

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第6072995号
(P6072995)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int. Cl. F I

C O 8 F 297/02	(2006.01)	C O 8 F 297/02
C O 8 F 293/00	(2006.01)	C O 8 F 293/00
C O 8 C 19/02	(2006.01)	C O 8 C 19/02
C O 8 F 236/10	(2006.01)	C O 8 F 236/10
C O 9 J 153/02	(2006.01)	C O 9 J 153/02

請求項の数 24 (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-538817 (P2016-538817)
 (86) (22) 出願日 平成28年2月23日 (2016.2.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2016/055307
 審査請求日 平成28年7月25日 (2016.7.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-33855 (P2015-33855)
 (32) 優先日 平成27年2月24日 (2015.2.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (72) 発明者 大下 晋弥
 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社ク
 ラレ内
 (72) 発明者 野島 裕介
 茨城県神栖市東和田36番地 株式会社ク
 ラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水添ブロック共重合体、樹脂組成物、粘着剤、接着剤、成形体、液体包装容器、医療用具、医療用チューブ、ウェザーシール用コーナー部材及びウェザーシール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 水添ブロック共重合体と (b) ポリオレフィン系樹脂とを含有する樹脂組成物であって、(a) 水添ブロック共重合体下記水添ブロック共重合体であり、該 (a) 成分と該 (b) 成分の含有割合 [(a) / (b)] が質量比で 1 / 99 ~ 99 / 1 である樹脂組成物を含有する接着剤。

(a) 水添ブロック共重合体：芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック (A) と、イソプレンに由来する構造単位、ブタジエンに由来する構造単位、又はイソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック (B) とから少なくとも構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体であって、

重合体ブロック (A) の含有量が該水添ブロック共重合体の総量に対して 1 質量% 以上 5 質量% 未満であり、重合体ブロック (B) の 1, 2-結合及び 3, 4-結合の合計含有量が 30 ~ 85 モル% であり、重合体ブロック (B) の水素添加率が 80 モル% 以上であり、該水添ブロック共重合体の重量平均分子量が 150,000 ~ 800,000 である、水添ブロック共重合体。

【請求項2】

前記 (a) 水添ブロック共重合体において、前記重合体ブロック (A) のうち、少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) の重量平均分子量が 3,000 ~ 15,000 である、請求項1に記載の接着剤。

【請求項 3】

前記 (a) 水添ブロック共重合体において、前記重合体ブロック (A) のうち、少なくとも 1 つの重合体ブロック (A) の重量平均分子量が 300～2,500 である、請求項 1 又は 2 に記載の接着剤。

【請求項 4】

前記 (a) 水添ブロック共重合体において、前記重合体ブロック (A) の合計の重量平均分子量が 3,500～15,000 である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

【請求項 5】

前記 (a) 水添ブロック共重合体において、前記重合体ブロック (A) の合計の重量平均分子量が 4,500～15,000 である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

10

【請求項 6】

前記 (a) 水添ブロック共重合体が、直鎖状のトリブロック共重合体又はジブロック共重合体である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

【請求項 7】

前記 (a) 水添ブロック共重合体が、前記重合体ブロック (A) を 2 つ、前記重合体ブロック (B) を 1 つ有する A-B-A 型 (式中、A は前記重合体ブロック (A) を、B は前記重合体ブロック (B) を表す) のトリブロック共重合体である、請求項 6 に記載の接着剤。

20

【請求項 8】

前記 (a) 水添ブロック共重合体において、前記重合体ブロック (B) が、イソプレン及びブタジエンの混合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロックであり、イソプレンとブタジエンの混合割合がモル比で、イソプレン/ブタジエン=10/90～90/10 である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

【請求項 9】

前記 (a) 成分と前記 (b) 成分の含有割合 [(a)/(b)] が質量比で 10/90～50/50 である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

【請求項 10】

前記 (a) 成分が、重合体ブロック (A) の合計の重量平均分子量が 3,500～7,000 である水添ブロック共重合体と、重合体ブロック (A) の合計の重量平均分子量が 7,000 を超えて 15,000 以下である水添ブロック共重合体とを含有する、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

30

【請求項 11】

前記 (b) 成分を構成するオレフィンが、炭素数 2～10 のオレフィンである、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

【請求項 12】

前記 (b) 成分が、ホモポリプロピレン、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体、プロピレン-ブテンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ブテンランダム共重合体、プロピレン-ペンテンランダム共重合体、プロピレン-ヘキセンランダム共重合体、プロピレン-オクテンランダム共重合体、プロピレン-エチレン-ペンテンランダム共重合体及びプロピレン-エチレン-ヘキセンランダム共重合体からなる群から選択されるポリプロピレン系樹脂である、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

40

【請求項 13】

前記 (b) 成分が極性基を含有するポリオレフィン系樹脂である、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の接着剤。

【請求項 14】

前記極性基が、(メタ)アクリロイルオキシ基、水酸基、アミド基、ハロゲン原子、カルボキシル基、-COOR (R は炭素数 1～10 のアルキル基又は炭素数 6～20 のアリ

50

ール基である。)で表されるエステル基、及び酸無水物基からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項13に記載の接着剤。

【請求項15】

セラミックス、金属、極性樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種に、請求項1～14のいずれか1項に記載の接着剤を接着してなる、成形体。

【請求項16】

請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる層を含有する液体包装容器。

【請求項17】

内層、中間層及び外層を有する少なくとも3層の積層体からなり、内層、中間層及び外層のうちの少なくとも1層が請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる、請求項16に記載の液体包装容器。

10

【請求項18】

請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物が、内層及び中間層の両方、又は内層もしくは中間層のいずれか一層を形成し、

前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記中間層を構成する樹脂成分の融点 MP_{mid} が、下記式

$$MP_{in} < MP_{mid}$$

を満たす、請求項17に記載の液体包装容器。

【請求項19】

20

請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物が、内層を形成し、

前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記外層を構成する樹脂成分の融点 MP_{out} が、下記式

$$0 < MP_{out} - MP_{in} \leq 50$$

を満たす、請求項17又は18に記載の液体包装容器。

【請求項20】

少なくとも内層が請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる、請求項17～19のいずれか1項に記載の液体包装容器。

【請求項21】

前記各層の厚みが、内層 $5 \sim 30 \mu m$ 、中間層 $100 \sim 300 \mu m$ 、外層 $15 \sim 120 \mu m$ である、請求項17～20のいずれか1項に記載の液体包装容器。

30

【請求項22】

請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物から形成される医療用チューブ。

【請求項23】

請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物がさらに(III)軟化剤を含有してなる樹脂組成物からなる部位を有する、ウェザーシール用コーナー部材。

【請求項24】

請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物がさらに(III)軟化剤を含有してなる樹脂組成物からなる部位を有する部材を有する、ウェザーシール。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、水添ブロック共重合体、該水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物、粘着剤、接着剤、成形体、液体包装容器、医療用具、医療用チューブ、ウェザーシール用コーナー部材及びウェザーシールに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(A)と共役ジエン化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(B)とを備え、共役ジエン化合物に由来する構造単位に由来する炭素-炭素二重結合が水素添加されている

50

水添ブロック共重合体が種々提案されており、加硫ゴム及び軟質塩化ビニルの代替として各種の成形品の製造に使用されている。また、ポリオレフィン系樹脂は、耐油性、耐熱性及び耐薬品性等に優れるものの、柔軟性、透明性及び耐衝撃性が不足することから、上記の水添ブロック共重合体を配合したポリオレフィン系樹脂組成物とすることによって、柔軟性、透明性及び耐衝撃性を補い、食品搬送用、家電部品用及び医療用等の幅広い用途に使用されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(A)の含有量が5～40質量%である水添ブロック共重合体と前記重合体ブロック(A)の含有量が10～40質量%であってガラス転移温度が異なる水添ブロック共重合体と、ポリオレフィン系樹脂とからなる樹脂組成物を成形してなるチューブ及びそれを用いた医療用具が開示されている。特許文献2には、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(A)の含有量が5～40質量%であるスチレン系熱可塑性エラストマーとポリプロピレン系樹脂とを特定の質量比で含有したチューブ及びそれを用いた医療用具が開示されている。特許文献3には、芳香族ビニル化合物の含有量が10～40重量%である特定の水添ブロック共重合体とポリプロピレン系樹脂とを配合した樹脂組成物及びそれから形成されている医療用具が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

20

【特許文献1】特許第5043947号公報

【特許文献2】国際公開第2010/104068号

【特許文献3】特開平10-67894号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このように、種々の水添ブロック共重合体及び該水添ブロック共重合体を用いた樹脂組成物が提案されているが、特に医療用具に用いる場合においては、柔軟性に加えて、チューブ状に成形した際に、輪状や円弧状に曲げた際に生ずる挫屈等の異常変形に耐える性質(耐キンク性)が重要であり、性能のさらなる向上が求められている。また、良好な成形性が必要であるのは勿論のこと、前記樹脂組成物を成形して医療用の液体包装容器等として用いる場合には、柔軟性、透明性及び成形性に加え、容器の耐破袋性の観点から、機械強度に優れ、かつ亀裂進行様式が好ましいものであることも求められる。

30

上記の従来技術においては、これらの性能のいずれかに優れているものの、柔軟性及び耐キンク性をより向上させつつ、成形性及び機械強度も両立させたものではなく、これらの性能をバランスよく兼ね備えた樹脂組成物の開発が求められている。

さらに、例えば粘着剤及び接着剤等のその他の幅広い用途への応用の観点から、粘着性、接着性、耐候性等に優れた樹脂組成物の開発も求められている。

【0006】

そこで、本発明の課題は、成形性が良好で、機械強度も十分であり、柔軟性、耐キンク性及び透明性にも優れ、さらには粘着性、接着性又は耐候性に優れた樹脂組成物が得られる水添ブロック共重合体、及び該水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物、並びにそれらを用いて得られる、粘着剤、接着剤、成形体、液体包装容器、医療用具、医療用チューブ、ウェザーシール用コーナー部材及びウェザーシールを提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは鋭意検討した結果、少なくとも、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック(A)の含有量が特定の範囲内であり、特定の構造単位を有する重合体ブロック(B)の1, 2-結合及び3, 4-結合の合計含有量と水素添加率が特定の範囲内であり、特定の重量平均分子量を有する水添ブロック共重合体であれば上記

50

課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

即ち本発明は、下記〔1〕～〔28〕に関するものである。

〔1〕芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（A）と、イソプレンに由来する構造単位、ブタジエンに由来する構造単位、又はイソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（B）とから少なくとも構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体であって、

重合体ブロック（A）の含有量が該水添ブロック共重合体の総量に対して1質量%以上5質量%未満であり、重合体ブロック（B）の1，2－結合及び3，4－結合の合計含有量が30～85モル%であり、重合体ブロック（B）の水素添加率が80モル%以上であり、該水添ブロック共重合体の重量平均分子量が150，000～800，000である、水添ブロック共重合体。

〔2〕前記重合体ブロック（A）のうち、少なくとも1つの重合体ブロック（A）の重量平均分子量が3，000～15，000である、上記〔1〕の水添ブロック共重合体。

〔3〕前記重合体ブロック（A）のうち、少なくとも1つの重合体ブロック（A）の重量平均分子量が300～2，500である、上記〔1〕又は〔2〕の水添ブロック共重合体。

〔4〕前記重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が3，500～15，000である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔5〕前記重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が4，500～15，000である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔6〕直鎖状のトリブロック共重合体又はジブロック共重合体である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

【0009】

〔7〕前記重合体ブロック（A）を2つ、前記重合体ブロック（B）を1つ有するA－B－A型（式中、Aは前記重合体ブロック（A）を、Bは前記重合体ブロック（B）を表す）のトリブロック共重合体である、上記〔6〕の水添ブロック共重合体。

〔8〕前記重合体ブロック（B）が、イソプレン及びブタジエンの混合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロックであり、イソプレンとブタジエンの混合割合がモル比で、イソプレン／ブタジエン＝10／90～90／10である、上記〔1〕～〔7〕のいずれかの水添ブロック共重合体。

〔9〕（a）上記〔1〕～〔8〕のいずれかの水添ブロック共重合体と（b）ポリオレフィン系樹脂とを含有する樹脂組成物であって、該（a）成分と該（b）成分の含有割合〔（a）／（b）〕が質量比で1／99～99／1である樹脂組成物。

〔10〕前記（a）成分が、重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が3，500～7，000である水添ブロック共重合体と、重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が7，000を超えて15，000以下である水添ブロック共重合体とを含有する、上記〔9〕の樹脂組成物。

〔11〕前記（b）成分を構成するオレフィンが、炭素数2～10のオレフィンである、上記〔9〕又は〔10〕の樹脂組成物。

【0010】

〔12〕前記（b）成分が、ホモポリプロピレン、プロピレン－エチレンランダム共重合体、プロピレン－エチレンブロック共重合体、プロピレン－ブテンランダム共重合体、プロピレン－エチレン－ブテンランダム共重合体、プロピレン－ペンテンランダム共重合体、プロピレン－ヘキセンランダム共重合体、プロピレン－オクテンランダム共重合体、プロピレン－エチレン－ペンテンランダム共重合体及びプロピレン－エチレン－ヘキセンランダム共重合体からなる群から選択されるポリプロピレン系樹脂である、上記〔9〕～〔11〕のいずれかの樹脂組成物。

〔13〕前記（b）成分が極性基を含有するポリオレフィン系樹脂である、上記〔9〕～〔12〕のいずれかの樹脂組成物。

〔14〕前記極性基が、（メタ）アクリロイルオキシ基、水酸基、アミド基、ハロゲン原子、カルボキシル基、 $-\text{COOR}$ （Rは炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基である。）で表されるエステル基、及び酸無水物基からなる群から選択される少なくとも1種である、上記〔13〕の樹脂組成物。

〔15〕上記〔1〕～〔8〕のいずれかの水添ブロック共重合体を含有する粘着剤。

〔16〕上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物を含有する接着剤。

〔17〕セラミックス、金属、極性樹脂及びポリオレフィン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種と上記〔16〕の接着剤とを含有してなる、成形体。

【0011】

〔18〕上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物からなる層を含有する液体包装容器。 10

〔19〕内層、中間層及び外層を有する少なくとも3層の積層体からなり、内層、中間層及び外層のうちの少なくとも1層が上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物からなる、上記〔18〕の液体包装容器。

〔20〕上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物が、内層及び中間層の両方、又は内層もしくは中間層のいずれか一層を形成し、

前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記中間層を構成する樹脂成分の融点 MP_{mid} が、下記式

$$MP_{in} < MP_{mid}$$

を満たす、上記〔19〕の液体包装容器。 20

〔21〕上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物が、内層を形成し、

前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記外層を構成する樹脂成分の融点 MP_{out} が、下記式

$$0 < MP_{out} - MP_{in} \leq 50$$

を満たす、上記〔19〕又は〔20〕の液体包装容器。

〔22〕少なくとも内層が上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物からなる、上記〔19〕～〔21〕のいずれかの液体包装容器。

〔23〕前記各層の厚みが、内層 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、中間層 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 、外層 $15 \sim 120 \mu\text{m}$ である、上記〔19〕～〔22〕のいずれかの液体包装容器。

〔24〕上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物から形成される医療用具。 30

〔25〕上記〔9〕～〔14〕のいずれかの樹脂組成物から形成される医療用チューブ。

〔26〕（I）上記〔1〕～〔8〕のいずれかの水添ブロック共重合体、（II）ポリオレフィン系樹脂及び（III）軟化剤を含有してなる樹脂組成物。

〔27〕上記〔26〕の樹脂組成物からなる部位を有する、ウェザーシール用コーナー部材。

〔28〕上記〔26〕の樹脂組成物からなる部位を有する部材を有する、ウェザーシール。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、成形性が良好で、機械強度も十分であり、柔軟性、耐キック性及び透明性にも優れ、さらには粘着性、接着性又は耐候性に優れる樹脂組成物が得られる水添ブロック共重合体を提供することができる。本発明の水添ブロック共重合体及び該水添ブロック共重合体を含む樹脂組成物は、上記特性を備えることから、特に、粘着剤、接着剤、成形体、液体包装容器、医療用具、医療用チューブ、ウェザーシール用コーナー部材及びウェザーシールを提供することができる。 40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1で得た樹脂組成物の相分離構造の透過型電子顕微鏡の写真図である。

