

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-8763
(P2005-8763A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 15/00
A61L 29/00
A61L 31/00
C08L 23/08
//(C08L 15/00

F 1

C08L 15/00
A61L 29/00
A61L 31/00
C08L 23/08
C08L 15/00

テーマコード(参考)

4 C081
4 J002
C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-174803 (P2003-174803)

(22) 出願日

平成15年6月19日 (2003. 6. 19)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 小玉 和寿

東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェ
イエスアール株式会社内

(72) 発明者 平尾 孝見

東京都中央区築地五丁目6番10号 ジェ
イエスアール株式会社内

F ターム(参考) 4C081 AB35 AC07 AC08 AC09 AC12
BB03 BB07 CA021 CA121 CB051
CC02 DA02 DA03
4J002 AC111 BB053 BB122 BB142 BB152
BP011 FD170 GB01 GC00 GG00
GN00 GQ00

(54) 【発明の名称】熱可塑性エラストマー組成物及び成形品

(57) 【要約】

【課題】柔軟性、透明性、耐熱性および機械的強度に優れるエラストマー組成物およびその製品を提供すること。

【解決手段】(イ) プロピレン系樹脂 1 ~ 50 質量% と (ロ) 水添ジエン系重合体 99 ~ 50 質量% (但し (イ) + (ロ) = 100 質量%) からなる成分 100 質量部に対し、(ハ) エチレンと 1 - プテンからなる共重合体であり、その構成質量比 (エチレン / 1 - プテン) が、90 / 10 ~ 70 / 30 であるエチレン - 1 - プテン共重合体 1 ~ 50 質量部を含有してなる J I S - A 硬度が 95 以下である熱可塑性エラストマー組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(イ) プロピレン系樹脂 1 ~ 50 質量% と (ロ) 水添ジエン系重合体 99 ~ 50 質量% (但し (イ) + (ロ) = 100 質量%) からなる成分 100 質量部に対し、(ハ) エチレンと 1 - ブテンからなる共重合体であり、その構成質量比 (エチレン / 1 - ブテン) が、90 / 10 ~ 70 / 30 であるエチレン - 1 - ブテン共重合体 1 ~ 50 質量部を含有してなる JIS - A 硬度が 95 以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】

(イ) 成分、(ロ) 成分及び(ハ) 成分からなる熱可塑性重合体組成物は、組成物中の(イ) 成分含有量が同量の場合、(イ) 成分と(ロ) 成分からなる熱可塑性重合体組成物及び(イ) 成分と(ハ) 成分からなる熱可塑性重合体組成物のいずれよりも透明性に優れることを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性重合体組成物。

10

【請求項 3】

(イ) 成分と(ロ) 成分の合計 100 質量% に対する(イ) 成分含量が 20 ~ 45 質量% であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】

水添ジエン系重合体中の共役ジエン単量体由来のビニル結合含量が 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる成形品。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる医療用成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、柔軟性、耐熱性、機械的強度、透明性に優れた熱可塑性エラストマー組成物及びそれを用いたチューブ、バッグ、容器等の医療用成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、医療機器の分野において、柔軟で透明な成形物を得る組成物として数々のものが提案され実用化されている。例えば、LDPE、エチレン - アクリレート共重合体、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またはメタクリル酸共重合体の金属塩等は柔軟で透明な成形品として使用されるが、耐熱性が不十分であり、得られた成形品は高温加熱滅菌ができないという欠点を有している。また、軟質塩化ビニルを基材とする組成物を用いた成形品は、柔軟性、透明性に優れ、且つ高温殺菌が可能であり、食品包装材、医療器具等に広く用いられている。しかし、軟質塩化ビニルを基材とする組成物は通常可塑剤を多量に含有しているため、可塑剤が溶出し衛生上の問題を生じる恐れがある。また、軟質塩化ビニルを基材とする組成物は、低温特性が十分ではなく、0 以下の温度において柔軟性が著しく低下してしまう。従って冷凍保存等に供された場合、成形品の衝撃による破損等の問題を生ずる恐れがある。また、使用後の廃棄処理でも問題を生じやすい。一方ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィンの場合、本質的に結晶性ポリマーであるため、透明性や柔軟性に自ずと限界があり、軟質ポリ塩化ビニルに対して見劣りするのは否めず、共重合成分の導入だけでは到達レベルが低く、その用途に制限を受けているのが実状である。そこで、スチレン系エラストマーの水添ブロック共重合体とプロピレン系樹脂との組成物に加工性を助けるための軟化剤またはメルトフロー助剤としてポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - プロピレン共重合体から選ばれた軟化剤を配合してなる組成物が提案されている(例えば、特許文献 1 参照)。また、スチレン系エラストマーの水添ブロック共重合体とプロピレン系樹脂を配合し、さらにポリブテンより成る組成物が提案されている(例えば、特許文献 2 参照)が、これら

