量と、(a)成分の一部又は全量と、(c)成分の一部又は全量とを溶融混練する工程。

(3-2) : (3-1)工程で得られた混練物に対して、(a)成分及び(c)成分からなる群より選択される少なくとも一成分の残量を添加し、溶融混練する工程。

(3-3) : (3-2)工程で得られた混練物に対して、(d)及び/又は(e)成分の全量を添加し、溶融混練する工程。

[0161] 溶融混練温度、スクリー回転数は特に限定されないが、通常、溶融混練温度200～370℃、スクリー回転数100～1200rpmの中から適宜に選ぶことができる。なお、原料中に(e)、(f)及び(h)成分を含む場合、これらの成分の投入方法は特に限定されないが、(e)及び(f)成分は第2原料供給口及び/又は第3原料供給口から投入することが好ましい。

[0162] <<成形体>>

本実施の形態の成形体は、上述した樹脂組成物を含む。

[0163] また、本実施の形態の成形体は、例えば、上述した樹脂組成物を成形することにより得ることができる。当該成形方法としては、特に限定されず、従来から公知の種々の方法、例えば、射出成形、押出成形、押出異形成形、中空成形が挙げられる。このような成形方法により得られる本実施の形態の成形体は、各種部品の成形品、又はシート、フィルムとして用いることができる。これら各種部品としては、特に限定されないが、例えば自動車部品が挙げられ、具体的には、バンパー、フェンダー、ドアパネル、各種モール、エンブレム、エンジンフード、ホイールキャップ、ルーフ、スポイラー、各種エアロパーツ等の外装部品や、インストゥルメントパネル、コンソールボックス、トリム等の内装部品等に適している。

[0164] さらに、本実施の形態の成形体は、電気機器の内外装部品としても好適に使用でき、具体的には、各種コンピューター及びその周辺機器、その他のOA機器、テレビ、ビデオ、各種ディスクプレーヤー等のキャビネット、シャーシ、冷蔵庫、エアコン、液晶プロジェクターが挙げられる。また、電気機器用のリチウムイオン電池のセパレータ、金属導体又は光ファイバーに被覆して得られる電線・ケーブルにも適している。またさらに、本実施の形態の成形体は、工業用部品用途では各種ポンプケーシング、ボイラーケーシング等の部品用途に適している。

## 実施例

[0165] 次に、実施例及び比較例を挙げて本実施の形態をより具体的に説明するが、本実施の形態はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0166] 各材料の各物性の測定は以下のとおりに行った。

[0167] [数平均分子量]

各成分の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（移動相：クロロホルム、標準物質：ポリスチレン）により測定した。具体的には、昭和電工（株）製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー System 21 を用いて以下の条件で測定した。該測定において、カラ

ムとして、昭和電工（株）製K-Gを1本、K-800RLを1本、さらにK-800Rを1本の順番で直列につないだカラムを用い、カラム温度を40℃とし、溶媒をクロロホルムとし、溶媒流量を10mL/分とし、サンプル濃度を、水添ブロック共重合体1g/クロロホルム溶液1リットルとした。また、標準ポリスチレン（標準ポリスチレンの分子量は、3650000、2170000、1090000、681000、204000、52000、30200、13800、3360、1300、550）を用いて検量線を作成した。さらに、検出部のUV（紫外線）の波長は、標準ポリスチレン及び水添ブロック共重合体共に254nmに設定して測定した。

[0168] [結合スチレン量の測定]

水添ブロック共重合体系樹脂における結合スチレン量（ビニル芳香族化合物単位の含有量）は、当該水添ブロック共重合体系樹脂を紫外線分光光度計（島津製作所製、UV-2450）により測定した。

[0169] [全ビニル結合量の測定]

水添ブロック共重合体系樹脂中の共役ジエン化合物単位における全ビニル結合量（全結合に対する1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合）は、当該水添ブロック共重合体系樹脂の水添前のブロック共重合体を赤外分光光度計（日本分光社製、FT/IR-230）により測定し、ハンプトン法で算出した。

[0170] [水素添加率の測定]

ブロック共重合体のエチレン性二重結合（共役ジエン化合物単位における二重結合）に対する水素添加率は、当該水添ブロック共重合体系樹脂を核磁気共鳴（NMR）（装置名：DPX-400 BRUKER社製）により測定した。

[0171] [融点]

各成分の融点は、示差走査熱量計により測定した。

[0172] [メルトフローレート（MFR）]

（a）成分のMFRは、JIS K7210に準拠し、230℃、荷重2

、16kgの条件で測定した。

[0173] (d) 成分のMFRは、ASTM D-1238に準拠し、190℃、荷重2.16kgの条件で測定した。

[0174] [還元粘度]

ポリフェニレンエーテル系樹脂の還元粘度は、0.5g/dLのクロロホルム溶液、30℃の条件で測定した。

[0175] [ショアA硬度]

(d) 成分のショアA硬度は、ASTM D-2240準拠して測定した。

[0176] [密度]