【図2】比較例6で得た樹脂組成物の相分離構造の透過型電子顕微鏡の写真図である。

【図3】実施例35で亀裂進行様式を観察した際の走査型電子顕微鏡の写真図である。 50

【図4】実施例35～38及び比較例23～25における液体包装容器の亀裂進行様式の観察部位、並びに亀裂進行様式を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔(a)成分：水添ブロック共重合体〕

本発明の水添ブロック共重合体〔以下、水添ブロック共重合体(a)と称する〕は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(以下、芳香族ビニル化合物単位と略称する)を主体とする重合体ブロック(A)と、イソプレンに由来する構造単位(以下、イソプレン単位と略称する)、ブタジエンに由来する構造単位(以下、ブタジエン単位と略称する)、又はイソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位(以下、イソプレン及びブタジエン単位と略称する)を主体とする重合体ブロック(B)とから少なくとも構成されるブロック共重合体が水素添加されたものである。

10

以下、重合体ブロック(A)及び重合体ブロック(B)について順に説明する。

【0015】

(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単位を主体とする。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック(A)の合計質量に基づいて芳香族ビニル化合物単位を50質量%以上含むことをいう。該重合体ブロック(A)中の芳香族ビニル化合物単位の含有量は、重合体ブロック(A)の合計質量に基づいて、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましく、実質的に100質量%であってもよい。

20

重合体ブロック(A)を構成する原料である芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,6-ジメチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -メチル-*o*-メチルスチレン、 α -メチル-*m*-メチルスチレン、 α -メチル-*p*-メチルスチレン、 β -メチル-*o*-メチルスチレン、 β -メチル-*m*-メチルスチレン、 β -メチル-*p*-メチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、 α -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 α -メチル-2,4-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,6-ジメチルスチレン、 β -メチル-2,4-ジメチルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、 α -クロロ-*o*-クロロスチレン、 α -クロロ-*m*-クロロスチレン、 α -クロロ-*p*-クロロスチレン、 β -クロロ-*o*-クロロスチレン、 β -クロロ-*m*-クロロスチレン、 β -クロロ-*p*-クロロスチレン、2,4,6-トリクロロスチレン、 α -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 α -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2,6-ジクロロスチレン、 β -クロロ-2,4-ジクロロスチレン、*o*-*t*-ブチルスチレン、*m*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*o*-ブロモメチルスチレン、*m*-ブロモメチルスチレン、*p*-ブロモメチルスチレン、シリル基で置換されたスチレン誘導体、インデン、ビニルナフタレン等が挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。中でも、製造コストと物性バランスの観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、及びこれらの混合物が好ましく、スチレンがより好ましい。

30

40

【0016】

但し、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、重合体ブロック(A)は芳香族ビニル化合物以外の他の不飽和単量体に由来する構造単位(以下、他の不飽和単量体単位と略称する)を10質量%以下の割合で含有していてもよい。該他の不飽和単量体としては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、イソプチレン、メタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、*N*-ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8,9-*p*-メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等からなる群から選択される少なくとも1

50

種が挙げられる。重合体ブロック（A）が該他の不飽和単量体単位を含有する場合の結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー状のいずれでもよい。

【0017】

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

10

【0018】

水添ブロック共重合体（a）が有する前記重合体ブロック（A）のうち、少なくとも1つの重合体ブロック（A）の重量平均分子量が3,000～15,000であることが好ましく、3,000～12,000であることがより好ましい。水添ブロック共重合体（a）が、前記範囲内の重量平均分子量である重合体ブロック（A）を少なくとも1つ有することにより、水添ブロック共重合体（a）を含有する樹脂組成物の機械強度がより向上し、フィルム成形性及びチューブ成形性にも優れる。

本発明の一態様として、成形温度を下げる観点から、水添ブロック共重合体（a）が有する前記重合体ブロック（A）のうち、少なくとも1つの重合体ブロック（A）の重量平均分子量が300～2,500であることも好ましく、300～2,000であることもより好ましく、300～1,200であることもさらに好ましい。この態様は、特にチューブを製造するのに適しており、医療用チューブ等の態様として優れている。

20

さらには、機械強度の観点、成形温度を下げ、かつ成形時に一定の溶融張力を保持する観点から、重量平均分子量が3,000～15,000（好ましくは3,000～6,000）である重合体ブロック（A）と、重量平均分子量が300～2,500（好ましくは1,300～2,500）である重合体ブロック（A）の両方を有していることも好ましく、それぞれをトリブロックの分子末端に1つずつ有していることがより好ましく、これらの場合も前述同様、特に医療用チューブ等の態様として優れている。

【0019】

また、水添ブロック共重合体（a）が有する前記重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量は、機械強度、粘着性及び接着性の観点から、3,500～15,000であることが好ましく、4,500～15,000であることがより好ましく、4,500～12,000であることがさらに好ましく、5,000～11,000であることが特に好ましく、8,000～11,000であることが最も好ましい。

30

本発明においては、成形性、柔軟性、機械強度及び耐キック性等のバランスの観点から、水添ブロック共重合体（a）として、前記重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が3,500～7,000である水添ブロック共重合体と、前記重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が7,000を超えて15,000以下である水添ブロック共重合体とを併用することも好ましい。

重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量とは、水添ブロック共重合体（a）が2つ以上の重合体ブロック（A）を含有する場合にはそれらの合計の重量平均分子量を意味し、水添ブロック共重合体（a）が1つの重合体ブロック（A）のみを含有する場合にはその重合体ブロック（A）の重量平均分子量を意味する。水添ブロック共重合体（a）が有する前記重合体ブロック（A）の合計の重量平均分子量が前記範囲内であることにより、得られる水添ブロック共重合体（a）の機械強度がより向上する。

40

なお、本明細書及び特許請求の範囲に記載の「重量平均分子量」は全て、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。水添ブロック共重合体（a）が有する各重合体ブロック（A）の重量平均分子量は、製造工程において各重合体ブロックの重合が終了する都度、サンプリングした液を測定することで求めることがで

50

きる。また、例えばA-B-A構造を有するトリブロック共重合体の場合は、最初の重合体ブロックA及び重合体ブロックBの重量平均分子量を上記方法により求め、水添ブロック共重合体(a)の重量平均分子量からそれらを引き算することにより、2番目の重合体ブロックAの重量平均分子量を求めることができる。また、他の方法として、A-B-A構造を有するトリブロック共重合体の場合は、重合体ブロック(A)の合計の重量平均分子量は、水添ブロック共重合体(a)の重量平均分子量と¹H-NMR測定で確認する重合体ブロック(A)の合計含有量から算出し、GPC測定によって、失活した最初の重合体ブロックAの重量平均分子量を算出し、これを引き算することによって2番目の重合体ブロックAの重量平均分子量を求めることもできる。

【0020】

本発明の水添ブロック共重合体(a)は、前記重合体ブロック(A)の含有量(複数の重合体ブロック(A)を有する場合はそれらの合計含有量)が、水添ブロック共重合体(a)の総量に対して1質量%以上5質量%未満である。重合体ブロック(A)の含有量が上記範囲内であると、得られる水添ブロック共重合体(a)が、柔軟性及び耐キック性により優れたものとなる。重合体ブロック(A)の含有量としては、1質量%以上4.5質量%以下がより好ましく、2質量%以上4.5質量%以下がさらに好ましく、2.5質量%以上4.5質量%以下が特に好ましい。

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

【0021】

(重合体ブロック(B))

重合体ブロック(B)は、イソプレン単位、ブタジエン単位、又はイソプレン及びブタジエン単位を主体とする。ここで言う「主体とする」とは、重合体ブロック(B)の合計質量に基づいて前記構造単位を50質量%以上含むことをいう。該重合体ブロック(B)中のイソプレン及び/又はブタジエンに由来する構造単位の含有量は、重合体ブロック(B)の合計質量に基づいて、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましく、実質的に100質量%であってもよい。

また、重合体ブロック(B)は、イソプレン及びブタジエン以外の共役ジエン化合物に由来する構造単位として、例えば2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等から選択される少なくとも1種に由来する構造単位を含んでもよい。

重合体ブロック(B)としては、上記のとおり、イソプレン単位、ブタジエン単位、又はイソプレン及びブタジエン単位を主体とするが、ブタジエン単位、又はイソプレン及びブタジエン単位を主体とすると、水添ブロック共重合体(a)を含有する樹脂組成物の機械強度(特にゴム弾性)に優れる点で好ましい。さらに、イソプレン及びブタジエン単位を主体として構成されていると、得られる水添ブロック共重合体(a)と後述するポリオレフィン系樹脂(b)との樹脂組成物において、相溶性が良好となる点でより好ましい。イソプレンとブタジエンの混合割合は、特に制限されないが、諸性能向上の観点から、モル比でイソプレン/ブタジエン=10/90~90/10であることが好ましく、30/70~70/30であることがより好ましく、40/60~60/40であることがさらに好ましい。また、重合体ブロック(B)は、イソプレン及びブタジエン単位を主体とする構成である場合、それらの結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー、完全交互、一部ブロック状、ブロック、又はそれらの2種以上の組合せからなることができる。

【0022】

重合体ブロック(B)を構成するイソプレン及びブタジエンそれぞれの結合形態としては、ブタジエンの場合には1,2-結合、1,4-結合を、イソプレンの場合には1,2-結合、3,4-結合、1,4-結合をとることができる。本発明の水添ブロック共重合体(a)においては、重合体ブロック(B)中の1,2-結合及び3,4-結合の合計含

有量が30～85モル%であることが必要である。重合体ブロック(B)中の1, 2-結合及び3, 4-結合の合計含有量が85モル%を超えると、得られる水添ブロック共重合体(a)のガラス転移温度(T_g)が高くなりすぎ、該水添ブロック共重合体(a)を含有する樹脂組成物を用いたフィルムやチューブ等の成形体の柔軟性が損なわれ、特に寒冷地での使用時に柔軟性が損なわれる。一方、重合体ブロック(B)中の1, 2-結合及び3, 4-結合の合計含有量が30モル%未満の場合、該水添ブロック共重合体(a)と後述するポリオレフィン系樹脂(b)との樹脂組成物において、相溶性が不十分となり、柔軟化効果が失われ、透明性が不十分となる。なお、重合体ブロック(B)がブタジエンのみからなる場合には、前記の「1, 2-結合及び3, 4-結合の合計含有量が30～85モル%」とは「1, 2-結合の含有量が30～85モル%」と読み替えて適用する。

10

【0023】

重合体ブロック(B)中の1, 2-結合及び3, 4-結合の合計含有量は30～85モル%であることが必要であるが、45～80モル%がより好ましく、55～75モル%がより好ましい。1, 2-結合及び3, 4-結合の含有量は、実施例に記載の方法に従って、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって算出した値である。

なお、本明細書において、重合体ブロック(B)がイソプレン単位を含む場合は1, 2-結合量及び3, 4-結合量の合計量をビニル結合量といい、重合体ブロック(B)がブタジエン単位からなる場合は、1, 2-結合量をビニル結合量という場合がある。

【0024】

重合体ブロック(B)のガラス転移温度は $-50\sim 30^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $-40\sim 10^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $-40\sim 0^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。重合体ブロック(B)のガラス転移温度が -50°C に満たない場合には、得られる水添ブロック共重合体(a)と後述するポリオレフィン系樹脂(b)との相溶性が低下し、それらから得られる樹脂組成物の柔軟性、透明性及び耐キック性が低下し、一方、 30°C を超える場合には、樹脂組成物の低温耐衝撃性が低下するため好ましくない。なお、本明細書におけるガラス転移温度とは、示差走査型熱量計にて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定したガラス転移温度を意味する。

20

【0025】

重合体ブロック(B)は、本発明の目的及び効果の妨げにならない限り、重合体ブロック(B)の合計質量に基づいて、通常は好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下で、イソプレン単位、ブタジエン単位以外の他の重合性の単量体に由来する構造単位を含有していてもよい。該他の重合性の単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等の芳香族ビニル化合物、並びにメタクリル酸メチル、メチルビニルエーテル、 N -ビニルカルバゾール、 β -ピネン、8, 9- p -メンテン、ジペンテン、メチレンノルボルネン、2-メチレンテトラヒドロフラン等からなる群から選択される少なくとも1種の化合物が好ましく挙げられる。重合体ブロック(B)がイソプレン単位、ブタジエン単位以外の他の重合体の単量体に由来する構造単位を含有する場合、その結合形態は特に制限はなく、ランダム、テーパー状のいずれでもよい。

30

40

【0026】

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

【0027】

また、耐熱性、耐候性、透明性及び後述するポリオレフィン系樹脂(b)との相溶性の観点から、重合体ブロック(B)の水素添加率は80モル%以上である。重合体ブロック(B)の水素添加率は、より好ましくは85モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。この範囲で重合体ブロック(B)が有する炭素-炭素二重結合を水素添加することによって、耐熱性、耐候性、透明性及びポリオレフィン系樹脂(b)との相溶性が良

50

好となり、粘着剤、接着剤、ウェザーシール、液体包装容器、医療用具、医療用チューブ等の種々の用途に有用となる。

なお、上記の水素添加率は、重合体（B）中の共役ジエン化合物に由来する構造単位中の炭素－炭素二重結合量を、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを用いて算出した値であり、より詳細な条件は実施例に記載の通りである。

【0028】

（重合体ブロック（A）と重合体ブロック（B）の結合様式）

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

ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが二官能のカップリング剤等を介して直線状に結合している場合、結合している重合体ブロック全体は一つの重合体ブロックとして取り扱われる。これに従い、上記例示も含め、本来、厳密にはY－X－Y（Xはカップリング剤残基を表す）と表記されるべき重合体ブロックは、特に単独の重合体ブロックYと区別する必要がある場合を除き、全体としてYと表示される。本明細書においては、カップリング剤残基を含むこの種の重合体ブロックを上記のように取り扱うので、例えば、カップリング剤残基を含み、厳密にはA－B－X－B－A（Xはカップリング剤残基を表す）と表記されるべきブロック共重合体はA－B－Aと表記され、トリブロック共重合体の一例として取り扱われる。

【0029】

また、水添ブロック共重合体（a）には、本発明の目的を損なわない範囲内で、重合体ブロック（A）及び重合体ブロック（B）以外の、他の重合性単量体からなる重合体ブロック（C）が存在していてもよい。この場合、重合体ブロック（C）をCで表したとき、ブロック共重合体の構造としては、A－B－C型トリブロック共重合体、A－B－C－A型テトラブロック共重合体、A－B－A－C型テトラブロック共重合体等が挙げられる。

【0030】

水添ブロック共重合体（a）の重量平均分子量は150,000～800,000であり、150,000～600,000がより好ましく、170,000～500,000がさらに好ましく、180,000～500,000が特に好ましく、190,000～450,000が最も好ましい。本発明の水添ブロック共重合体（a）は、重量平均分子量が上記範囲内であることにより、重合体ブロック（A）の含有量が1質量%以上5質量%未満であっても、成形性に優れ且つ十分な機械強度を有し、また該水添ブロック共重合体（a）を含有する樹脂組成物においても成形性、機械強度に優れたものとなる。特に、医療用チューブ等のチューブ用途においては、水添ブロック共重合体（a）の重量平均分子量は、チューブの成形温度を下げる観点の観点から、150,000～350,000も好ましく、150,000～300,000もより好ましく、150,000～260,000もさらに好ましく、170,000～260,000も特に好ましい。

【0031】

水添ブロック共重合体（a）の分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）に特に制限はないが、1.0～1.8が好ましく、より好ましくは1.0～1.6、さらに好ましくは1.0～1.4である。水添ブロック共重合体（a）の分子量分布がこの範囲内であると、機械強度に優れ、且つ、得られる成形体から低分子成分がブリードアウトしにくい

。

【0032】

水添ブロック共重合体（a）は、本発明の目的及び効果を損なわない限り、分子鎖中及び／又は分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基、エポキシ基等の官能基を、1種又は2種以上を有していてもよく、また官能基を有さないものであってもよい。