30

40

50

はいずれも透明性が必ずしも十分ではなく、その用途が制限されている。

また、スチレン系エラストマーの水添ブロック共重合体とエチレン-メチルメタクリレート共重合体より成る組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照）。エチレン-メチルメタクリレート共重合体は、それ自体耐熱性、柔軟性が良好なため、柔軟で耐熱性の優れた組成物が得られる。しかしながら、エチレン-メチルメタクリレート共重合体を用いた場合、透明性はまだ十分ではなく、更にエチレン-メチルメタクリレート共重合体の臭気のため、食品包装材料、医療器具等の分野においては使用が制限されるばかりでなく、熱水による白化や吸湿の問題も生ずる。

【0003】

【特許文献1】

特開昭54-88950号公報

【特許文献2】

特開平7-53799号公報

【特許文献3】

特開平7-109388号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は柔軟性、透明性、耐熱性および機械的強度に優れるエラストマー組成物およびその製品を提供することを目的とする。

【0005】

【問題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく銳意検討した結果、水添ブロック共重合体に特定量のプロピレン系樹脂を配合し、さらに特定のエチレン-1-ブテン共重合体を配合することにより、耐熱性及び機械的強度を有し、かつより柔軟性と透明性に優れた熱可塑性エラストマー組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、下記の熱可塑性エラストマー組成物とそれを用いた成形品が提供される。

[1] (イ)プロピレン系樹脂1～50質量%と(ロ)水添ジエン系重合体99～50質量%（但し(イ)+(ロ)=100質量%）からなる成分100質量部に対し、(ハ)エチレンと1-ブテンからなる共重合体であり、その構成質量比(エチレン/1-ブテン)が、90/10～70/30であるエチレン-1-ブテン共重合体1～50質量部を含有してなるJIS-A硬度が95以下であることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

[2] (イ)成分、(ロ)成分及び(ハ)成分からなる熱可塑性重合体組成物は、組成物中の(イ)成分含有量が同量の場合、(イ)成分と(ロ)成分からなる熱可塑性重合体組成物及び(イ)成分と(ハ)成分からなる熱可塑性重合体組成物のいずれよりも透明性に優れることを特徴とする上記[1]に記載の熱可塑性重合体組成物。

[3] (イ)成分と(ロ)成分の合計100質量%に対する(イ)成分含量が20～45質量%であることを特徴とする上記[1]または[2]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[4] 水添ジエン系重合体中の共役ジエン単量体由来のビニル結合含量が50%以上であることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる成形品。

[6] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる医療用成形品。

【0007】

【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

以下、本発明の熱可塑性エラストマー組成物およびその成形品の実施形態を具体的に説明する。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、JIS-A硬度が95以下であり、(イ)プロピレン系樹脂1~50質量%と(ロ)水添ジエン系重合体99~50質量%(但し(イ)+(ロ)=100質量%)からなる成分100質量部に対し、(ハ)エチレンと1-ブテンからなる共重合体であり、その構成質量比(エチレン/1-ブテン)が、90/10~70/30であるエチレン-1-ブテン共重合体1~50質量部を含有することを特徴とする。

以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

【0008】

10

(イ)プロピレン系樹脂

本発明に用いられるプロピレン系樹脂(以下「(イ)成分」ともいう)は、結晶性ポリプロピレンであり、プロピレンの単独重合体あるいはエチレン、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、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの-オレフィンを20モル%以下、好ましくは0.1~1.5モル%、より好ましくは0.5~1.0モル%含んだ共重合体である。プロピレン系樹脂の密度は0.885~0.915g/cm³、好ましくは0.890~0.910g/cm³であり、融点は100以上、好ましくは120~170、メルトフローレート(230、21.2N荷重)は0.1~200g/10分、好ましくは0.5~80g/10分である。

20

【0009】

20

(ロ)水添ジエン系重合体

本発明に用いられる水添ジエン系重合体(以下「(ロ)成分」ともいう)としては、例えば、共役ジエン単量体の単独重合体、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とのランダム共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体の共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックとビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体及びビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとビニル芳香族単量体及び共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル結合が30質量%以下のポリブタジエンブロックとビニル結合が30質量%を超える共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体等のジエン系重合体(以下、「水添前重合体」ということがある)の水素添加物等を挙げることができる。