(d) 成分の密度は、ASTM D-792に準拠して測定した。

[0177] [樹脂組成物の製造]

1. (a) 成分 (ポリプロピレン系樹脂)

下記 (a-1) 及び (a-2) 成分を (a) 成分として用いた。

(a-1) プロピレンホモポリマー (融点: 167℃、MFR: 0.4g/10分)

(a-2) プロピレンホモポリマー (融点: 165℃、MFR: 6.0g/10分)

[0178] 2. (b) 成分 (ポリフェニレンエーテル系樹脂)

2,6-キシレノールを酸化重合してポリフェニレンエーテルホモポリマーを得た。得られたポリフェニレンエーテルホモポリマーを (b) 成分として用いた。該ポリフェニレンエーテルホモポリマーの還元粘度は、0.42であった。

[0179] 3. (c) 成分 (水添ブロック共重合体系樹脂)

下記 (c-1) ~ (c-3) 成分を (c) 成分等として用いた。

[0180] (c-1)

水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン (1) -水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン (2) のB-A-B-A型の構造を有する水添ブロック共重

合体を常法によって合成した。該水添ブロック共重合体 (c-1) の特性を以下に示す。

結合スチレン量 : 43質量%

水添ブロック共重合体中のポリブタジエン単位における全ビニル結合量 (全結合に対する1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合) : 75%

数平均分子量 (M<sub>n c</sub>) : 98,000

ポリスチレンブロック (1) の数平均分子量 (M<sub>n c A</sub>) : 20,000

ポリスチレンブロック (2) の数平均分子量 (M<sub>n c A</sub>) : 22,000

ブロック共重合体のエチレン性二重結合 (ポリブタジエン単位における二重結合) に対する水素添加率 : 99.9%

[0181] (c-2)

水素添加ブロック共重合体 (旭化成ケミカルズ社製 タフテックH1043) を (c-2) 成分として用いた。(c-2) 成分の結合スチレン量は、67質量%であった。水素添加ブロック共重合体中の共役ジエン化合物単位における全ビニル結合量は40%であった。

[0182] (c-3)

水素添加ブロック共重合体 (旭化成ケミカルズ社製 タフテックH1051) を (c-3) 成分として用いた。(c-3) 成分の結合スチレン量は、42質量%であった。水素添加ブロック共重合体中の共役ジエン化合物単位における全ビニル結合量は36%であった。

[0183] 4. (d) 成分 (エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム)

下記 (d-1) ~ (d-4) 成分を (d) 成分等として用いた。

[0184] (d-1)

エチレン-1-オクテン共重合体ゴムを常法によって合成した。該エチレン-1-オクテン共重合体ゴム (d-1) の特性を以下に示す。

ショアA硬度 : 50、MFR : 1.0、密度 : 0.857

[0185] (d-2)



エチレン-1-オクテン共重合体ゴムを常法によって合成した。該エチレン-1-オクテン共重合体ゴム (d-2) の特性を以下に示す。

ショアA硬度：66、MFR：0.5、密度：0.863

[0186] (d-3)

エチレン-1-オクテン共重合体ゴムを常法によって合成した。該エチレン-1-オクテン共重合体ゴム (d-3) の特性を以下に示す。

ショアA硬度：75、MFR：1.0、密度：0.870

[0187] (d-4)

エチレン-1-オクテン共重合体ゴムを常法によって合成した。該エチレン-1-オクテン共重合体ゴム (d-4) の特性を以下に示す。

ショアA硬度：75、MFR：5.0、密度：0.870

[0188] 5. (e) 成分 (第二の水添ブロック共重合体系樹脂)

下記 (e-1) ~ (e-5) 成分を (e) 成分等として用いた。

[0189] (e-1)

ポリスチレン (1) -水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン (2) のA-B-A型の構造を有する水添ブロック共重合体を常法によって合成した。該水添ブロック共重合体系樹脂 (e-1) の特性を以下に示す。

結合スチレン量：30質量%

水添ブロック共重合体中のポリブタジエン単位における全ビニル結合量 (全結合に対する1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合)：41%

ブロック共重合体のエチレン性二重結合 (ポリブタジエン単位における二重結合) に対する水素添加率：43%

数平均分子量 (M<sub>n e</sub>)：72,000

ポリスチレンブロック (1) の数平均分子量 (M<sub>n e A</sub>)：10,700

ポリスチレンブロック (2) の数平均分子量 (M<sub>n e A</sub>)：11,000

[0190] (e-2)

ポリスチレン (1) -水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン (2) のA

−B−A型の構造を有する水添ブロック共重合体を常法によって合成した。  
該水添ブロック共重合体系樹脂（e−2）の特性を以下に示す。

結合スチレン量：66質量%

水添ブロック共重合体中のポリブタジエン単位における全ビニル結合量（全結合に対する1,2−ビニル結合及び3,4−ビニル結合の合計割合）：36%

ブロック共重合体のエチレン性二重結合（ポリブタジエン単位における二重結合）に対する水素添加率：57%

数平均分子量（M<sub>n e</sub>）：61,000

ポリスチレンブロック（1）の数平均分子量（M<sub>n e A</sub>）：19,000

ポリスチレンブロック（2）の数平均分子量（M<sub>n e A</sub>）：21,000

[0191] (e−3)