【0033】

水添ブロック共重合体（a）の流動性は、該水添ブロック共重合体（a）を含有する樹脂組成物の成形性を向上させる観点から、230℃、21.6Nで測定したメルトフローレートが0.01～300g/10分であることが好ましい。Tダイ法やインフレーション法でフィルム成形する場合、0.01～100g/10分であることがより好ましく、押出し法でチューブ成形や射出成形する場合、0.1～100g/10分であることがより好ましい。なお、本明細書における「メルトフローレート」は全て、JIS K 7210（1999年）に準拠して測定した値である。

【0034】

（水添ブロック共重合体（a）の製造方法）

水添ブロック共重合体（a）は、溶液重合法、乳化重合法又は固相重合法等により製造することができる。中でも溶液重合法が好ましく、例えば、アニオン重合やカチオン重合等のイオン重合法、ラジカル重合法等の公知の方法を適用できる。中でも、アニオン重合法が好ましい。アニオン重合法では、溶媒、アニオン重合開始剤、及び必要に応じてルイス塩基の存在下、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次添加して、ブロック共重合体を得、必要に応じてカップリング剤を添加して反応させ、次いでブロック共重合体を水素添加することにより、水添ブロック共重合体（a）を得ることができる。

【0035】

上記方法において重合開始剤として使用し得る有機リチウム化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ペンチルリチウム等が挙げられる。また、重合開始剤として使用し得るジリチウム化合物としては、例えばナフタレンジリチウム、ジリチオヘキシルベンゼン等が挙げられる。

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

これらの重合開始剤及びカップリング剤の使用量は、目的とする水添ブロック共重合体（a）の所望とする重量平均分子量により適宜決定される。通常は、アルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物等の開始剤は、重合に用いる芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレン等の単量体の合計100質量部あたり0.01～0.2質量部の割合で用いられるのが好ましく、カップリング剤を使用する場合は、前記単量体の合計100質量部あたり0.001～0.8質量部の割合で用いられるのが好ましい。

【0036】

溶媒としては、アニオン重合反応に悪影響を及ぼさなければ特に制限はなく、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ペンタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。また、重合反応は、通常0～100℃、好ましくは10～70℃の温度で、0.5～50時間、好ましくは1～30時間行う。

【0037】

また、水添ブロック共重合体（a）の重合体ブロック（B）の1,2-結合及び3,4-結合の合計含有量を30～85モル％に制御したり、前記重合体ブロック（B）のガラス転移温度を-50～30℃に制御するために、重合の際に共触媒としてルイス塩基を添加する方法を用いることができる。

用いることのできるルイス塩基としては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチ

レングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類等が挙げられる。これらのルイス塩基は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

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

【0038】

10

上記した方法により重合を行なった後、アルコール類、カルボン酸類、水等の活性水素化合物を添加して重合反応を停止させ、不活性有機溶媒中で水添触媒の存在下に水素添加反応(水添反応)を行う。水素添加反応は、水素圧力を0.1~20MPa、好ましくは0.5~15MPa、より好ましくは0.5~5MPa、反応温度を20~250℃、好ましくは50~180℃、より好ましくは70~180℃、反応時間を通常0.1~100時間、好ましくは1~50時間として実施することができる。

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

20

【0039】

このようにして得られた水添ブロック共重合体(a)は、重合反応液をメタノールなどに注ぐことにより凝固させた後、加熱又は減圧乾燥させるか、重合反応液をスチームと共に熱水中に注ぎ、溶媒を共沸させて除去するいわゆるスチームストリッピングを施した後、加熱又は減圧乾燥することにより取得することができる。

【0040】

本発明の水添ブロック共重合体(a)は、重合体ブロック(A)の含有量が非常に少ないため、上記スチームストリッピング法では、最終生成物を取得することが困難である場合がある。その場合は、2軸多段押出機や、エンドレススクリュウを備えた2軸ベント押出機、スクリュウ先端部とダイ部の間にポンプを設けた2軸ベント押出機等を用いて、脱溶媒する方法が好適に用いられる。

30

また、押出機で脱溶媒及びペレット化する前に、フラッシュ型濃縮器で溶媒の一部をフラッシュ蒸発させて濃縮する工程を設けてもよい。フラッシュ蒸発する方法は、特に限定されるものではなく、ポリマー溶液に適用される一般的な方法で行うことができる。例えば、揮発成分が揮発するのに十分な熱量を与えた後に、フラッシュバルブを介して圧力を制御したフラッシュドラムにフィードする方法や、フラッシュドラムに直接接続したプレートフィン型熱交換器や縦型の多管式熱交換器にポリマー溶液をフィードして、加熱しつつ揮発分を発泡させて予熱させる方法、あるいは、ポリマー溶液から、揮発成分をフラッシュ濃縮するに際して、該揮発成分の揮発に必要な熱量を与えた後、気相部のジャケット温度をフラッシュ後の液相部の滞留ポリマー溶液温度より高く保持し、かつ、液相部のジャケット温度をフラッシュ後の滞留ポリマー溶液温度より低く保持したフラッシュドラムに導入し、フラッシュ濃縮して該揮発成分除去する方法等がある。

40

【0041】

また、本発明の水添ブロック共重合体(a)は、重合体ブロック(A)の含有量が非常に少ないため、得られるポリマーの膠着性が強い場合がある。その場合は、何ら限定されるわけではないが、後述するポリオレフィン系樹脂(b)と混合してマスターバッチ化したり、ペレット作製時にポリオレフィン系樹脂(b)を共押出しすることで水添ブロック共重合体(a)を芯材、ポリオレフィン系樹脂(b)を鞘材とする2層構造ペレットとして取り出す方法などを用いることもできる。

【0042】

50

〔粘着剤〕

本発明の水添ブロック共重合体（a）は粘着性を有するため、粘着剤として利用できる。該粘着剤は、水添ブロック共重合体（a）単独であってもよいし、又は、必要に応じて、粘着付与樹脂、各種添加剤、その他の樹脂等を含有していてもよい。

【0043】

（粘着付与樹脂）

前記粘着付与樹脂としては、例えば、クマロン・インデン樹脂等のクマロン樹脂；p-tert-ブチルフェノール・アセチレン樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ポリテルペン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂等のフェノール系樹脂及びテルペン系樹脂；合成ポリテルペン樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、変性脂環式系石油樹脂、炭化水素系粘着化樹脂、低分子量ポリブテン、低分子量アタクチックポリプロピレン等の石油樹脂；ロジンのペンタエルスリトールエステル及びロジンのグリセロールエステル等に代表されるロジンエステル、水素添加ロジン、水素添加ロジンのメチルエステル、重合ロジンのペンタエリスリトールエステル、水素添加ロジンエステル、高融点エステル系樹脂、重合ロジン、硬化ロジン、特殊ロジンエステル等のロジン系樹脂などが挙げられる。中でも、テルペン系樹脂、脂環式系石油樹脂、ロジン系樹脂が好ましく、脂環式系石油樹脂がより好ましい。粘着付与樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

粘着付与樹脂の軟化点は、好ましくは85～160℃であり、より好ましくは100～150℃であり、さらに好ましくは105～145℃である。粘着付与樹脂の軟化点が85℃以上であれば、高温（55℃）での粘着力が良好となる傾向にあり、160℃以下であれば、粘着剤の成形性（成形加工性）が良好となる傾向にある。

粘着付与樹脂としては市販品を用いてもよく、市販品としては、例えば、「YSレジンPX」、「YSレジンPXN」（テルペン系樹脂、いずれもヤスハラケミカル株式会社製）、「YSポリスター2000」、「ポリスターU」、「ポリスターT」、「ポリスターS」、「マイティエースG」（テルペン・フェノール樹脂、いずれもヤスハラケミカル株式会社製）、「アルコンP100」、「アルコンP125」、「アルコンP140」（脂環式系炭化水素樹脂、いずれも荒川化学工業株式会社製）等が挙げられる。

【0044】

（添加剤）

前記添加剤としては、粘着剤に含有させる公知の添加剤を使用することができ、特に制限はないが、例えば熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、撥水剤、防水剤、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、撓動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤、軟化剤、フィラー等が挙げられる。

【0045】

（その他の樹脂）

また、本発明の目的を損なわない範囲で、粘着剤は、その他の樹脂を含有してもよい。その他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレンをベースとしたポリオレフィン系樹脂、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーイソブレンゴム、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂（アイオノマー）、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のスチレン系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のアセタール系樹脂；ポリメチルメタアクリレート系樹脂等のアクリル系樹脂などが挙げられる。さらに、前記水添ブロック共重合体（a）において、重合体ブロック（A）の含有量が5質量%以上（例えば5～20質量%）である水添ブロック共重合体も挙げられる。

【0046】

(粘着剤を構成する各成分の含有量)

粘着剤を構成する成分の総量中における、水添ブロック共重合体(a)の含有量は、糊残りの低減及び粘着性の観点から、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上、特に好ましくは93質量%以上である。

粘着剤が粘着付与樹脂を含有する場合、構成する固形分の総量中における粘着付与樹脂の含有量は、粘着性の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上である。一方、糊残り低減の観点からは、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは7質量%以下である。

粘着剤が前記添加剤を含有する場合、構成する固形分の総量中における添加剤の含有量は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。

粘着剤が前記その他の樹脂を含有する場合、構成する固形分の総量中におけるその他の樹脂の含有量は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。

【0047】

本発明の粘着剤としては、前述の通り、水添ブロック共重合体(a)単独で粘着剤とすることもできるし、水添ブロック共重合体(a)と前記粘着付与樹脂及び各種添加剤からなる群から選択される少なくとも1種とを混合して得られた樹脂組成物を溶融混練することによって製造することもできる。また、水添ブロック共重合体(a)と前記粘着付与樹脂及び各種添加剤からなる群から選択される少なくとも1種とを混合した樹脂組成物を有機溶媒に添加し、これから有機溶媒を除去することにより粘着剤とすることもできる。

溶融混練時の温度は適宜設定することができるが、通常、好ましくは150～300℃、より好ましくは160～250℃である。

有機溶媒は、樹脂組成物を溶解できる溶媒である限り特に限定されないが、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、トルエン-エタノール混合溶媒、キシレン、エチルベンゼン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。有機溶媒は1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。塗布容易性、溶液の製造容易性及び乾燥容易性の観点から、トルエン、トルエン-エタノール混合溶媒、キシレン、エチルベンゼンが好ましい。溶液の固形分濃度は、塗布容易性、溶液の製造容易性及び乾燥容易性の観点から、好ましくは5～50質量%、より好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは5～30質量%である。

【0048】

このようにして得られた粘着剤は、ホットメルト、共押出しなどの通常使用される手法で、基材等に塗布又は共押出しし、粘着テープ、粘着フィルム又は粘着シートとして用いることもできる。例えば、粘着剤の全成分を、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コンカルブレンダー等の混合機を用いて混合することにより、又はその混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等により溶融混練した後、得られた樹脂組成物を溶融状態にしてから基材等に塗布又は共押出しすることにより、粘着テープ、粘着フィルム又は粘着シートを作製できる。

有機溶媒を用いる場合であれば、粘着剤の全成分をトルエン、シクロヘキサン、酢酸エチル等の有機溶媒中に溶解し、得られた溶液をリバースコーター、バーコーター等のコーターなどを用いて、例えば剥離紙上に塗布した後に、加熱等により有機溶媒を除去し、剥離紙上の粘着剤層の表面に基材等を貼り合せながら巻き取ることにより、粘着テープ、粘着フィルム又は粘着シートを作製できる。

なお、基材の材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレン共重合体等のポリオレフィン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリル系重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミドなどが挙げられる。

【0049】

〔樹脂組成物〕

また、本発明の別の態様の樹脂組成物は、(a)成分として前記水添ブロック共重合体(a)、(b)成分としてポリオレフィン系樹脂とを後述する特定の含有割合で含有する。

以下、該樹脂組成物が含有する成分について説明する。

【0050】

((b)成分：ポリオレフィン系樹脂)

本発明の樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂〔以下、ポリオレフィン系樹脂(b)と称する〕を含有することにより、主に成形性が向上する。

ポリオレフィン系樹脂(b)を構成するオレフィンとしては、炭素数2~10のオレフィンが好ましく、炭素数2~8のオレフィンがより好ましく、炭素数2~5のオレフィンがさらに好ましく、炭素数2~4のオレフィンが特に好ましい。該オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、シクロヘキセン等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂(b)を構成するオレフィンは、1種単独であってもよいし、2種以上であってもよい。これらの中でも、エチレン、プロピレン、1-ブテンが好ましく、プロピレンがより好ましい。

特に、前記ポリオレフィン系樹脂(b)は、ポリプロピレン系樹脂であることが好ましく、プロピレンに由来する構造単位(プロピレン単量体単位)の含有量が60モル%以上であるポリプロピレン系樹脂であることがより好ましく、それ以外について特に制限はなく、公知のポリプロピレン系樹脂を用いることができる。プロピレン単量体単位の含有量は、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル~100モル%、よりさらに好ましくは90~100モル%、特に好ましくは93~99モル%、最も好ましくは95~99モル%である。プロピレン以外に由来する構造単位としては、例えば、エチレンに由来する構造単位、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ノネン、1-デセン等の α -オレフィンに由来する構造単位のほか、後述の変性剤に由来する構造単位なども挙げられる。

【0051】

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

【0052】

前記のとおり、ポリオレフィン系樹脂(b)は、極性を含有するポリオレフィン系樹脂であってもよい。該極性基としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、水酸基、アミド基、ハロゲン原子、カルボキシル基、 $-C(=O)OR$ または $-OC(=O)R$ (前記Rはいずれも、炭素数1~10のアルキル基又は炭素数6~20のアリール基であり、好ましくは炭素数1~5のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基である。)で表されるエステル基、及び酸無水物基等が挙げられる。これらの中でも、極性基としては、接着力向上の観点から、(メタ)アクリロイルオキシ基、カルボキシル基、エステル基、酸無水物基が好ましく、カルボキシル基、酸無水物基がより好ましい。本発明の樹脂組成物は、極性を含有するポリオレフィン系重合体を含有することにより、適度な柔軟性

と成形性を兼ね備え、かつプライマー処理などを施さなくても、セラミックス、金属、樹脂等と低温での加熱処理によっても接着でき、さらに剥離試験において破壊形態が凝集破壊であり、強固な接着性を発揮することができるため、接着剤として有用である。

極性基を含有するポリオレフィン系樹脂の製造方法に特に制限はないが、オレフィン及び極性基含有共重合性単量体を、公知の方法でランダム共重合、ブロック共重合又はグラフト共重合することによって得られる。これらの中でも、ランダム共重合、グラフト共重合が好ましく、グラフト共重合体がより好ましい。この他にも、ポリオレフィン系樹脂を公知の方法で酸化又は塩素化等の反応に付することによっても得られる。また、市販のポリオレフィンに対し、極性基含有化合物を反応させて変性することによっても製造することができる。

10

前記極性基含有共重合性単量体としては、例えば、酢酸ビニル、塩化ビニル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アクリルアミド、不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物が挙げられる。中でも、不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物が好ましい。不飽和カルボン酸又はそのエステルもしくは酸無水物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ハイミック酸、無水ハイミック酸等が挙げられる。中でも、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましい。

【0053】

ポリオレフィン系樹脂(b)としては、比較的安価、かつ容易に入手できるという観点から、ホモポリプロピレン、プロピレンーエチレンランダム共重合体、プロピレンーエチレンブロック共重合体、プロピレンーブテンランダム共重合体が好ましく、ホモポリプロピレン、プロピレンーエチレンランダム共重合体がより好ましく、プロピレンーエチレンランダム共重合体がさらに好ましい。特に接着剤用途の場合、極性基を有する被着体に用いる場合には極性基を含有するポリオレフィン系樹脂が好ましく、極性基を含有するポリプロピレン系樹脂がより好ましく、極性基を有するプロピレンーエチレンランダム共重合体がさらに好ましく、特に、これらにおいて極性基がカルボキシル基又は酸無水物基であるものが好ましく、マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂、無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂がより好ましい。一方、接着剤用途でも非極性被着体に用いる場合やその他の用途では、特に制限されるわけではないが、極性基を含有しないポリオレフィン系樹脂が好ましく、極性基を含有しないポリプロピレン系樹脂がより好ましい。

20

30

ポリオレフィン系樹脂(b)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】

ポリオレフィン系樹脂(b)の230℃、21.6Nの条件下で測定されるメルトフローレート(MFR)は、得られる樹脂組成物の成形性の観点から、0.1~200g/10分であることが好ましく、0.3~100g/10分であることがより好ましく、0.5~30g/10分であることがさらに好ましい。

また、ポリオレフィン系樹脂(b)の融点は、特に制限されるものではないが、好ましくは120~180℃、より好ましくは120~170℃である。

【0055】

40

水添ブロック共重合体(a)とポリオレフィン系樹脂(b)の含有割合は、水添ブロック共重合体(a)を(a)、ポリオレフィン系樹脂(b)を(b)で表したとき、(a)/(b)が質量比で1/99~99/1であることが好ましく、5/95~95/5であるのがより好ましい。水添共重合体(a)の含有量が1質量%未満の場合には、得られる樹脂組成物の透明性及び柔軟性が不十分となり、一方、99質量%を超えると、得られる樹脂組成物の機械強度及び成形性が不十分となり好ましくない。なお、(a)/(b)は、フィルム成形性、柔軟性及び引っ張り物性のバランスを考慮すると、質量比で10/90~50/50がより好ましく、15/85~50/50がさらに好ましい。

用途により、求められる柔軟性や硬度、機械強度、透明性が異なることから、好適な質量比は異なるが、一般的に、輸液バッグ又は血液バッグの、ポート部、キャップ部、ボト

50

ル、注射筒のような硬質部材では1／99～50／50であるのが好ましく、輸液バッグ、血液バッグ等の液体包装容器のようなフィルム状部材では5／95～70／30であるのが好ましく、5／95～45／55であるのがより好ましく、輸液チューブ、カテーテル等の医療用チューブ、薬栓のような軟質部材では50／50～99／1であるのが好ましい。また、成形性（例えば、射出成形性、押出成形性等）が求められる用途においては、20／80～80／20であるのが好ましく、30／70～70／30であるのがより好ましい。

【0056】

前記ポリオレフィン系樹脂（b）としてポリプロピレン系樹脂を用いる場合、本発明の樹脂組成物は、さらにα-オレフィン共重合体（c）を含有してもよい。α-オレフィン共重合体（c）としては、具体的には、エチレン-α-オレフィン共重合体、プロピレン-α-オレフィン共重合体等が挙げられる。

α-オレフィン共重合体（c）としてエチレン-α-オレフィン共重合体を用いる場合、エチレン単量体に由来する構造単位の含有量（以下、エチレン含有量と略称することがある。）が50～95モル％であれば特に制限はなく、公知のエチレン-α-オレフィン共重合体を用いることができる。α-オレフィン共重合体（c）としてプロピレン-α-オレフィン共重合体を用いる場合は、プロピレン単量体に由来する構造単位の含有量（以下、プロピレン含有量と略称することがある。）が10～80モル％であれば特に制限はなく、公知のプロピレン-α-オレフィン共重合体を用いることができる。

【0057】

エチレン-α-オレフィン共重合体（c）としては、例えば、エチレン-プロピレン共重合体（但し、エチレン含有量50モル％以上）、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-ヘプテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ノネン共重合体、エチレン-1-デセン共重合体等や、これらの変性物等が挙げられる。該変性物としては、これら共重合体に変性剤をグラフト共重合して得られるものや、これら共重合体の主鎖に変性剤を共重合させて得られるものなどが挙げられる。変性剤としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、ハロゲン化マレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボン酸のエステル、アミドまたはイミド；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ハロゲン化無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、無水エンド-シス-ビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；不飽和モノカルボン酸のエステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等）、アミドまたはイミド等が挙げられる。エチレン-α-オレフィン共重合体（3）としては、変性されていないものが好ましい。

【0058】

プロピレン-α-オレフィン共重合体（c）としては、例えば、プロピレン-エチレン共重合体（但し、エチレン含有量50モル％未満）、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-1-ヘプテン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン-1-ノネン共重合体、プロピレン-1-デセン共重合体等や、これらの変性物等が挙げられる。該変性物としては、これら共重合体に変性剤をグラフト共重合して得られるものや、これら共重合体の主鎖に変性剤を共重合させて得られるものなどが挙げられる。変性剤としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、ハロゲン化マレイン酸、イタコン酸、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸；不飽和ジカルボン酸のエステル、アミドまたはイミド；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ハロゲン化無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、

無水エンドーシスービスクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸；不飽和モノカルボン酸のエステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等）、アミドまたはイミド等が挙げられる。プロピレン- α -オレフィン共重合体（3）としては、変性されていないものが好ましい。

【0059】

中でも、比較的安価であり、容易に入手可能な観点から、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-オクテン共重合体が好ましい。

α -オレフィン共重合体（c）の230℃、荷重21.6Nの条件下におけるメルトフローレートは、樹脂組成物（X）の成形加工性の観点から、0.1～30g/10分であることが好ましく、1～20g/10分であることがより好ましく、1～10g/10分であることがさらに好ましい。

また、 α -オレフィン共重合体（c）の融点は、特に制限されるものではないが、好ましくは40～120℃、より好ましくは40～105℃である。

α -オレフィン共重合体（c）は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物が α -オレフィン共重合体（c）を含有する場合、その含有量は、（a）～（c）成分の総量100質量部に対して、好ましくは5～40質量部、より好ましくは5～25質量部、さらに好ましくは5～20質量部である。

【0060】

本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で上記以外のその他のポリマー、オリゴマーを含有させてもよい。かかるポリマーとしては、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂（アイオノマー）、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のアセタール系樹脂、ポリメチルメタアクリレート系樹脂等のアクリル系樹脂等、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、脂肪族系石油樹脂、脂環式系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、フェノール系樹脂、キシレン樹脂等の粘着付与樹脂、前記水添ブロック共重合体（a）において、重合体ブロック（A）の含有量が5質量%以上（例えば5～20質量%）である水添ブロック共重合体などが挙げられる。配合物のブリードによる汚染を防ぐ観点から、本発明の樹脂組成物は、ウェザーシール用途等の高い成形性が要求される用途に用いる場合を除いて、軟化剤を含まないことが好ましい。

【0061】

また、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、無機フィラーを添加することもできる。

無機フィラーとしては、例えばタルク、クレー、マイカ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等が挙げられる。本発明の樹脂組成物は、透明性及び安全性の観点から無機フィラーを含まないことが好ましいが、膠着性の低減、機械強度の向上及び経済性等を目的に無機フィラーを添加する場合には、その配合量は、水添ブロック共重合体（a）及びポリオレフィン系樹脂（b）の合計量100質量部あたり20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

【0062】

また、本発明の樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲内で、必要に応じて他の添加剤を含有してもよい。該添加剤としては、例えば加工熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、着色剤、帯電防止剤、難燃剤、撥水剤、防水剤、親水性付与剤、導電性付与剤、熱伝導性付与剤、電磁波シールド性付与剤、透光性調整剤、蛍光剤、摺動性付与剤、透明性付与剤、アンチブロッキング剤、金属不活性化剤、防菌剤等が挙げられる。加工熱安定剤としては、例えばリン系加工熱安定剤、ラクトン系加工熱安定剤、ヒドロキシル系加工熱安定剤等が挙げられる。これらの中でもラクトン系加工熱安定剤が好ましく、その含有量は得られる樹脂組成物の安全性の観点から、水添ブロック共重合体（a）及びポリオレフィン系樹脂（b）の合計量100質量部あたり3質量部以下が好ましく、2質量部以下がより好ましい。

10

【0063】

（樹脂組成物の製造方法）

本発明の樹脂組成物は、水添ブロック共重合体（a）、ポリオレフィン系樹脂（b）及び必要に応じて加えられる他の成分を、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー、タンブラーブレンダー、コニカルブレンダー等の混合機を用いて混合することによって、又はその混合後、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等により溶融混練することによって製造することができる。溶融混練時の温度は、適宜設定することができるが、通常、好ましくは150～300℃であり、より好ましくは180～250℃である。

【0064】

20

このようにして得られた樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形、プレス成形、押出成形、カレンダー成形等の任意の成形法によって、フィルム、シート、繊維状成形物、チューブ等に成形することができる。

【0065】

〔用途〕

本発明の樹脂組成物は、本発明の水添ブロック共重合体（a）を含有することに起因して、柔軟性、耐キック性、透明性、成形性、粘着性、接着性及び耐候性等に優れた成形物を与える。本発明の樹脂組成物がこのような優れた特性を有する正確な原因は不明であるが、図1及び図2に示す様に、水添ブロック共重合体（a）とポリオレフィン系樹脂（b）との微分散の程度がより細くなる（図1）ことに起因して、各種特性が改善されたものと推測する。また、本発明の樹脂組成物は、機械強度及び耐熱性が十分な成形物を与える。このため、本発明の樹脂組成物から形成される医療用具はオートクレーブ滅菌に耐えることから、エチレンオキシドガス（EOG）を用いた滅菌手法を取る必要がなく、残留EOGに伴う問題がない。また、本発明の樹脂組成物から形成される医療用具はγ線滅菌等の滅菌法を適用することもできる。さらに本発明の樹脂組成物は、生体適合性が良好な成形物を与える。以下に、本発明の樹脂組成物から形成される医療用具の具体例を挙げる。

30

【0066】

本発明の樹脂組成物は、上記の特性を生かして、保護フィルム、血液バッグ及び輸液バッグ等の液体包装容器に好適な医療用フィルムなどとして用いることができる。本発明の樹脂組成物を用いて液体包装容器を製造すると、透明性、常温における破袋強度、及び低温における破袋強度（以下、低温破袋強度と称する）に優れ、亀裂進行様式も好ましいものとなるため、医療用の液体包装容器としての信頼性も高い。よって、本発明は、本発明の樹脂組成物からなる層を含有する液体包装容器も提供する。

40

液体包装容器（医療用フィルム）としては、本発明の樹脂組成物を1種単独で用いた単層フィルムであってもよいし、2種以上を組み合わせる積層した、層毎に配合が異なってもよい多層フィルムであってもよい。多層フィルムの場合、より具体的には、内層、中間層及び外層を有する少なくとも3層の積層体からなり、内層、中間層及び外層のうちの少なくとも1層が本発明の樹脂組成物からなる液体包装容器が好ましい。また、該液体包装容器において、少なくとも内層が本発明の樹脂組成物からなることがより好ましく、内層

50

、中間層及び外層の全ての層が本発明の樹脂組成物からなる液体包装容器もさらに好ましい。いずれの層においても、使用される樹脂組成物の各成分及びそれらの含有量は、異なるものであってもよいし、同じものであってもよい。内層及び中間層が前記（a）～（c）成分を含有し、外層が前記（a）成分及び（b）成分を含有する液体包装容器も好ましく、内層が前記（a）成分と（a）成分には含まれない水添ブロック共重合体とを含有し、中間層及び外層が前記（a）成分及び（b）成分を含有する液体包装容器がより好ましい。

【0067】

本発明の一態様として、内層、中間層及び外層を有する少なくとも3層の積層体からなる液体包装容器であって、

10

本発明の樹脂組成物が、前記内層及び前記中間層の両方、又は内層もしくは中間層のいずれか一層を形成し、

前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記中間層を構成する樹脂成分の融点 MP_{mid} が、下記式

$$MP_{in} < MP_{mid}$$

を満たす液体包装容器が好ましい。

【0068】

また、本発明の一態様として、内層、中間層及び外層を有する少なくとも3層の積層体からなる液体包装容器であって、

本発明の樹脂組成物が、前記内層を形成し、

20

前記内層を構成する樹脂成分の融点 MP_{in} と、前記外層を構成する樹脂成分の融点 MP_{out} が、下記式

$$0 < MP_{out} - MP_{in} \leq 50$$

を満たす液体包装容器も好ましい。

【0069】

なお、該液体包装容器の各層の厚みに特に制限はなく、用途に応じて適宜設定できるが、例えば、内層の厚みは $5 \sim 30 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 30 \mu m$ がより好ましい。中間層の厚みは $100 \sim 300 \mu m$ が好ましく、 $100 \sim 200 \mu m$ がより好ましく、 $100 \sim 180 \mu m$ がさらに好ましい。外層の厚みは $15 \sim 120 \mu m$ が好ましく、 $15 \sim 80 \mu m$ がより好ましく、 $15 \sim 70 \mu m$ がさらに好ましい。

30

【0070】

多層フィルムにおいて、本発明の樹脂組成物からなる層は、付与させたい所望の性能により、最内層、中間層、最外層のいずれかの一層であってもよく、複数層であってもよい。また、さらに他のポリマーを用いた層を積層させたものであってもよい。他の層としては、接着層、保護層、コーティング層、光反射層、ガスバリア層、光吸収層等が挙げられる。かかる他のポリマーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合ゴム（EPM）、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム（EPDM）等のオレフィン系重合体；ポリエステルエラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系重合体；ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6・12等のポリアミド系樹脂；ポリアクリル酸メチルやポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂；スチレン単独重合体、アクリロニトリル・スチレン樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、スチレン・イソプレン共重合体ゴム等のスチレン系エラストマー及びその水素添加物又はその変性物；天然ゴム；合成イソプレンゴム、液状ポリイソプレンゴム及びその水素添加物又は変性物；クロロプレンゴム；アクリルゴム；ブチルゴム；アクリロニトリル・ブタジエンゴム；エピクロロヒドリンゴム；シリコーンゴム；フッ素ゴム；クロロスルホン化ポリエチレン；ウレタンゴム；ポリウレタン系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；ポリエステル

40

50

系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂等を挙げることができる。

【0071】

（液体包装容器の製造方法）

本発明の樹脂組成物からなる層を少なくとも有するフィルムを用いた液体包装容器の製造方法としては特に制限はないが、例えば次の方法が好ましく挙げられる。まず、各層の材料となる各樹脂組成物を、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー、ロール等の混練機を用いて混練する。得られた各樹脂組成物を、多層Tダイを用いた共押し出し成形や、多層円形Tダイを用いた空冷又は水冷インフレーション成形等により、フィルム状、シート状又はチューブ状等に成形する。成形時の樹脂温度は、好ましくは150～300℃、より好ましくは180～250℃である。空冷又は水冷インフレーション成形時の冷却温度は、好ましくは7～70℃、より好ましくは10～40℃である。また、液体包装容器の製造容易性及び衛生面の観点からは、フィルムをチューブ状に成形するのが好ましい。チューブ状の成形体であれば、ヒートシールした後、切り離す（切り出す）ことによって、容易に液体包装容器を製造できる。その後、医療用途の場合にはさらに滅菌処理される。なお、液体を注入するためのポート、液体を取り出すためのゴム栓を含むキャップ等を有することで、輸液バッグ等の医療用具として有効に利用される。

10

【0072】

また、本発明の樹脂組成物は、上記の特性を生かして、輸液セット及び輸血セットの延長チューブ、消化器用チューブ・カテーテル、呼吸器用チューブ・カテーテル、泌尿器用チューブ・カテーテル、血管用チューブ・カテーテル、IVR（低侵襲性血管内治療）用カテーテル等に好適な医療用チューブとして用いることができる。

20

医療用チューブとしては、本発明の樹脂組成物を1種単独で用いた単層チューブであってもよく、2種以上を組み合わせ、層毎に配合が異なってもよい多層に積層した多層チューブであってもよい。多層構造であるチューブにおいて、本発明の樹脂組成物からなる層は、付与させたい所望の性能により、最内層、中間層、最外層のいずれかの一層であってもよく、複数層であってもよい。また、さらに他のポリマーを用いた層を積層させたものであってもよい。他の層の具体例及び適用可能な他のポリマーの具体例としては、前記多層フィルムにおいて例示したものと同様のものが挙げられる。

【0073】

さらに、本発明の樹脂組成物は、上記の特性を生かして、例えば、医薬品用ゴム栓、容器用パッキング、シリンジ、人工透析器、血液成分分離器、人工肺、創傷被覆材等の医療用具；生理用品、紙おむつ等の衛生材料；手術用衣、病院用ディスポーザブルシート等の医療用具などにも使用される。なお、これらの医療用具は、すべての部分が本発明の樹脂組成物から形成されている必要はない。