ポリスチレン（1）−水素添加ポリブタジエン−ポリスチレン（2）のA−B−A型の構造を有する水添ブロック共重合体を常法によって合成した。  
該水添ブロック共重合体系樹脂（e−3）の特性を以下に示す。

結合スチレン量：64質量%

水添ブロック共重合体中のポリブタジエン単位における全ビニル結合量（全結合に対する1,2−ビニル結合及び3,4−ビニル結合の合計割合）：75%

ブロック共重合体のエチレン性二重結合（ポリブタジエン単位における二重結合）に対する水素添加率：68%

数平均分子量（M<sub>n e</sub>）：99,000

ポリスチレンブロック（1）の数平均分子量（M<sub>n e A</sub>）：32,000

ポリスチレンブロック（2）の数平均分子量（M<sub>n e A</sub>）：31,000

[0192] (e−4)

ポリスチレン（1）−水素添加ポリブタジエン−ポリスチレン（2）のA−B−A型の構造を有するブロック共重合体を常法によって合成した。該ブロック共重合体系樹脂（e−4）の特性を以下に示す。

結合スチレン量：42%

ポリブタジエン単位における全ビニル結合量（全結合に対する1，2-ビニル結合及び3，4-ビニル結合の合計割合）：9%

ブロック共重合体のエチレン性二重結合（ポリブタジエン単位における二重結合）に対する水素添加率：10%

数平均分子量（ $M_n$ ）：110,000

ポリスチレンブロック（1）の数平均分子量（ $M_n$ ）：22,000

ポリスチレンブロック（2）の数平均分子量（ $M_n$ ）：24,000

[0193] (e-5)

ポリスチレン（1）-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン（2）A-B-A型の構造を有する水添ブロック共重合体を常法によって合成した。該ブロック共重合体系樹脂（e-5）の特性を以下に示す。

結合スチレン量：30質量%

水添ブロック共重合体中のポリブタジエン単位における全ビニル結合量（全結合に対する1，2-ビニル結合及び3，4-ビニル結合の合計割合）：40%

ブロック共重合体のエチレン性二重結合（ポリブタジエン単位における二重結合）に対する水素添加率：45%

数平均分子量（ $M_n$ ）：72,000

ポリスチレンブロック（1）の数平均分子量（ $M_n$ ）：10,700

ポリスチレンブロック（2）の数平均分子量（ $M_n$ ）：11,000

[0194] 6. (f)成分（第三の水添ブロック共重合体系樹脂）

ポリスチレン（1）-水素添加ポリブタジエン-ポリスチレン（2）-水素添加ポリブタジエンのA-B-A-B型の構造を有する水添ブロック共重合体を常法によって合成した。合成した水添ブロック共重合体を（f）成分として用いた。該水添ブロック共重合体の特性を以下に示す。

結合スチレン量：17質量%

水添ブロック共重合体中のポリブタジエン単位における全ビニル結合量（全

結合に対する 1, 2-ビニル結合及び 3, 4-ビニル結合の合計割合) : 50%

ブロック共重合体のエチレン性二重結合 (ポリブタジエン単位における二重結合) に対する水素添加率 : 99.9%

数平均分子量 ( $M_n f$ ) : 65,000

ポリスチレンブロック (1) の数平均分子量 ( $M_n f A$ ) : 5,300

ポリスチレンブロック (2) の数平均分子量 : ( $M_n f A$ ) 5,700

[0195] 7. (h) 成分 (その他のブロック共重合体系樹脂)

(h-1)

ポリスチレン (1) -ポリブタジエン-ポリスチレン (2) の A-B-A 型の構造を有するブロック共重合体を常法によって合成した。該ブロック共重合体 (h-1) の特性を以下に示す。

結合スチレン量 : 30質量%

ポリブタジエン単位における全ビニル結合量 (全結合に対する 1, 2-ビニル結合及び 3, 4-ビニル結合の合計割合) : 12%

数平均分子量 ( $M_n h$ ) : 91,000

ポリスチレンブロック (1) の数平均分子量 ( $M_n h A$ ) : 13,300

ポリスチレンブロック (2) の数平均分子量 ( $M_n h A$ ) : 14,000

[0196] (h-2)

ポリスチレン (1) -ポリブタジエン-ポリスチレン (2) の A-B-A 型の構造を有するブロック共重合体を常法によって合成した。該ブロック共重合体 (h-2) の特性を以下に示す。