30

【0074】

（ウェザーシール）

本発明の樹脂組成物は、実施例に記載の方法に従って測定した硬度（JIS-A）が30～90となり、詳細には50～80となり、耐候性及び成形性（射出成形性）にも優れているため、ウェザーシールとして必要な適度な柔軟性、耐候性及び成形性を兼ね備える。さらには、ウェザーシールの材料として通常使用されている加硫ゴム及びTPVに対する接着力にも優れているため、この点からもウェザーシールとして、特にウェザーシールのコーナー部として有用である。ウェザーシールの中でも、ガラスランのコーナー部用、ドアシールのコーナー部用等として特に有用である。また、自動車用ストリップ材及びモール材としても有用である。

40

ウェザーシールとして有用な樹脂組成物の具体例としては、例えば、（I）オレフィン系ゴム、（II）本発明の水添ブロック共重合体（a）、（III）ポリオレフィン系樹脂及び（IV）軟化剤を含有してなる樹脂組成物が好ましく挙げられる。

以下、ウェザーシールとして有用な樹脂組成物の成分について説明する。

【0075】

（（I）オレフィン系ゴム）

50

オレフィン系ゴム（以下、オレフィン系ゴム（I）と称する。）としては、
 （I-1）エチレンと、炭素数3～20の α -オレフィン1種以上との共重合体ゴム（以下、「エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴム」ということがある）およびその架橋物、
 （I-2）エチレンと、炭素数3～20の α -オレフィン1種以上と、非共役ポリエン1種以上との共重合体ゴム（以下、「エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴム」ということがある）およびその架橋物、
 などが挙げられる。オレフィン系ゴム（I）は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

2種以上を併用する場合、前記エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴムの架橋物と、前記エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムの架橋物を併用することが好ましい。

10

中でも、オレフィン系ゴム（I）としては、エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエンの架橋物であることが、高温での歪み回復性がより良好になる点から好ましい。

【0076】

前記共重合体ゴムまたはその架橋物を構成する炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、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-デセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは1種を単独で、または2種以上を併用してもよい。中でも、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンおよび1-オクテンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、プロピレンおよび1-ブテンからなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、プロピレンであることがさらに好ましい。

20

【0077】

エチレン/ α -オレフィン共重合体ゴムでは、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとのモル比（エチレン/炭素数3～20の α -オレフィン）は、機械的強度および高温での歪み回復性がバランス良く維持されるという観点から、40/60～93/7が好ましく、50/50～85/15がより好ましく、60/40～80/20がより好ましい。

【0078】

また、エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴスを構成する非共役ポリエンとしては、例えば、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,4-シクロオクタジエン、1,5-シクロオクタジエン等の環状ポリエン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、5,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,8-デカジエン、9-メチル-1,8-デカジエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン等の、内部不飽和結合を有する炭素数6～15の鎖状ポリエン；1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,10-ウンデカジエン、1,11-ドデカジエン、1,12-トリデカジエン、1,13-テトラデカジエン等の α,ω -ジエンなどが挙げられる。

30

40

中でも、環状ポリエン、内部不飽和結合を有する炭素数6～15の鎖状ポリエンが好ましく、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチル-1,4-ヘキサジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエンからなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、架橋剤との反応性に優れるという観点から、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンおよび5-

50

ビニル-2-ノルボルネンからなる群から選択される少なくとも1種がさらに好ましい。

【0079】

エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムでは、エチレンと、炭素数3~20の α -オレフィンおよび非共役ポリエンとのモル比〔エチレン/(炭素数3~20の α -オレフィンおよび非共役ポリエン)〕が90/10~40/60、特に80/20~50/50であることが、柔軟性およびゴム弾性の観点から好ましい。

【0080】

また、エチレン/ α -オレフィン/非共役ポリエン共重合体ゴムのヨウ素価（架橋前のヨウ素価）は、機械的強度およびゴム弾性の観点から、好ましくは3~40、より好ましくは5~25、さらに好ましくは5~15である。ヨウ素価が3以上であれば、熱可塑性エラストマー組成物から得られる成形体の機械的強度が良好となる傾向にあり、ヨウ素価が40以下であれば、熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が損なわれ難い傾向にある。なお、本明細書でいう「ヨウ素価」とは、JIS K1525に記載の方法により測定したヨウ素価をいう。

【0081】

また、オレフィン系ゴム（I）のムーニー粘度（ML1+4, 100℃）は、成形加工性および機械的強度の観点から、25~350が好ましく、40~300がより好ましく、60~150がさらに好ましい。

なお、本明細書でいう「ムーニー粘度（ML1+4, 100℃）」とは、JIS K6300（2013年）に記載の方法で測定した粘度をいう。

【0082】

オレフィン系ゴム（I）は、予め架橋したものをを用いてもよく、その架橋度に特に制限はないが、架橋後のオレフィン系ゴム（I）を、シクロヘキサンを用いて10時間ソックスレー抽出処理した時に、シクロヘキサンに溶解せずに残留するゲルの質量割合（ゲル分率）が抽出処理前の架橋後のオレフィン系ゴムの質量に対して80%以上、特に95%以上となるような架橋度であることが、高温での歪み回復性の観点から好ましい。

なお、上記架橋反応に使用し得る架橋剤および架橋助剤は、後述する架橋剤と同じものを使用することができる。

【0083】

（(III) ポリオレフィン系樹脂）

（III）成分のポリオレフィン系樹脂〔以下、ポリオレフィン系樹脂（III）と称する〕としては、例えば、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ポリ（1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂（III）は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、射出成形性の観点から、エチレン系重合体及びプロピレン系重合体からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、プロピレン系重合体がより好ましい。

ここで、エチレン系重合体とは、エチレンに由来する構造単位の含有量（以下、エチレン含有量と略称することがある。）が60モル%以上である重合体を言い、該エチレン含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上である。また、プロピレン系重合体とは、プロピレンに由来する構造単位の含有量（以下、プロピレン含有量と略称することがある。）が60モル%以上である重合体を言い、該プロピレン含有量は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。

【0084】

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

。中でも、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン及び低密度ポリエチレンからなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0085】

ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレン単独重合体、エチレン／プロピレンランダム共重合体、エチレン／プロピレンブロック共重合体、プロピレン／ブテンー1共重合体、プロピレン／エチレン／ブテンー1共重合体、プロピレン／4－メチルペンテンー1共重合体等が挙げられる。中でも、成形加工性の観点から、プロピレン単独重合体、エチレン／プロピレンランダム共重合体及びエチレン／プロピレンブロック共重合体からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

【0086】

ポリオレフィン系樹脂(III)の230℃、2.16kgの条件下で測定されるメルトフローレート(MFR)は、成形加工性の観点から、0.1g/10分以上であることが好ましく、0.1～50g/10分であることがより好ましく、1～40g/10分であることがさらに好ましく、5～40g/10分であることが特に好ましい。なお、当該MFRは、JIS K7210(1999年)に準拠して測定した値である。

【0087】

ポリオレフィン系樹脂(III)の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、好ましくは10～200質量部であり、より好ましくは10～100質量部、さらに好ましくは15～60質量部、特に好ましくは20～40質量部である。

【0088】

(IV) 軟化剤)

(IV)成分の軟化剤〔以下、軟化剤(IV)と称する〕としては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等の石油系プロセスオイル；芳香族系プロセスオイル；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸誘導体；ホワイトオイル；ミネラルオイル；落花生油、ロジン等の植物油系軟化剤；流動パラフィン；エチレンと α -オレフィンとの液状コオリゴマー、液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブレン、液状ポリイソブレン／ブタジエン共重合体、液状スチレン／ブタジエン共重合体、液状スチレン／イソブレン共重合体等の合成軟化剤などが挙げられる。

軟化剤(IV)としては、特に40℃における動粘度が20～800mm²/s(好ましくは40～600mm²/s、より好ましくは60～400mm²/s、さらに好ましくは60～200mm²/s、特に好ましくは70～120mm²/s)である軟化剤が好ましい。なお、動粘度はJIS K2283(2000年)に準拠して測定した値である。

軟化剤(IV)の流動点は、好ましくは-40～0℃、より好ましくは-30～0℃である。また、軟化剤(IV)の引火点(COC法)は、好ましくは200～400℃、より好ましくは250～350℃である。

【0089】

軟化剤(IV)としては、石油系プロセスオイル、エチレンと α -オレフィンとの液状コオリゴマー、流動パラフィンが好ましく、石油系プロセスオイルがより好ましく、パラフィン系プロセスオイルがさらに好ましい。

軟化剤(IV)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

軟化剤(IV)としては、例えば出光興産株式会社が上市している商品名「ダイアナプロセスオイル」シリーズにおけるパラフィン系プロセスオイル及びナフテン系プロセスオイル(好ましくはパラフィン系プロセスオイル)等を使用できる。

【0090】

軟化剤(IV)の含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して5～200質量部であり、5～100質量部が好ましく、5～50質量部がより好ましく、5～25質量部がさらに好ましい。

【0091】

(V) 架橋剤)

さらに、(V)成分として架橋剤〔以下、架橋剤(V)と称する〕を含有してもよい。該架橋剤(IV)としては、例えばラジカル発生剤、硫黄及び硫黄化合物等が挙げられる。

ラジカル発生剤としては、例えば、ジクミルペルオキシド、ジ t -ブチルペルオキシド、 t -ブチルクミルペルオキシド等のジアルキルモノペルオキシド；2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1, 3-ビス(t -ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(t -ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、 n -ブチル-4, 4-ビス(t -ブチルペルオキシ)バレレート等のジペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、 p -クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド； t -ブチルペルオキシベンゾエート等のモノアシルアルキルペルオキシド； t -ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等の過炭酸；ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t -ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシドが反応性の観点から好ましい。

10

ラジカル発生剤を用いる場合、その含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、好ましくは0.01~15質量部、より好ましくは0.05~10質量部である。

【0092】

硫黄化合物としては、例えば、一塩化硫黄、二塩化硫黄等が挙げられる。

硫黄又は硫黄化合物を用いる場合、その含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部、さらに好ましくは1~10質量部である。

20

【0093】

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

【0094】

(VI)架橋助剤)

さらに、(VI)成分として、架橋助剤〔以下、架橋助剤(VI)と称する〕を含有してもよい。該架橋助剤(VI)としては、公知の架橋助剤を使用することができ、例えば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメリット酸トリアリルエステル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリアリルエステル、トリアリルイソシアヌレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリセロールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート等の多官能性単量体；塩化第一錫、塩化第二鉄、有機スルホン酸、ポリクロロブレン、クロルスルホン化ポリエチレン等が挙げられる。中でも、トリアリルイソシアヌレートが好ましい。

30

40

架橋助剤(VI)は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

架橋助剤(VI)を用いる場合、その含有量は、樹脂組成物の総量100質量部に対して、好ましくは0.1~40質量部、より好ましくは0.5~20質量部、さらに好ましくは2~10質量部である。

【0095】

(VII)架橋促進剤)

さらに、(VII)成分として、架橋促進剤〔以下、架橋促進剤(VII)と称する〕を含有してもよい。該架橋促進剤(VII)としては、例えば、N, N-ジイソプロピル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(4-メルホリノジチオ)ベンゾチアゾール等のチアゾール類；ジフェニルグアニジン、トリフェ

50

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

10

【0096】

[その他の成分]

本発明の樹脂組成物は、さらに他の熱可塑性重合体を含有してなるものであってもよい。他の熱可塑性重合体としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂；ポリアミド6、ポリアミド6・6、ポリアミド6・10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド6・12、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド、キシレン基含有ポリアミド等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂；ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂；スチレン単独重合体、アクリロニトリルースチレン樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；スチレン/ブタジエン共重合体ゴム、スチレン/イソプレン共重合体ゴム等のスチレン系エラストマー及びその水素添加物又はその変性物（但し、液状のものを除く。）；天然ゴム；クロロプレンゴム；アクリルゴム；アクリロニトリル・ブタジエンゴム；エピクロロヒドリンゴム；シリコーンゴム；クロロスルホン化ポリエチレン；ウレタンゴム；ポリウレタン系エラストマー；ポリアミド系エラストマー；ポリエステル系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

20

【0097】

本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内であれば、さらに各種添加剤を含有させてなるものであってもよい。かかる添加剤としては、例えば滑剤、発泡剤、造核剤、酸化防止剤、熱安定剤、耐光剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤、充填剤、補強剤、帯電防止剤、防菌剤、防かび剤、分散剤、着色剤等が挙げられる。これらのうちの1種を単独で含有させてもよいし、2種以上を含有させてもよい。

30

【0098】

中でも、滑剤は樹脂組成物の流動性を向上させると共に、熱劣化を抑制する作用を有するため好ましい。該滑剤としては、例えば、シリコンオイル；パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系滑剤；ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリン酸ステアリル、不飽和脂肪酸モノアמיד等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

滑剤を含有する場合、その含有量は、滑剤を除く樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは0.01～3質量部、より好ましくは0.05～1質量部、さらに好ましくは、0.1～0.8質量部である。

【0099】

また、発泡剤は、ウェザーシールの製造の際に使用されることがある。発泡剤としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類等の無機系発泡剤；N，N'-ジニトロソ

50

ペンタメチレンテトラミン、N，N'－ジメチル－N，N'－ジニトロソテレフタルアミド等のN－ニトロソ系化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート等のアゾ系化合物；トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン等のフッ化アルカン；パラトルエンスルホニルヒドラジド、ジフェニルスルホニ－3，3'－ジスルホニルヒドラジド、4，4'－オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アリルビス（スルホニルヒドラジド）等のスルホニルヒドラジン系化合物；p－トルイレンスルホニルセミカルバジド、4，4'－オキシビス（ベンゼンスルホニルセミカルバジド）等のスルホニルセミカルバジド系化合物；5－モルホルル－1，2，3，4－チアトリアゾール等のトリアゾール系化合物などの有機系発泡剤；イソブタン、ペンタン等の加熱膨張性化合物が、塩化ビニリデン、アクロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の熱可塑性樹脂からなるマイクロカプセルに封入された熱膨張性微粒子などを挙げることができる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

このように、ウェザーシールを発泡体とする場合には、必要に応じて造核剤を含有させてもよい。造核剤としては、例えば、タルク、シリカ、アルミナ、マイカ、チタニア、酸化亜鉛、ゼオライト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等の、金属酸化物、複合酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属水酸化物などを用いることができる。造核剤を用いることにより、発泡体の発泡セルのセル径の調整が容易となる傾向にあり、適度な柔軟性を有する発泡体を得易い。

20

【0100】

本明細書において、たとえ具体的な組み合わせが明記されていなくても、好ましいとする規定は他の規定と任意に組み合わせることができ、好ましいとする規定同士の組み合わせはより好ましい。

【実施例】

【0101】

以下、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されない。なお、実施例及び比較例中の各物性は、以下の方法により測定又は評価した。

【0102】

〔測定又は評価方法〕

30

<（1）各種水添ブロック共重合体及び水添共重合体（ $x-1$ ）の重量平均分子量（ M_w ）及び分子量分布（ M_w/M_n ）並びに重合体ブロック（A）の重量平均分子量（ M_w ）〔表2〕>

各製造例で得られた水添ブロック共重合体及び水添共重合体（ $x-1$ ）について、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレン換算分子量として求めた。

- ・装置：GPC装置「HLC-8020」（東ソー株式会社製）
- ・分離カラム：東ソー株式会社製の「TSK gel GMHXL」、「G4000HXL」及び「G5000HXL」を直列に連結した。
- ・溶離剤：テトラヒドロフラン
- ・溶離剤流量：1.0 ml/分
- ・カラム温度：40℃
- ・検出方法：示差屈折率（RI）