結合スチレン量 : 30%

ポリブタジエン単位における全ビニル結合量 (全結合に対する 1, 2-ビニル結合及び 3, 4-ビニル結合の合計割合) : 11%

数平均分子量 ( $M_n h$ ) : 136,000

ポリスチレンブロック (1) の数平均分子量 ( $M_n h A$ ) : 20,800

ポリスチレンブロック (2) の数平均分子量 ( $M_n h A$ ) : 20,000

## [0197] [実施例1～20及び比較例1～11]

第一原料供給口、第二原料供給口（押出機のほぼ中央に位置する）及び第三原料供給口を有する二軸押出機（コペリオン社製 ZSK-25）を用い、上記（a）～（f）等の各成分を、表1及び2に示した組成で、押出機の第一～第三原料供給口に供給して熔融混練し、樹脂組成物をペレットとして得た。なお、前記二軸押出機は、バレル温度270～320℃、スクリー回転数300rpmに設定した。得られた樹脂組成物の各物性の評価を以下のとおりに行った。測定結果を表1及び2に示す。

## [0198] &lt;引張伸び&gt;

実施例及び比較例で得た樹脂組成物のペレットを、240～280℃に設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60℃の条件で射出成形することにより、引張伸び測定用試験片を作成した。作成した試験片を、ギアオープンを用い80℃の環境下に24時間静置し熱履歴処理を行った。熱履歴処理を行った試験片について、ISO527に準じて引張伸びを測定した。このとき、試験片10本の引張伸びの値から標準偏差を計算した。標準偏差が小さい程、モルフォロジーが安定していることを示す。

## [0199] &lt;シャルピー衝撃強度（Charpy）&gt;

実施例及び比較例で得た樹脂組成物のペレットを、240～280℃に設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60℃の条件で射出成形することにより、シャルピー衝撃強度測定用テストピースを得た。得られたテストピースを、ギアオープンを用い80℃の環境下に24時間静置し熱履歴処理を行った。熱履歴処理後のテストピースについて、23℃及び-40℃環境下にてISO179に準じてシャルピー衝撃強度を測定した。

## [0200] &lt;損失正接（tanδ）の測定&gt;

実施例及び比較例で得た樹脂組成物ペレットを、240～280℃に設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60℃の条件で射出成形することにより、ISO試験片を作製した。当該試験片を粘弾性測

定機「E P L E X O R 5 0 0 N ( G A B O 社 製 ) 」 に 装 着 し、 引 張 り モ ー ド、 振 動 周 波 数 が 1 0 H z、 静 的 負 荷 歪 み を 0. 2 %、 動 的 負 荷 歪 み を 0. 1 %、 接 触 荷 重 を 0. 5 N、 昇 温 速 度 が 3 ° C / 分、 温 度 範 囲 が - 1 0 0 ° C ~ 1 6 0 ° C の 温 度 掃 引 モ ー ド に お い て 測 定 し、 - 5 0 ° C 及 び 0 ° C に お け る 読 み 取 っ た  $\tan \delta$  値 から  $\tan \delta$  比 ( $- 5 0 ° C \tan \delta / 0 ° C \tan \delta$ ) を 算 出 し た。 同 様 に、 - 4 5 ° C 及 び 0 ° C に お け る  $\tan \delta$  の 比 率 ( $- 5 0 ° C \tan \delta / 0 ° C \tan \delta$ ) を 算 出 し た。

[0201] <成形片の反り>

実施例及び比較例で得た樹脂組成物のペレットを、240~280°Cに設定したスクリーインライン型射出成形機に供給し、金型温度60°Cの条件で射出成形することにより、150×150×2mmの平板を得た。この平板を図1記載の15点から、ミットヨ(株)製の3次元測定器を用いて最小二乗法により仮想平面を設定し、その平面からの15点の位置のズレを求め、その最大値から最小値を引いた値をその平板の平面度とした。この値が小さいものほど、成形片の反りが少ない。

[0202]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6		
第1原料供給口	(a-1)成分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	(a-2)成分								10											
	(b)成分	60	60	60	60	60	60	60	60	40	40	40	40	60	60	60	60	60	60	
	(c-1)成分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10	10	
	(c-2)成分														10					
	(c-3)成分																			10
	(d-1)成分	10														10				10
	(a-1)成分	30	30	30	30	30	30	30	30	50	50	50	50	30	30	30	30	30	30	30
	(a-2)成分								30											
	(d-1)成分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(d-1)成分			10	5	15					10	7	5							
	(d-2)成分					10														
(d-3)成分																				
(d-4)成分								10												
(f)成分										3										
(e-5)成分												5								
(h-1)成分																10				
(h-2)成分																			10	
第2原料供給口	質量部																			
	引張伸び	41	51	47	37	72	45	48	47	38	222	208	58	37	13	15	15	15	29	
	引張伸びの標準偏差(%)	0.9	3.3	2	0.9	3.6	3.1	5.2	7.2	3.1	2.9	5.1	2.5	14	3.1	1.1	1.1	1.1	1.6	
	Charpy(23℃)	23	24	24	19	32	24	24	24	24	25	24	27	26	17	20	18	18	16	
	Charpy(-40℃)	10	10	10	7	12	10	8	6	9.1	4	5	13	3	3	7	6	6	6	
	(-50℃tan δ / 0℃tan δ)比	0.42	0.42	0.42	0.41	0.43	0.42	0.40	0.38	0.42	0.42	0.47	0.47	0.36	0.37	0.28	0.29	0.29	0.41	
	成形片の厚み	0.95	1.00	1.04	1.19	0.98	1.07	1.06	1.12	1.04	1.37	1.35	1.38	1.53	1.49	1.71	1.68	1.68	1.14	

比較例6は、試験片に刺離があり、測定不可であった。



[0203]

[表2]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
第1原料供給口	(a-1)成分	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(a-2)成分								10					
	(b)成分	60	60	60	60	60	60	40	60	60	60	60	60	60
	(c-1)成分	10	10	10	10	10	10	10	10	20	10	10	10	10
	(e-1)成分	10										10		
第2原料供給口	(a-1)成分	30	30	30	30	30	30	50	30	30	30	30	30	30
	(a-2)成分								30					
	(c-1)成分													
	(e-1)成分		10						10					
第3原料供給口	(e-1)成分			10	5	15		10						
	(e-2)成分						10							
	(e-3)成分												10	
	(e-4)成分													10
物性	引張伸び	29	30	39	27	39	22	94	27	37	18	11	20	11
	引張伸びの標準偏差(%)	1.3	1.3	1	1.4	0.5	1	7	1.5	14	5	8	2	1.2
	Charpy (23°C)	25	28	28	23	27	22	22	24	26	12	12	21	15
	Charpy (-40°C)	8	10	12	8	15	5	5	9.5	3	3	3	3	5
	(-45°Ctan δ / 0°Ctan δ) 比	0.49	0.50	0.51	0.50	0.51	0.44	0.51	0.50	0.39	0.39	0.41	0.42	0.44
	(-50°Ctan δ / 0°Ctan δ) 比	0.45	0.47	0.47	0.46	0.48	0.46	0.46	0.49	0.40	0.41	0.43	0.43	0.43
	成形片の反り 平面度 (mm)	0.98	1.02	1.05	1.22	0.93	1.01	1.31	1.06	1.68	1.82	1.79	1.86	1.81

質量部

[0204] 本出願は、2013年10月1日出願の日本特許出願（特願2013-206541号）及び2013年10月1日出願の日本特許出願（特願2013-206526号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

#### **産業上の利用可能性**

[0205] 本発明の樹脂組成物及び成形体は、自動車用部品、耐熱部品、電子機器用部品、工業用部品、被覆材としての産業上の利用可能性を有している。

## 請求の範囲

[請求項1] (a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂、を含み、更に(d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及び/又は(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂を含み、

前記(c)及び(e)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び/又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

前記(c)成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が45~90%であり、

前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物単位を30~50質量%含み、

前記(e)成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が25%以上60%未満であり、

前記(c)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が80~100%であり、

前記(e)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が10%以上80%未満である、

樹脂組成物。

[請求項2] 少なくとも前記(d)成分を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記(d)成分のメルトフローレート(MFR:ASTM D-1238に準拠し、190℃、2.16kgの荷重で測定)が、0.1

～4. 5 g / 10分である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記(d)成分のショアA硬度(ASTM D-2240準拠)が、75以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記(a)及び(b)成分の合計含有量100質量部に対して、前記(c)及び(d)成分の合計含有量が1～50質量部であり、  
前記(a)及び(b)成分の質量比率((a):(b))が、25:75～99:1であり、  
前記(c)及び(d)成分の質量比率((c):(d))が、1:99～99:1である、請求項2に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 少なくとも前記(e)成分を含み、  
前記(a)及び(b)成分の合計含有量100質量部に対して、前記(c)及び(e)成分の合計含有量が1～50質量部であり、  
前記(a)及び(b)成分の質量比率((a):(b))が、25:75～99:1であり、  
前記(c)及び(e)成分の質量比率((c):(e))が、1:99～99:1である、請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記(c)成分中の共役ジエン化合物単位的全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が70～90%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記(e)成分が、ビニル芳香族化合物単位を20～70質量%含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記(e)成分を形成する重合体ブロックAの数平均分子量(M<sub>n</sub>dA)が、5,000～25,000である、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] (f)第三の水添ブロック共重合体系樹脂をさらに含み、  
前記(f)成分の含有量が、前記(a)及び(b)成分の合計含有

量100質量部に対して、1～15質量部であり、

前記(f)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

前記(f)成分が、ビニル芳香族化合物単位を10質量%以上30質量%未満含み、

前記(f)成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1,2-ビニル結合及び3,4-ビニル結合の合計割合が25%以上70%未満であり、

前記(f)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が80～100%であり、

前記(f)成分を形成する重合体ブロックAの数平均分子量( $M_n$ )が、4,000～8,000である、請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記(d)成分及び(e)成分を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記(d)成分が、エチレンと1-オクテンとの共重合体ゴムである、請求項1～11のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 前記(a)成分が、ホモポリプロピレン及び／又はブロックポリプロピレンであり、