40

なお、重合体ブロック（A）の重量平均分子量は、製造工程において各重合体ブロックの重合が終了する都度、サンプリングした液を測定することで求めた。

【0103】

<（2）各種水添ブロック共重合体及び水添共重合体（ $x-1$ ）における、重合体ブロック（A）の含有量、重合体ブロック（B）の水素添加率〔表2〕>

¹H-NMR測定によって求めた。

- ・装置：核磁気共鳴装置「ADVANCE 400 Nano bay」（Bruker社製）

50

・溶媒：重水素化クロロホルム

【0104】

＜（３）各種水添ブロック共重合体及び水添共重合体（ $x-1$ ）における重合体ブロック（ B ）のビニル結合量（１，２－結合及び３，４－結合の合計含有量）〔表２〕＞

水素添加前のブロック共重合体又は共重合体の¹H-NMR測定を測定し、１，２－結合及び３，４－結合のピーク面積と１，４－結合のピーク面積の合計に対する１，２－結合及び３，４－結合のピーク面積の割合を算出し、ビニル結合量とした。

【0105】

〔使用した原料〕

・水添ブロック共重合体（ a ）、（ a' ）

10

以下の製造例１～１７で得られた水添ブロック共重合体（ $a-1$ ）～（ $a-11$ ）、（ $a'-1$ ）～（ $a'-6$ ）を用いた。

・水添共重合体（ x ）

以下の製造例１８で得られた水添共役ジエン系重合体（ $x-1$ ）を用いた。

・水添ブロック共重合体（ y ）

以下の製造例１９で得られた水添ブロック共重合体（ $y-1$ ）を用いた。

・ポリオレフィン系樹脂（ b ）

ポリプロピレン系樹脂（ $b-1$ ）：プロピレン系ランダム共重合体〔「F327」（商品名）、株式会社プライムポリマー製、MFR＝7 g／10分（230℃、21.2 N）、融点145℃〕

20

ポリプロピレン系樹脂（ $b-2$ ）：プロピレン系ランダム共重合体〔「Purell RP373R」（商品名）、株式会社ライオンデルバゼル製、MFR＝25 g／10分（230℃、21.2 N）、融点150℃〕

【0106】

〔製造例１〕

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン50 kg、アニオン重合開始剤としてsec-ブチルリチウムの10.5質量％シクロヘキサン溶液20 g（sec-ブチルリチウム含有量2.1 g）を仕込み、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン280 gを仕込んだ。50℃に昇温した後、スチレン（１）0.16 kgを加えて1時間重合させた後、分子量確認用にサンプリングし、引き続いてイソプレン4.35 kg及びブタジエン3.45 kgの混合液を加えて2時間重合を行った後、分子量確認用にサンプリングし、さらにスチレン（２）0.16 kgを加えて1時間重合することにより、ポリスチレンーポリ（イソプレン／ブタジエン）ーポリスチレントリブロック共重合体を含む反応液を得た。

30

この反応液に、水素添加触媒としてパラジウムカーボン（パラジウム担持量：5質量％）を前記ブロック共重合体に対して10質量％添加し、水素圧力2 MPa、150℃の条件で10時間反応を行った。

放冷、放圧後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、濾液を濃縮し、さらに真空乾燥することにより、ポリスチレンーポリ（イソプレン／ブタジエン）ーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、水添ブロック共重合体（ $a-1$ ）と称する）を得た。各成分及び試薬の使用量を表1-1にまとめる。また、水添ブロック共重合体（ $a-1$ ）の物性測定結果を表2に示す。

40

【0107】

〔製造例２〕

製造例１において、イソプレン4.35 kg及びブタジエン3.45 kgの混合液を加えて2時間重合を行った後、分子量確認用にサンプリングした後、カップリング剤である安息香酸メチルを加えて1時間カップリング反応を行ってブロック共重合体を含む反応液を得たこと以外は同様にして操作を行い、水添ブロック共重合体（ $a-2$ ）を製造した。水添ブロック共重合体（ $a-2$ ）の物性測定結果を表2に示す。

【0108】

50

[製造例 3～製造例 17]

各成分及び試薬の使用量を表 1-1 又は表 1-2 に記載のとおりに変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体 (a-3) ～ (a-11) 及び (a'-1) ～ (a'-6) を製造した。水添ブロック共重合体 (a-3) ～ (a-11) 及び (a'-1) ～ (a'-6) の物性測定結果を表 2 に示す。

【0109】

[製造例 18]

モノマーとしてスチレンを用いない以外は、製造例 1 と同様にして、水添共役ジエン系重合体 (x-1) (以下、水添共重合体 (x-1) と称する) を製造した。水添共重合体 (x-1) の物性測定結果を表 2 に示す。

10

【0110】

[製造例 19]

各成分及び試薬の使用量を表 1-2 に記載のとおりに変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、水添ブロック共重合体 (y-1) を製造した。水添ブロック共重合体 (y-1) の物性測定結果を表 2 に示す。

【0111】

【表 1】

表1-1

水添ブロック共重合体(a)	製造例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9	a-10
シクロヘキサン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
sec-ブチルリチウム	0.020	0.040	0.020	0.020	0.084	0.061	0.072	0.084	0.078	0.007
スチレン(1)	0.16	0.33	0.33	0.16	0.56	0.37	0.48	0.32	0.47	0.09
スチレン(2)	0.16	-	-	0.16	0.07	0.10	0.30	0.32	-	0.09
イソブレン	4.35	4.35	4.35	-	8.44	8.52	8.36	8.44	8.52	2.32
ブタジエン(1)	3.45	3.45	3.45	7.80	6.70	6.77	6.64	6.70	6.77	1.84
ルイス塩基										
テトラヒドロフラン	0.29	0.29	0.29	-	0.29	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31
TMEDA ^{*1}	-	-	-	0.006	-	-	-	-	-	-
カップリング剤										
安息香酸メチル	-	0.003	-	-	-	-	-	-	-	-

使用量
(kg)

表1-2

水添ブロック共重合体(a')他	製造例									
	12	13	14	15	16	17	18	19		
	a'-1	a'-2	a'-3	a'-4	a'-5	a'-6	x-1	y-1		
シクロヘキサン	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
sec-ブチルリチウム	0.048	0.085	0.096	0.020	0.020	0.076	0.020	0.166		
スチレン(1)	0.44	0.63	0.95	0.16	0.16	0.50	-	1.5		
スチレン(2)	0.44	0.63	0.95	0.16	0.16	1.50	-	1.5		
イソブレン	6.47	8.08	-	4.35	4.35	8.20	4.35	13.6		
ブタジエン(1)	5.14	6.42	13.87	3.45	3.45	6.50	3.45	-		
ルイス塩基										
テトラヒドロフラン	0.30	0.31	-	0.03	0.29	0.31	0.29	-		
TMEDA ^{*1}	-	-	0.031	-	-	-	-	-		
カップリング剤										
安息香酸メチル	-	-	-	-	-	-	-	-		

使用量
(kg)

【0112】

[表1中の注釈の説明]

*1：テトラメチルエチレンジアミン、和光純薬工業株式会社製

【0113】

10

20

30

40

【表 2】

表2

	水添ブロック共重合体 (a),(a'),他		重合体ブロック(A)			重合体ブロック(B)			
	全体のMw	分子量分布 (Mw/Mn)	重合体ブロック (A)の含有量 (質量%)	1つの重合体 ブロック(A)の Mw	重合体ブロック (A)の 合計のMw	イソブレン/ブタジエン (質量比)	イソブレン/ブタジエン (モル比)	ビニル 結合力 (モル%)	水素 添加率 (モル%)
製造例1: a-1	370,000	1.2	4.0	5,000	10,000	55/45	50/50	60	92
製造例2: a-2	370,000	1.2	4.0	5,000	10,000	55/45	50/50	60	92
製造例3: a-3	370,000	1.2	4.0	10,000	10,000	55/45	50/50	60	92
製造例4: a-4	420,000	1.3	4.0	5,000	10,000	0/100	0/100	77	99
製造例5: a-5	175,000	1.1	4.0	500、4,100	4,600	55/45	50/50	60	92
製造例6: a-6	240,000	1.1	3.0	1,000、3,700	4,700	55/45	50/50	60	92
製造例7: a-7	195,000	1.1	4.9	2,500、4,000	6,500	55/45	50/50	60	92
製造例8: a-8	175,000	1.1	4.0	2,300	4,600	55/45	50/50	60	92
製造例9: a-9	180,000	1.1	3.0	3,700	3,700	55/45	50/50	60	92
製造例10: a-10	560,000	1.3	4.0	7,500	15,000	55/45	50/50	60	92
製造例11: a-11	195,000	1.1	4.9	3,300	6,600	55/45	50/50	60	92
製造例12: a'-1	210,000	1.1	7.0	5,500	11,000	55/45	50/50	60	92
製造例13: a'-2	155,000	1.1	8.0	4,500	9,000	55/45	50/50	60	92
製造例14: a'-3	165,000	1.1	12.0	6,000	12,000	0/100	0/100	77	99
製造例15: a'-4	370,000	1.2	4.0	5,000	10,000	55/45	50/50	20	92
製造例16: a'-5	370,000	1.2	4.0	5,000	10,000	55/45	50/50	60	70
製造例17: a'-6	219,000	1.1	12.0	4,000	16,000	55/45	50/50	60	92
製造例18: x-1	360,000	1.2	0	0	0	55/45	50/50	60	92
製造例19: y-1	178,000	1.1	18.0	5,500	11,000	100/0	100/0	4	99

【0114】

[実施例1～12及び比較例1～9：フィルムの製造]

下記表3に示す成分及び配合割合で、前記水添ブロック共重合体(a)、(a')又は

10

20

30

40

50

水添共重合体と前記ポリオレフィン系樹脂（b）とを樹脂温度 230℃で溶融単軸混練して樹脂組成物を作製した。ここで、実施例 1 及び比較例 6 で得た樹脂組成物について、相分離構造を走査型電子顕微鏡にて確認した。その結果を図 1 及び図 2 に示す。実施例 1 で得た樹脂組成物の方が微分散していることがわかる。

次いで、水冷式下向インフレーション成形機を用いて、樹脂温度 200℃、冷却水温度 20℃、ライン速度 10m/分の条件で、厚さ 200μm の単層のフィルムを成形した。得られたフィルムの物性について、下記方法に従って測定した。結果を表 3 に示す。

【0115】

<（4）フィルム成形性>

フィルム成形性は、得られたフィルムのサージング（成形加工において押出量が一定せず、製品の形状や寸法が不規則になったり、規則的に変動したりすること）と、混練不良による異物及びフィッシュアイの数量について下記評価基準に従って評価し、これをフィルム成形性の指標とした。

A：MD 方向に 2m 切り出したフィルムの MD 方向、TD 方向ともに、厚み精度が ±10% 未満で、且つ異物及びフィッシュアイが目視で確認できない。

B：MD 方向に 2m 切り出したフィルムの MD 方向及び TD 方向の少なくとも一方の厚み精度が ±10% 以上であるか、又は、異物もしくはフィッシュアイが目視で確認できる。

【0116】

<（5）柔軟性（ヤング率）>

25mm×75mm のサイズの試験片を作製し、「インストロン 3345」（インストロン社製）を用いて、5mm/分の条件下にてヤング率を測定した。値が小さいほど柔軟性に優れる。255MPa 以下が好ましく、170MPa 以下がより好ましい。

【0117】

<（6）引張り物性>

実施例、比較例で作製した厚さ 200μm の単層フィルムを用いて、引張速度 50mm/分で、JIS K 6251（1993）に準じた方法により、「インストロン 3345」（インストロン社製）を用いて MD 方向の引張破断強度を測定し、力学特性の指標とした。なお、引張破断強度は 17MPa 以上が好ましく、27MPa 以上がより好ましく、30MPa 以上がさらに好ましい。

【0118】

10

20

30

【表 3】

		実施例												比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
樹脂組成物／質量部	水添ブロック共重合体(a)																						
	a-1	30										65	10										
	a-2		30																				
	a-3			30																			
	a-4				30																		
	a-5					30																	
	a-6						30																
	a-7							30															
	a-8								30														
	a-9									30													
a-10										30													
水添ブロック共重合体(a')																							
	a-1													30							65	10	
	a-2														30								
	a-3															30							
	a-4																30						
	a-5																	30					
a-6																		30					
水添共重合体(x)																							
x-1																				30			
ポリオレフィン系樹脂(b)																							
	b-1 (MFR=7g/10分)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	35	90	70	70	70	70	70	70	70	70	35	90	
	b-2 (MFR=25g/10分)																						
フィルム成形性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B	A	A	-	B	A	
柔軟性(MPa)	146	149	142	155	160	144	165	166	151	155	18	250	183	207	229	302	288	190	-	-	22	402	
引張り物性(破断強度,MPa)	34.4	33.2	33.3	34.7	30.1	30.5	31.0	27.8	24.1	34.0	17.5	39.3	35.6	31.3	31.6	30.2	30.4	34.6	-	-	18.2	38.5	

【0119】

表3の結果より、水添ブロック共重合体(a-1)～(a-10)を用いた樹脂組成物からなるフィルムは、優れたフィルム成形性、柔軟性を有しつつ、引張り物性に優れている。なお、フィルム成形性、柔軟性及び引張り物性の全てのバランスを考慮すると、水

10

20

30

40

50

添ブロック共重合体 (a) とポリオレフィン系樹脂 (b) の含有割合 [(a) / (b)] は、質量比で 15 / 85 ~ 50 / 50 がより好ましいといえる。

一方、重合体ブロック (A) の含有量が 5 質量% 以上である水添ブロック共重合体 (a' - 1) ~ (a' - 3) 又は (a' - 6) を用いた樹脂組成物からなるフィルムは、柔軟性に劣る (比較例 1 ~ 3 及び 6)。ビニル結合量が 30 モル% 未満である水添ブロック共重合体 (a' - 4) 又は水素添加率が 80 モル% 未満である (a' - 5) を用いた樹脂組成物からなるフィルムは、フィルム成形性及び柔軟性に劣る (比較例 4 及び 5)。重合体ブロック (A) を含有しない水添共重合体 (x - 1) を用いた場合は、水添共重合体 (x - 1) が半固体状のため均一に予備混合できず、所定配合比のフィルムを得ることができなかった (比較例 7)。

10

【0120】

[実施例 13 ~ 23 及び比較例 10 ~ 15 : チューブの製造]

下記表 4 に示す成分及び配合割合で、前記水添ブロック共重合体 (a)、(a') 又は水添共重合体 (x) と前記ポリオレフィン系樹脂 (b) とを、樹脂温度 230℃ で溶融二軸混練して樹脂組成物を作製した。次いで、得られた樹脂組成物を単軸押出機、チューブダイを用いて表 4 に記載の温度で成形し、成形性を確認した後、水温 25℃ の冷却槽で急冷して、内径 3 mm、外径 4 mm のチューブを得た。得られたチューブについて、下記方法に従って測定又は評価を行った。結果を表 4 に示す。

【0121】

< (7) チューブ成形性 >

20

チューブ成形性は、表 4 に記載の温度で単軸押出機で成形した時の引き取り時に、引き取れるか否かを下記評価基準に従って評価し、それをチューブ成形性の指標とした。

A : 横向ダイから出てきた成形物を問題なく引き取れ、チューブ成形できた。

B : 横向ダイから出てきた成形物を引き取る際に切れてしまいチューブ成形できないが、下向水冷式ダイでは引き取れ、チューブ成形できた。

C : 横向ダイ及び下向水冷式ダイのいずれを用いた場合でも、出てきた成形物を引き取る際に切れてしまい、チューブ成形できない。

【0122】

< (8) 耐キンク性 >

実施例及び比較例で得られた全長 20 cm のチューブ (外径 40 mm、内径 30 mm、肉厚 0.5 mm) を用いて、25℃ で円形に変形させたときの、キンク直前の最小曲げ直径を測定して、耐キンク性の指標とした。値が小さい方が耐キンク性に優れ、16 mm 以下が好ましく、13 mm 以下がより好ましい。

30

【0123】

< (9) メルトテンション >

キャピログラフ (株式会社東洋精機製作所製) のメルトテンション測定装置を用い、樹脂組成物をシリンダー内において表 4 に記載の成形温度と同じ温度 (160℃、220℃ 又は 230℃) で 5 分間予熱した後、ピストンによって 10 mm/min の速度でキャピラリー (φ 1 mm、L/D = 10) より吐出し、ストランドを 20 m/min の一定速度で引き取り、途中で滑車を介してストレスゲージにて荷重を読み取り記録し、測定開始後、荷重曲線が安定してから 10 秒間の読みの平均値をメルトテンションとした。メルトテンションが大きい方が引取り時に切れにくくて好ましく、0.001 N 以上が好ましく、0.002 N 以上がより好ましく、0.003 N 以上がさらに好ましい。

40

【0124】

【表 4】

表4		実施例										比較例						
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	10	11	12	13	14	15
樹脂組成物／質量部	水添ブロック共重合体(a)																	
	a-1	65							55	13		13						
	a-2																	
	a-3																	
	a-4																	
	a-5		65															
	a-6			65														
	a-7				65													
	a-8					65				52	52							
	a-9						65					52						
a-10							65											
樹脂組成物／質量部	水添ブロック共重合体(a')												65					
	a'-1												65					55
	a'-2													65				
	a'-3														65			
	a'-4																	
	a'-5																	
a'-6										13						65		
樹脂組成物／質量部	水添共重合体(x)																	
	x-1															65		
	ポリオレフィン系樹脂(b)																	
	b-1 (MFR=7g/10分)																	
樹脂組成物／質量部	b-2 (MFR=25g/10分)	35	35	35	35	35	35	35	45	35	35	35	35	35	35	35	35	45
	チューブ成形性	A	A	A	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A
	成形温度(℃)	220	160	160	160	160	160	230	220	160	160	160	200	170	170	160	170	200
	耐キンク性(mm)	11	10	9	12	12	9	12	15	12	13	10	15	15	20	-	18	18
物性	メルトテンション(N)	0.006	0.003	0.003	0.003	0.002	0.001	0.008	0.003	0.006	0.005	0.004	0.007	0.004	0.012	0.001未満	0.018	0.004

【0125】

表4の結果より、水添ブロック共重合体(a-1)及び(a-5)～(a-10)からなる群から選択される少なくとも1種を用いた樹脂組成物からなるチューブは、優れたキンク性を有しつつチューブ成形性に優れている。さらに、水添ブロック共重合体(a-1)、(a-5)～(a-7)を用いた場合には、メルトテンションにも優れている(実施例13～16)。また、水添ブロック共重合体(a)を併用することにより、チューブ成形性に優れ、成形温度も低く、且つ耐キンク性及びメルトテンションにも優れる結果となった(実施例21及び23)。水添ブロック共重合体(a)と水添ブロック共重合体(a')とを併用した場合(実施例22)も、チューブ成形性に優れ、成形温度も低く、且つメルトテンションにも優れ、耐キンク性も良好な結果となった。

一方、重合体ブロック(A)の含有量が5質量%以上である水添ブロック共重合体(a

’-1) ~ (a’-3) 又は (a’-6) を用いた樹脂組成物からなるチューブは、耐キ
ンク性に劣る (比較例 10 ~ 12、14 及び 15)。重合体ブロック (A) を含有しない
水添共重合体 (x-1) を用いた樹脂組成物は、チューブ成形性に劣るため、チューブ成
形できなかった (比較例 13)。

【0126】

[実施例 24 ~ 28、比較例 16 ~ 18：粘着剤の製造]

表 5 に記載の成分及び配合割合で予備混合することにより粘着剤を調製した。該粘着剤
をトルエンに添加して、固形分濃度 30 質量% のトルエン溶液を作製した。このトルエン
溶液を、ドクターブレードを用いて、厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレート (PE
T) フィルム (商品名「テイジンテترونフィルム G2」、帝人デュポンフィルム株式会
社製) に塗布した後、110 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間乾燥することにより、基材層としての PET フィ
ルム上に粘着剤層を有するフィルムを作製した。このフィルム中における粘着剤層の厚み
は 25 μm であった。

得られたフィルムについて、下記方法に従って剥離強度の測定及び糊残り評価を行った
。その結果を表 5 に示す。

【0127】

< (10) 剥離強度 (23 $^{\circ}\text{C}$) >

平滑なアクリル樹脂板 (商品名「コモグラス P」、厚さ 3 mm、株式会社クラレ製) に
、下記実施例及び比較例で得られたフィルムを、その粘着層がアクリル樹脂板と接面する
ように貼り付け、幅 25 mm に裁断したものを、試験片とした。この試験片の基材層側か
ら、2 kg ゴムローラーを用いて 20 mm/分の速度で転圧した後、23 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 5
0 $\pm$ 5 % の雰囲気下で 30 分放置した。その後、JIS Z 0237 (2009 年) に
準拠し、保護フィルム間の 180 $^{\circ}$ 剥離強度を 300 mm/分の剥離速度で測定し、剥離
強度 (23 $^{\circ}\text{C}$) とした。

剥離強度 (23 $^{\circ}\text{C}$) は、好ましくは 4.0 N/25 mm 以上である。

【0128】

< (11) 糊残り評価 >

2 kg ゴムローラーで転圧後の放置温度を 80 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間静置した後、25 $^{\circ}\text{C}$ 環
境下で 0.5 時間冷却したこと以外は上記 (10) と同様にして剥離し、アクリル樹脂板
の表面に残存している糊残り (粘着層成分) を目視で評価した。

粘着剤としては、評価 A 又は B であると好ましく、より好ましくは評価 A である。

A：糊残りが全くない

B：アクリル樹脂板上に汚染物が残り、白濁した部分が見られる。

C：粘着剤組成物が凝集破壊を起こし糊残りが全面に見られる。

【0129】

【表 5】

表5

粘着剤	水添ブロック 共重合体(a) 全体のMw	重合体ブロック(A) の含有量 (質量%)	重合体ブロック(A) の合計のMw		実施例						比較例		
					24	25	26	27	28		16	17	18
水添ブロック共重合体(a-1)	370000	4.0	10000	(質量%)	100				80				
水添ブロック共重合体(a-7)	195000	4.9	6500	(質量%)		100							
水添ブロック共重合体(a-8)	175000	4.0	4600	(質量%)			100						
水添ブロック共重合体(a-11)	195000	4.9	6600	(質量%)				100					
水添ブロック共重合体(a'-6)	219000	12.0	16000	(質量%)						100	100	80	
水添共重合体(x-1)	360000	0.0	0	(質量%)								100	
粘着付与樹脂*2									20				20
剥離強度(23℃)					8.9	8.2	8.5	8.1	12.7	3.2	12.0	7.9	
糊残り評価					A	A	A	A	B	A	C	B	
					(N/25mm)								
					(N/25mm)								

【0130】

[表5中の注釈の説明]

*2：脂環式系石油樹脂「アルコンP-125」、軟化点125±5℃、荒川化学工業株式会社製

10

20

30

40

50

【0131】

表5の結果より、水添ブロック共重合体(a-1)又は(a-8)を用いた粘着剤は、剥離強度に優れ、且つ、糊残りが少ないことがわかる。なお、水添ブロック共重合体(a-7)を用いた実施例25と、水添ブロック共重合体(a-11)を用いた実施例27との対比から、A-B-Aからなるトリブロックにおいて、左右の重合体ブロック(A)のMwが相違している水添ブロック共重合体(a-7)を用いた場合の方が、左右の重合体ブロック(A)のMwが実質的に同じである水添ブロック共重合体(a-11)を用いた場合よりも剥離強度に優れる結果となった。

一方、水添ブロック共重合体(a'-6)を用いた粘着剤では、特に23℃における剥離強度の低下が見られる(比較例16)。水添共重合体(x-1)を用いた粘着剤では、剥離強度が大幅に低下した(比較例17)。また、水添ブロック共重合体(a'-6)の粘着性を改善すべく、粘着付与樹脂を併用した粘着剤では、剥離強度は改善したものの、糊残りが生じる結果となり、高い剥離強度と糊残りの低減とを両立させることはできなかった(比較例18)。

【0132】

[実施例29～31、比較例19～20：接着剤の製造]

表6に記載の各成分及び配合割合にて、バッチミキサーを用いて230℃及びスクリー回転数200rpm(200min⁻¹)の条件下で熔融混練し、接着剤を作製した。得られた接着剤を用いて、下記方法に従って硬度及び接着強さを測定した。結果を表6に示す。

【0133】

<(12)硬度>

実施例及び比較例で得られた樹脂組成物を、株式会社新藤金属工業所製の圧縮プレス成形機「NF-37」を使用して、「テフロン(登録商標)」コーティング金属棒をスペーサーとして用い、230℃、100kgf/cm²の荷重で5分間、圧縮プレス成形した後、18℃、15kgf/cm²の荷重で1分間、圧縮プレス成形することで、厚さ1mmのシートを得た。

このシートからJIS K 6251(1993年)に準拠したダンベル5号型の試験片を打ち抜いて試験片を得た。

得られた試験片を用い、タイプAデュロメータの圧子を用い、JIS K 6253-3(2012年)に準拠して測定した。なお、硬度が低いほど柔軟性に優れる。

【0134】

<(13)接着強さ>

(13-1)測定用試料(積層体)の作製

[ガラス板との積層体の作製]

長さ75mm×幅25mm×厚さ1mmのガラス板の両面の表面を、洗浄液として界面活性剤水溶液、メタノール、アセトン、蒸留水をこの順に用いて洗浄し、乾燥させた。該ガラス板と、前記「(12)硬度」の測定にて作製したシートと、厚さ50μmのポリエチレンテレフタレート(PET)シートをこの順で重ね、外寸200mm×200mm、内寸150mm×150mm、厚さ2mmの金属製スペーサーの中央部に配置した。

この重ねたシートと金属製スペーサーをポリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、さらに外側から金属板で挟み、圧縮成形機を用いて、160℃の温度条件下、荷重20kgf/cm²(2N/mm²)で3分間圧縮成形することで、PET/樹脂組成物/ガラス板からなる積層体を得た。

[ポリプロピレン板との積層体の作製]

ポリプロピレン(「ノバテックPP MA3」(商品名)、日本ポリプロ株式会社製)を射出成形して得られた、長さ75mm×幅25mm×厚さ1mmのポリプロピレン板を用いた以外は上記したガラス板との積層体の作製と同様の操作を行い、PET/樹脂組成物/ポリプロピレン板からなる積層体を得た。

【0135】

(13-2) 接着強さの測定

上記(13-1)で作製した積層体について、インストロン社製「インストロン5566」を使用して、JIS K 6854-2(1999年)に準じて、剥離角度180°、引張速度50mm/minの条件で剥離接着強さ試験を行い、接着強さ(剥離強度)を測定した。値が大きいほど、接着剤として優れている。

【0136】

【表 6】

表6

接着剤	水添ブロック 共重合体(a) 全体のMw	重合体ブロック(A) の含有量 (質量%)	重合体ブロック(A) の合計のMw	実施例			比較例		
				29	30	31	19	20	
水添ブロック共重合体(a-1)	37000	4.0	10000	(質量部) 100		100			
水添ブロック共重合体(a-8)	175000	4.0	4600	(質量部) 100	100				
水添ブロック共重合体(a'-6)	219000	12.0	16000	(質量部) 100			100		
水添共重合体(x-1)	360000	0.0	0	(質量部) 100				100	
極性基を含有するポリオレフィン系樹脂*3									
硬度									
接着強さ	ガラス板 ポリプロピレン板			TypeA	45	55	55	40	
				(N/25mm)	56	70	56	20	
				(N/25mm)	103	120	100	20	

【0137】

[表6中の注釈の説明]

*3は、下記方法に従って製造した極性基を含有するポリオレフィン系樹脂である。
(極性基を含有するポリオレフィン系樹脂の製造方法)

10

20

30

40

50

ポリプロピレン「プライムポリプロF327」(MFR[230℃、荷重2.16kg(21N)]=7g/10分、株式会社プライムポリマー製)42g、無水マレイン酸160mg、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャルブチルパーオキシ)ヘキサン42mgを、パッチミキサーを用いて180℃及びスクリュウ回転数40rpm(40min⁻¹)の条件下で熔融混練し、無水マレイン酸基を含有するポリプロピレンを得た。得られた無水マレイン酸基を含有するポリプロピレンのMFR[230℃、荷重21N]は6g/10分、無水マレイン酸基含有構造単位の割合は0.3%であり、融点は138℃であった。

なお、該無水マレイン酸基含有構造単位の割合は、得られた無水マレイン酸基を含有するポリプロピレンを水酸化カリウムのメタノール溶液を用いて滴定して得られた値である。また、融点は、10℃/minで昇温した際の示差走査熱量測定曲線の吸熱ピークから読み取った値である。

10

【0138】

表6の結果より、水添ブロック共重合体(a-1)又は(a-8)を用いた接着剤は、低硬度であり、且つ、ガラス板、ポリプロピレン板等の接着性に優れていることがわかる。

一方、水添ブロック共重合体(a'-6)又は水添共重合体(x-1)を用いた接着剤では、ガラス板、ポリプロピレン板等の接着性に劣る結果となった(比較例19及び20)。

【0139】

20

[実施例32～34、比較例21～22]

表8に示す配合割合(単位:質量部)で全成分を予備混合した後、二軸押出機[株式会社日本製鋼所製「TEX-44XCT」、スクリュウ長(L)/スクリュウ径(D)=42]に供給して温度170～200℃、回転数300min⁻¹で熔融混練し、ホットカットすることによって、ペレット状の樹脂組成物を製造した。

得られたペレット状の樹脂組成物を用いて、各物性及び特性を下記方法に従って測定又は評価した。結果を表8に示す。

【0140】

<(14)硬度>

各例で得られた樹脂組成物を、射出成形機「EC75SX」(東芝機械株式会社製)によりシリンダー温度230℃で射出成形し、縦100mm、横35mm、厚み2mmのシートを作製した。次いで、JISK6253-3(2012年)に準拠して、得られたシートを3枚重ねて厚み6mmの積層体とし、その硬度を測定した。硬度計はタイプAデュロメータを用い、測定値は瞬間の数値を記録した。

30

硬度が小さいほど、得られる成形体が柔軟性に優れることを示す。

【0141】

<(15)射出成形性>

各例で得られた樹脂組成物を、射出成形機「EC75SX」(東芝機械株式会社製)によりシリンダー温度230℃で射出成形し、縦100mm、横35mm、厚み2mmのシートを作製し、該シートを縦50mm、横35mmに切り取り、試験片を作製した。該試験片中のフローマークの有無を目視で観察し、下記の基準によって、射出成形性を評価した。Aであることが好ましい。

40

A:フローマークが無い

B:フローマークが少ない

C:フローマークが多い

【0142】

<(16)接着力>

下記方法によって、加硫ゴムからなる被着体との接着力を測定した。

(加硫ゴムからなる被着体)

加硫EPDM:下記表7に示す配合量にて、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体ゴ

50

ム「EPT4045」（三井化学株式会社製）、カーボンブラック「ダイアブラックH」（三菱化学株式会社製）、老化防止剤「ノクラック6C」（大内進興化学工業株式会社製）、ステアリン酸「ルナックS-20」（花王株式会社製）及び亜鉛華「酸化亜鉛」（堺化学工業株式会社製）を、バンバリーミキサーを用いて150℃で6分間混練した（混練第一ステージ）。次いで、得られた組成物を取り出して冷却した後、下記表7に示す配合量にて加硫剤「硫黄」（微粉硫黄、200メッシュ、鶴見化学工業株式会社製）並びに加硫促進剤（1）「ノクセラーTS」（大内進興化学工業株式会社製）及び加硫促進剤（2）「ノクセラーM-P」（大内進興化学工業株式会社製）を加え、バンバリーミキサーを用いて温度50℃及び圧力1MPaにて20分間混練し（混練第二ステージ）、混練物を得た。

10

さらに圧縮成形機を用いて、下記表7に示す加硫条件にて圧縮成型し、シート（縦150mm×横150mm×厚さ2mm）を得た。このシートから縦50mm、横35mm、厚み2mmを打ち抜いて試験片を作成し、これを被着体「加硫EPDM」とした。