前記(a)成分のメルトフローレート(MFR: JIS K7210に準拠し、230℃、2.16kgの荷重で測定)が、0.1～100g/10分である、請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 前記(a)成分を含むマトリックス相と、前記(b)成分を含む分

散相とを有する、請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] (a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 水添ブロック共重合体系樹脂を含有し、

前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び／又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、

下記測定方法により得られる $-50^{\circ}\text{C}$ の損失正接( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )と、 $0^{\circ}\text{C}$ の損失正接( $0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )との比( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )が0.39以上である、樹脂組成物；

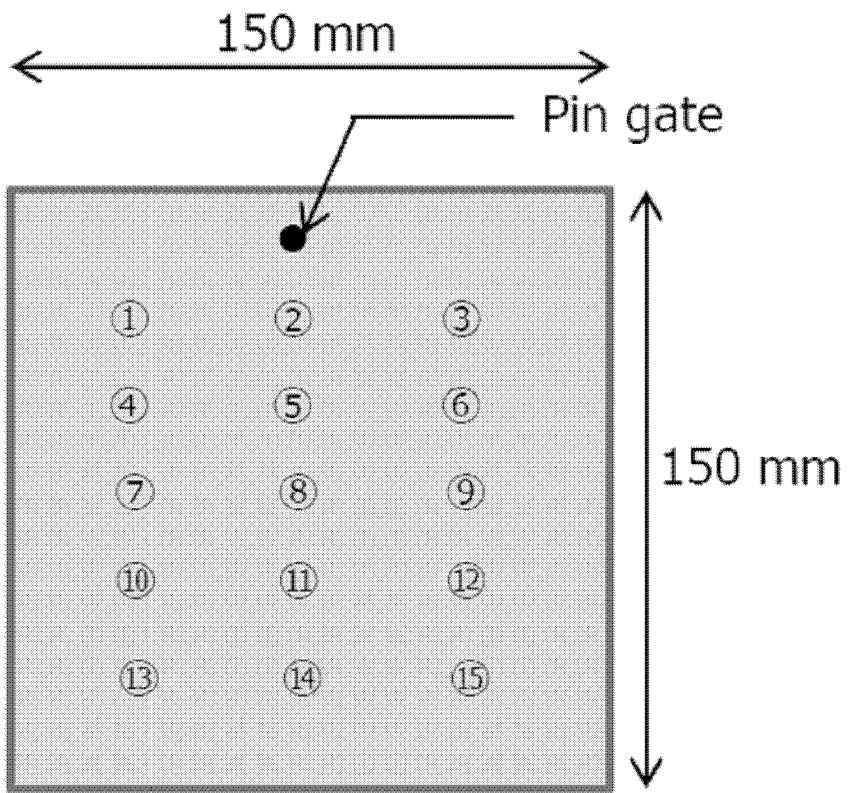
<損失正接( $\tan \delta$ )の測定>

樹脂組成物から得られるISO試験片について、粘弾性測定機を用いて、引張りモード、振動周波数：10Hz、静的負荷歪み：0.2%、動的負荷歪み：0.1%、接触荷重：0.5N、昇温速度：3℃/分、温度範囲： $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $160^{\circ}\text{C}$ の温度掃引モードにおいて測定した際の $-50^{\circ}\text{C}$ 及び $0^{\circ}\text{C}$ における損失正接( $\tan \delta$ )。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物を含む成形体。



[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/075677

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08L23/10(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, C08L71/12(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)

C08L23/10, C08L23/08, C08L53/02, C08L71/12

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2012-171982 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 10 September 2012 (10.09.2012),	1-5, 7-9, 12-16
Y	claims; paragraphs [0029] to [0031]; examples (Family: none)	1-5, 7-9, 12-16
X	JP 2008-231277 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 02 October 2008 (02.10.2008),	1-5, 7-9, 12-16
Y	claims; paragraphs [0028] to [0030]; examples (Family: none)	1-5, 7-9, 12-16
X	JP 2-248446 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October 1990 (04.10.1990),	1-5, 7-9, 12-16
Y	claims; page 4, lower right column, line 4 to page 6, lower right column, line 2; examples & US 5149740 A & EP 388926 A2 & DE 69020929 C & CA 2011755 A	1-5, 7-9, 12-16



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  
16 December 2014 (16.12.14)

Date of mailing of the international search report  
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075677

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-229348 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraphs [0034] to [0066]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 2010-254994 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraphs [0025] to [0044], [0058] to [0084]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 2011-190358 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; paragraphs [0026] to [0045]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 2003-253066 A (Asahi Kasei Corp.), 10 September 2003 (10.09.2003), claims; paragraphs [0023] to [0037]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 9-012799 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 January 1997 (14.01.1997), claims; paragraphs [0032] to [0050]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 7-224193 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 August 1995 (22.08.1995), claims; paragraphs [0018] to [0031]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 7-224192 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 August 1995 (22.08.1995), claims; paragraphs [0018] to [0044]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
X Y	JP 6-057130 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), claims; paragraphs [0017] to [0035]; examples (Family: none)	15,16 1-5,7-9, 12-16
Y A	JP 2011-252097 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), claims; paragraphs [0097] to [0099]; examples (Family: none)	15,16 1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/075677

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/075677

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to claim 1 and claim 15 is "a resin composition which contains (a) a polypropylene resin, (b) a polyphenylene ether resin and (c) a hydrogenated block copolymer resin, and wherein the component (c) is a hydrogenated block copolymer, which is obtained by hydrogenating a block copolymer that is composed of at least one polymer block (A) mainly composed of a vinyl aromatic compound and at least one polymer block (B) mainly composed of a conjugated diene compound, and/or a modified product of the hydrogenated block copolymer".

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents D1 to D8.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-14, and 16 (the parts referring to claims 1-14)

"A resin composition which contains (a) a polypropylene resin, (b) a polyphenylene ether resin, (c) a first hydrogenated block copolymer resin, and additionally (d) an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber and/or (e) a second hydrogenated block copolymer resin, and wherein: each of the component (c) and the component (e) is a hydrogenated block copolymer, which is obtained by hydrogenating a block copolymer that is composed of at least one polymer block (A) mainly composed of a vinyl aromatic compound and at least one polymer block (B) mainly composed of a conjugated diene compound, and/or a modified product of the hydrogenated block copolymer; the total ratio of 1,2-vinyl bonds and 3,4-vinyl bonds in all bonds of the conjugated diene compound unit in the component (c) is 45-90%; the component (c) contains the vinyl aromatic compound unit in an amount of 30-50% by mass; the total ratio of 1,2-vinyl bonds and 3,4-vinyl bonds in all bonds of the conjugated diene compound unit in the component (e) is 25% or more but less than 60%; the hydrogenation degree with respect to the ethylenic double bonds (the double bonds in the conjugated diene compound unit) of the block copolymer is 80-100% in the component (c); and the hydrogenation degree with respect to the ethylenic double bonds (the double bonds in the conjugated diene compound unit) of the block copolymer is 10% or more but less than 80% in the component (e)"

(Invention 2) claims 15, and 16 (the part referring to claim 15)

"A resin composition which contains (a) a polypropylene resin, (b) a polyphenylene ether resin and (c) a hydrogenated block copolymer resin, and wherein: the component (c) is a hydrogenated block copolymer, which is obtained by hydrogenating a block copolymer that is composed of at least one polymer block (A) mainly composed of a vinyl aromatic compound and at least one polymer block (B) mainly composed of a conjugated diene compound, and/or a modified product of the hydrogenated block copolymer; and the ratio of the loss tangent at  $-50^{\circ}\text{C}$  ( $-50^{\circ}\text{C} \tan\delta$ ) to the loss tangent at  $0^{\circ}\text{C}$  ( $0^{\circ}\text{C} \tan\delta$ ), namely ( $-50^{\circ}\text{C} \tan\delta/0^{\circ}\text{C} \tan\delta$ ) as determined by the measurement method described below is 0.39 or more.

(Continued to next extra sheet)

<Measurement of loss tangent ( $\tan\delta$ )> With respect to an ISO test piece obtained from the resin composition, a loss tangent ( $\tan\delta$ ) is measured at  $-50^{\circ}\text{C}$  and  $0^{\circ}\text{C}$  using a viscoelasticity measuring instrument in a temperature sweep mode from  $-100^{\circ}\text{C}$  to  $160^{\circ}\text{C}$  at vibration frequency of 10 Hz, a static load strain of 0.2%, a dynamic load strain of 0.1%, a contact load of 0.5 N and a heating rate of  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  in a tensile mode"

Claim 15 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claim 15 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claim 15 together with claim 1, and consequently, it is impossible to classify claim 15 into Invention 1.

Meanwhile, claim 15 is inconsistent with the contents set forth in example 8 and comparative examples 6-11.

D1: JP 2010-229348 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010)

D2: JP 9-012799 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 14 January 1997 (14.01.1997)

D3: JP 7-224193 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 22 August 1995 (22.08.1995)

D4: JP 7-224192 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 22 August 1995 (22.08.1995)

D5: JP 6-057130 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 01 March 1994 (01.03.1994)

D6: JP 4-028740 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 31 January 1992 (31.01.1992)

D7: JP 2001-270968 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 October 2001 (02.10.2001)

D8: JP 1-221444 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 04 September 1989 (04.09.1989)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L53/02(2006.01)i, C08L71/12(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. C08L23/10, C08L23/08, C08L53/02, C08L71/12										
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 <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2014年									
日本国実用新案登録公報	1996-2014年									
日本国登録実用新案公報	1994-2014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 2012-171982 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2012. 09. 10, 特許請求の範囲、【0029】 - 【0031】、実施例	1-5, 7-9, 12-16								
Y	(ファミリーなし)	1-5, 7-9, 12-16								
X	JP 2008-231277 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2008. 10. 02, 特許請求の範囲、【0028】 - 【0030】、実施例	1-5, 7-9, 12-16								
Y	(ファミリーなし)	1-5, 7-9, 12-16								
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>										
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;">                     * 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                 </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;">                     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                      「&amp;」 同一パテントファミリー文献                 </td> </tr> </table>			* 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						
* 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 16. 12. 2014	国際調査報告の発送日 06. 01. 2015									
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) 安田 周史 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   3 4 4 5								