【0143】

【表7】

表7

		加硫EPDM
混練第一ステージ	エチレン/プロピレン/ジエン共重合体ゴム	100
	カーボンブラック	35
	老化防止剤	1
	ステアリン酸	1
	亜鉛華	5
混練第二ステージ	加硫剤	1.5
	加硫促進剤(1)	1.5
	加硫促進剤(2)	0.5
加硫条件	加硫温度(℃)	150
	加硫圧力(MPa)	1
	加硫時間(分)	20

20

30

単位:質量部

【0144】

<接着力の測定方法>

上記のようにして得られた被着体（縦50mm×横35mm×厚み2mm）を、縦100mm、横35mm、厚み2mmのキャビティー内に装着して、そこへ、射出成形機「EC75SX」（東芝機械株式会社製）にて、樹脂組成物を230℃で射出成形し、複合成形体のシートを得た。なお、該複合成形体のシートは完全熔融して、2mm厚の1枚のシートとなり、つまり、被着体（加硫EPDM）と樹脂組成物とは、そのシートの側面において接着した状態である（接着面積：35mm×2mm）。

40

得られた複合成形体のシート（縦100mm×横35mm×厚さ2mm）を縦100mm×横10mm×厚さ2mmに切り取り、23℃の温度条件及び200mm/minの引張速度条件下でインストロン万能試験機「インストロン5566」（インストロンジャパン社製）を用いて、樹脂組成物と被着体との間の接着力を測定した。

【0145】

<（17）耐候性>

前記「（15）射出成形性」の記載と同じ操作を行うことによりシート（縦100mm

50

×横 35 mm×厚さ 2 mm)を得た。このシートを、「サンテスト CPS+」(光源：キセノン、照射強度：550 W/m²、株式会社東洋精機製作所製)を用いて、24 時間、光暴露試験を行った。試験前後の変化の触感を調査し、下記の基準に従って耐候性を評価した。

A：変化が無い

B：若干のべたつきがある

C：べたつく

【0146】

【表 8】

表8

	水添ブロック 共重合体(a) 全体のMw	重合体ブロック(A) の含有量 (質量%)	重合体ブロック(A) の合計のMw		実施例			比較例	
					32	33	34	21	22
オレフィン系ゴム ^{*4}									
水添ブロック共重合体(a-1)	370000	4.0	10000	(質量部)	37.9	37.9	37.9	37.9	37.9
水添ブロック共重合体(a-8)	175000	4.0	4600	(質量部)	15		12		
水添ブロック共重合体(a-6)	219000	12.0	16000	(質量部)		15			
水添共重合体(x-1)	360000	0.0	0	(質量部)				15	15
ポリオレフィン系樹脂 ^{*5}									
軟化剤 ^{*6}				(質量部)	28.9	28.9	31.9	28.9	28.9
架橋剤 ^{*7}				(質量部)	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
架橋助剤 ^{*8}				(質量部)	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
滑材 ^{*9}				(質量部)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
				(質量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬度									
				TypeA	71	72	75	75	-
射出成形性									
					A	A	A	A	-
接着力(加硫EPDM)									
				(N/cm)	280	283	330	285	-
耐候性									
					A	A	A	A	-

【0147】

[表 8 中の注釈の説明]

*4：オレフィン系ゴム：エチレン／プロピレン／5－エチリデン－2－ノルボルネン共重合体ゴム「JSR EP37F」（JSR株式会社製、ヨウ素価＝8、ムーニー粘度（ML1＋4，100℃）＝100、エチレン含有量54モル％）

*5：ランダムポリプロピレン「J226T」（MFR [230℃、荷重21.2N]＝

10

20

30

40

50

20 g / 10 分、株式会社プライムポリマー製)

＊6：パラフィン系プロセスオイル「ダイアナプロセスPW-90」（動粘度＝95.5 mm² / s (40℃)、出光興産株式会社製)

＊7：2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン／シリカ（質量比：40 / 60）「パーヘキサ（登録商標）25B-40」（日本油脂株式会社製）

＊8：トリアリルイソシアヌレート／シリカ（質量比：40 / 60）「タイク（登録商標）WH-60」（日本化成株式会社製）

＊9：不飽和脂肪酸モノアミド「ダイヤミッド（登録商標）L-200」（日本化成株式会社製）

【0148】

10

表8の結果より、本発明の水添ブロック共重合体（a-1）又は水添ブロック共重合体（a-8）を用いた樹脂組成物は、低硬度であり、射出成形性も良好であり、加硫EPDMに対する接着性に優れ、さらに耐候性も良好であるため、ウェザーシール用途に有用であることがわかる。

一方、水添ブロック共重合体（a'-6）を用いた樹脂組成物では、硬度が高くなり（比較例21）、水添共重合体（x-1）を用いた樹脂組成物では、水添共重合体（x-1）が半固体状のため均一に予備混合できず、所定配合比の樹脂組成物を得ることができなかった（比較例22）。

【0149】

[実施例35～38、比較例23～25：積層体の製造]

20

下記表9に示す材料を用いて、内層用の材料、中間層用の材料、及び外層用の材料それぞれについて、下記表9に示す配合割合で、水冷式下向インフレーション成形機を用いて、樹脂温度200℃、冷却水温度20℃、ライン速度10m / 分の条件で、厚さ200μmの積層体（フィルム）を成形した。各層の厚みは、内層20μm、中間層130μm、外層50μmとした。得られた各積層体の物性について、下記方法に従って測定した。結果を表9に示す。

さらに、実施例35において亀裂進行様式を観察した際の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図3に示す。

【0150】

表9における各評価及び測定方法は、各実施例及び比較例で製造した厚さ200μmの積層体を用いて、以下の方法に従って行った。

30

【0151】

< (18) 融点 >

示差走査熱量計（DSC）「TGA / DSC1 Star System」（Mettler Therm Toledo社製）を用いて、積層体の各層（外層、中間層及び内層）を削り取って得られるサンプルを30℃から250℃まで昇温速度10℃ / 分で加熱して融解させた後、250℃から30℃まで降温速度10℃ / 分で冷却し、さらに昇温速度10℃ / 分で再度30℃から250℃まで昇温した際に測定されるメイン吸熱ピークのピークトップ温度を各層の融点とした。

【0152】

40

< (19) モルフォロジー >

走査型プローブ顕微鏡「プローブステーションSPI4000 / 環境制御型ユニットE-sweep」（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用いて、層断面のモルフォロジーを観察した。観察試料の作製は、液体窒素を用いてサンプルを凍結した状態で、ガラスナイフを使用してウルトラミクロトームでMD方向（流れ方向）に沿って断面を切り出した。断面の観察に際し、常温、常圧化、スキャンサイズ10×10μm及び2×2μmの範囲で、DFMモードでMD方向の位相像を取得し、スキャンサイズ内の島相（分散相）をものさしで計測し、平均化した。下記評価基準Aを満たす試料をAと評価した。

A：長軸1μm以上の島相又は共連続構造と、長軸300nm以下の島相、との両構造

50

を形成する相分離構造を有するフィルム。

【0153】

<(20) ヤング率>

25mm×75mmのサイズの試験片を作製し、「インストロン3345」（インストロン社製）を用いて、5mm／分の条件下にてヤング率を測定した。値が小さいほど柔軟性に優れる。300MPa以下が目標値である。

【0154】

<(21) ヘーズ>

ヘーズメーター「HR-100」（株式会社村上色彩技術研究所製）を用いてヘーズを測定した。

値が小さいほど透明性に優れている。20%以下が目標値であり、16以下が好ましい。

【0155】

<(22) 破袋強度（常温）>

積層体を15cm×9cmの大きさに切り出し、それを2枚用いて内層同士を重ね合わせ、4辺のうち3辺を、140℃、0.4MPa及び加熱時間1秒間の条件下にてヒートシールを行った後、口が開いている1辺から100ccの水を注入し、次いで該1辺を上記同様の条件下にてヒートシールを行うことにより、内容量100ccの液体包装容器を作製した。

得られた液体包装容器を鉄板上に23℃の環境下で静置した後、上方から1kg（9.8N）の鉄板を3回落下させた。3cm間隔で同様の測定を行い、非破袋の上限高さを常温における破袋強度の指標とした。値が大きいほど、常温における破袋強度が高いことを示す。70cm以上であることが好ましく、80cm以上であることがより好ましい。

また、該破袋強度の試験後、液体包装容器を走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察し、内層のヒートシール部位とヒートシールされていない部位との境目から進行する亀裂を観察し、下記評価基準に従って評価した（図4を参照）。

A：内層－中間層の界面に沿って積層体の面方向と平行に亀裂が進行している（亀裂進行様式A）

B：積層体表面に向かって亀裂が進行している（亀裂進行様式B）

【0156】

<(23) 破袋強度（低温）>

上記（22）破袋強度の評価で作製した液体包装容器を4℃の環境下で鉄板上に静置した後、上方から1kg（9.8N）の鉄板を3回落下させた。3cm間隔で同様の測定を行い、非破袋の上限高さを低温破袋強度の指標とした。値が大きいほど、低温破袋強度が高いことを示す。17cm以上であることが好ましく、20cm以上であることがより好ましく、22cm以上であることがさらに好ましい。

【0157】

10

20

30

【表 9】

表9

			実施例				比較例		
			35	36	37	38	23	24	25
外層	PP1	(質量%)	95	95	95	95	95	95	95
	水添ブロック共重合体(a-1)	(質量%)	5	5	5	5	5	5	5
	融点	(°C)	164	164	164	164	164	164	164
	厚み	(μm)	50	50	50	50	50	50	50
中間層	PP2	(質量%)	70	70	70	75	70	70	70
	水添ブロック共重合体(a-1)	(質量%)	30	15	15	10			
	水添ブロック共重合体(a'-6)	(質量%)					15	15	
	水添共重合体(x-1)	(質量%)							15
	水添ブロック共重合体(y-1)	(質量%)		15		15	15		15
	エチレン-α-オレフィン共重合体*10	(質量%)			15			15	
	融点	(°C)	154	154	154	154	154	154	154
	厚み	(μm)	130	130	130	130	130	130	130
内層	PP3	(質量%)	70	70	70	75	70	70	70
	水添ブロック共重合体(a-1)	(質量%)	15	15	15	10			
	水添ブロック共重合体(a'-6)	(質量%)					15	15	
	水添共重合体(x-1)	(質量%)							15
	水添ブロック共重合体(y-1)	(質量%)	15	15		15	15		15
	エチレン-α-オレフィン共重合体*10	(質量%)			15			15	
	融点	(°C)	130	130	130	130	130	130	130
	厚み	(μm)	20	20	20	20	20	20	20
モルフォロジー(中間層・内層)			A (内層)	A	A	A	A	A	-
積層体の物性									
ヤング率(滅菌前)		(MPa)	160	190	200	260	240	250	-
ヘイズ		(%)	9	11	13	15	13	16	-
破袋強度(常温:23℃)		(cm)	90	>100	>100	90	>100	>100	-
破袋強度(低温:4℃)		(cm)	25	23	23	18	21	21	-
亀裂進行様式			A	A	A	A	A	A	-

【0158】

[表9中の注釈の説明]

*10:「タフマーP-0775」(三井化学株式会社製)、エチレン-プロピレンランダム共重合体、MFR0.6g/10分(230°C、21.6N)、融点43°C、エチレン含有量56モル%

【0159】

表9の結果より、水添ブロック共重合体(a-1)を用いた積層体は、ヤング率及びヘイズが低く、破袋強度が高く、低温破袋性に優れており、亀裂進行様式も望ましいものとなり、成形性も良好となることがわかる。

一方、水添ブロック共重合体(a'-6)と、水添ブロック共重合体(y-1)又はエチレン-α-オレフィン共重合体とを用いた積層体は、ヤング率及びヘイズが共に高くなり、低温破袋性も劣るものとなった(比較例23及び24)。また、水添ブロック共重合体(a-1)を用いずに、水添共重合体(x-1)と水添ブロック共重合体(y-1)とを用いた場合は、水添共重合体(x-1)が半固体状のため均一に予備混合できず、所定の配合比のフィルムを得ることができなかった(比較例25)。

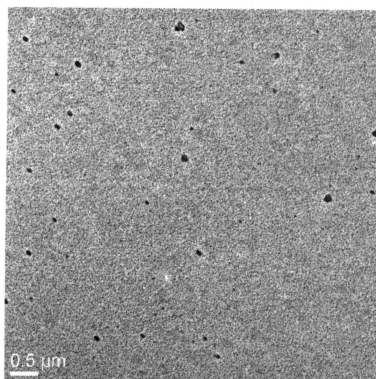
【要約】

成形性が良好で、機械強度も十分であり、柔軟性、耐キック性及び透明性にも優れ、さ

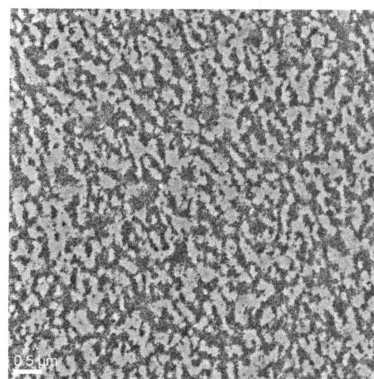
らには粘着性、接着性又は耐候性に優れる樹脂組成物が得られる水添ブロック共重合体、及び該水添ブロック共重合体を含有する樹脂組成物、並びにそれらを用いて得られる、粘着剤、接着剤、成形体、液体包装容器、医療用具、医療用チューブ、ウェザーシール用コーナー部材及びウェザーシールを提供する。該水添ブロック共重合体は、具体的には、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（A）と、イソプレンに由来する構造単位、ブタジエンに由来する構造単位、又はイソプレンとブタジエンの混合物に由来する構造単位を主体とする重合体ブロック（B）とから少なくとも構成されるブロック共重合体が水素添加された水添ブロック共重合体であって、重合体ブロック（A）の含有量が該水添ブロック共重合体の総量に対して1質量%以上5質量%未満であり、重合体ブロック（B）の1，2－結合及び3，4－結合の合計含有量が30～85モル%であり、重合体ブロック（B）の水素添加率が80モル%以上であり、該水添ブロック共重合体の重量平均分子量が150，000～800，000である、水添ブロック共重合体である。

10

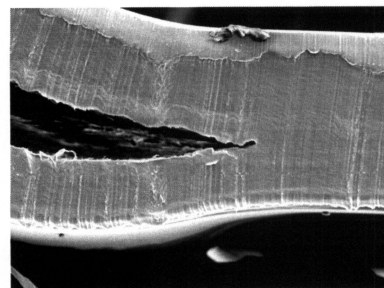
【図1】



【図2】

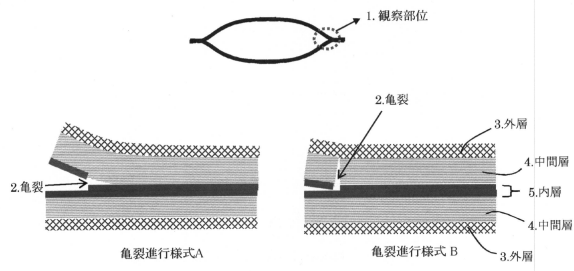


【図3】



亀裂進行様式A

【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 6 5 D	65/40	(2006.01)	B 6 5 D	65/40	D
A 6 1 L	29/04	(2006.01)	A 6 1 L	29/04	1 1 0
A 6 1 L	31/04	(2006.01)	A 6 1 L	29/04	2 0 0
			A 6 1 L	31/04	1 1 0

(72)発明者 増田 未起男
茨城県神栖市東和田36番地 株式会社クラレ内

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 国際公開第2009/133930 (WO, A1)
特開2003-049046 (JP, A)
特開2011-255652 (JP, A)
国際公開第2006/134974 (WO, A1)
特開2004-124070 (JP, A)
特開2004-097600 (JP, A)
特開2002-248671 (JP, A)
国際公開第2014/112411 (WO, A1)
欧州特許出願公開第02644653 (EP, A1)
特開2009-179766 (JP, A)
特開2007-106985 (JP, A)
特表2005-516099 (JP, A)
特表2005-510612 (JP, A)
特開2005-008763 (JP, A)
国際公開第2015/156334 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 F 2 9 7 / 0 2
C 0 8 C 1 9 / 0 2
C 0 8 L 2 3 / 1 0
C 0 8 L 5 3 / 0 2