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 Y	JP 2-248446 A (住友化学工業株式会社) 1990. 10. 04, 特許請求の範囲、第4頁右下欄第4行～第6頁右下欄第2行、実施 例 & US 5149740 A & EP 388926 A2 & DE 69020929 C & CA 2011755 A	1-5, 7-9, 12-16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 2010-229348 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010. 10. 14, 特許請求の範囲、【0034】 - 【0066】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 2010-254994 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010. 11. 11, 特許請求の範囲、【0025】 - 【0044】、【0058】 - 【0084】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 2011-190358 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 09. 29, 特許請求の範囲、【0026】 - 【0045】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 2003-253066 A (旭化成株式会社) 2003. 09. 10, 特許請求の範囲、【0023】 - 【0037】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 9-012799 A (旭化成工業株式会社) 1997. 01. 14, 特許請求の範囲、【0032】 - 【0050】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 7-224193 A (旭化成工業株式会社) 1995. 08. 22, 特許請求の範囲、【0018】 - 【0031】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 7-224192 A (旭化成工業株式会社) 1995. 08. 22, 特許請求の範囲、【0018】 - 【0044】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
X Y	JP 6-057130 A (旭化成工業株式会社) 1994. 03. 01, 特許請求の範囲、【0017】 - 【0035】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-5, 7-9, 12-16
Y A	JP 2011-252097 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2011. 12. 15, 特許請求の範囲、【0097】 - 【0099】、実施例 (ファミリーなし)	15, 16 1-14



## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1、請求項15は、[(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 水添ブロック共重合体系樹脂を含有し、前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び/又は該水添ブロック共重合体の変性物である、樹脂組成物]という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献D1-D8の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する2の発明に区分される。

(発明1) 請求項1-14, 16 (請求項1-14を引用する部分)

[(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 第一の水添ブロック共重合体系樹脂、を含み、更に(d) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム及び/又は(e) 第二の水添ブロック共重合体系樹脂を含み、前記(c)及び(e)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び/又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、前記(c)成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が45~90%であり、前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物単位を30~50質量%含み、前記(e)成分中の共役ジエン化合物単位の全結合において、1, 2-ビニル結合及び3, 4-ビニル結合の合計割合が25%以上60%未満であり、前記(c)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が80~100%であり、前記(e)成分において、前記ブロック共重合体のエチレン性二重結合(共役ジエン化合物単位における二重結合)に対する水素添加率が10%以上80%未満である、樹脂組成物]。

(発明2) 請求項15, 16 (請求項15を引用する部分)

[(a) ポリプロピレン系樹脂、(b) ポリフェニレンエーテル系樹脂、(c) 水添ブロック共重合体系樹脂を含有し、前記(c)成分が、ビニル芳香族化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックAと、共役ジエン化合物を主体とする少なくとも1個の重合体ブロックBとからなるブロック共重合体を水素添加してなる水添ブロック共重合体及び/又は該水添ブロック共重合体の変性物であり、下記測定方法により得られる $-50^{\circ}\text{C}$ の損失正接( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )と、 $0^{\circ}\text{C}$ の損失正接( $0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )との比( $-50^{\circ}\text{C} \tan \delta / 0^{\circ}\text{C} \tan \delta$ )が0.39以上である、樹脂組成物；

<損失正接( $\tan \delta$ )の測定>

樹脂組成物から得られるISO試験片について、粘弾性測定機を用いて、引張りモード、振動周波数：10Hz、静的負荷歪み：0.2%、動的負荷歪み：0.1%、接触荷重：0.5N、昇温速度：3 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、温度範囲： $-100^{\circ}\text{C}$ ~ $160^{\circ}\text{C}$ の温度掃引モードにおいて測定した際の $-50^{\circ}\text{C}$ 及び $0^{\circ}\text{C}$ における損失正接( $\tan \delta$ )。]

請求項15は、請求項1の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項15は、発明1に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項1とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項15を発明1に区分することはできない。

なお、請求項15は、実施例8、比較例6-11に記載の内容とも矛盾するものである。

D1：JP 2010-229348 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2010.10.14,

D2：JP 9-012799 A (旭化成工業株式会社) 1997.01.14

D3：JP 7-224193 A (旭化成工業株式会社) 1995.08.22

D4：JP 7-224192 A (旭化成工業株式会社) 1995.08.22

D5：JP 6-057130 A (旭化成工業株式会社) 1994.03.01

D6：JP 4-028740 A (三菱油化株式会社) 1992.01.31

D7：JP 2001-270968 A (住友化学工業株式会社) 2001.10.02

D8：JP 1-221444 A (日本合成ゴム株式会社) 1989.09.04