30

【0010】

40

上記の水添ジエン系重合体の中でも、ビニル芳香族単量体を主体とする重合体ブロック(A)と共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロック(B)を含有している共役ジエン系重合体の水素添加物、特に、下記に示すブロック構造の水素添加物が好ましい。

重合体ブロック(A)は、ビニル芳香族単量体の単独重合体またはビニル芳香族単量体単位を80質量%、好ましくは90質量%を超えて含有するビニル芳香族単量体単位と、共重合可能なその他の単量体、好ましくは共役ジエン単量体との共重合体の構造を有し、また、重合体ブロック(B)は、共役ジエン単量体の単独重合体またはビニル芳香族単量体等の他の単量体を20質量%以下で共重合した構造を有し、かつ、ブロック構造が(A-B)_n-A型(_nは1~10の整数)または(A-B)_m型(_mは2~10の整数)のブロック共重合体であるが、端部のAブロックに比較的短いBブロックを有していてもよい。また、[(A-B)_n]_m-Y型(Yはカップリング剤残基、_mはカップリング剤残基の価数で2~4の整数、_nは1~10の整数、好ましくは1または2である。)の構造を有するものも含まれる。このブロック共重合体は、A₁-B-A₂型またはA₁-B₁-

50

A_2 - B_2 型であってもよい。なお、ブロック B_1 と B_2 の各々の質量平均分子量は同一であってもよく、また、 B_2 の質量平均分子量がより小さくてもよい。

【0011】

ここで水添ジエン系重合体に用いられるビニル芳香族单量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、 N,N -ジメチル- p -アミノエチルスチレン、 $2,4$ -ジメチルスチレン、 N,N -ジエチル- p -アミノエチルスチレン、 $2,4$ -ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられ、その中でもスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0012】

また、水添ジエン系重合体に用いられる共役ジエン单量体としては、 $1,3$ -ブタジエン¹⁰、イソブレン、 $2,3$ -ジメチル- $1,3$ -ブタジエン、 $1,3$ -ペンタジエン、 2 -メチル- $1,3$ -ペンタジエン、 $1,3$ -ヘキサジエン、 $4,5$ -ジメチル- $1,3$ -オクタジエン、クロロブレン等の1種または2種以上が挙げられ、その中でも $1,3$ -ブタジエン、イソブレンが好ましい。

重合体ブロック(A)において、ビニル芳香族单量体と共に重合可能な他の单量体は、主として上記の共役ジエン单量体であり、その中でも $1,3$ -ブタジエン、イソブレンが好ましい。又、重合体ブロック(B)において、共役ジエン单量体と共に重合する他の单量体としてはスチレンが好ましい。

【0013】

水添前重合体を構成する共役ジエン单量体とビニル芳香族单量体との組成割合(共役ジエン化合物/ビニル芳香族化合物)は、質量比で、 $95/5 \sim 40/60$ が好ましく、さらに好ましくは $93/7 \sim 50/50$ 、最も好ましくは $92/8 \sim 60/40$ である。²⁰

また、水添前重合体の共役ジエン部分のビニル結合含量(水添前重合体の共役ジエン部分の $1,2$ -及び $3,4$ -ビニル結合の割合)としては特に制限はないが、透明性、柔軟性の面から $50 \sim 85\%$ 、特に $60 \sim 85\%$ であることがあることが好ましい。

50% 未満では透明性が不十分なことがある。 85% を超えると得られる成形品のべたつきが発生することがある。

【0014】

前記水添前重合体は、カップリング剤の使用により重合体分子鎖がカップリング剤残基を介して延長または分岐された重合体であってもよい。この際用いられるカップリング剤としては、例えばアジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、メチルジクロロシラン、四塩化ケイ素、ブチルトリクロロケイ素、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、ジメチルクロロケイ素、テトラクロロゲルマニウム、 $1,2$ -ジブロモエタン、 $1,4$ -クロロメチルベンゼン、ビス(トリクロロシリル)エタン、エポキシ化アマニ油、トリレンジイソシアネート、 $1,2,4$ -ベンゼントリイソシアネートなどが挙げられる。³⁰

【0015】

なお本発明の(口)成分としては、2種またはそれ以上の水添前重合体のブレンド物を水添したものも好適に用いられる。さらに、2種またはそれ以上の水添ジエン系重合体同士のブレンド物も、本発明の(口)成分として好適である。本発明に用いられる水添ジエン系重合体において、共役ジエン单量体由来の二重結合が水添により 80% 以上、好ましくは 90% 、より好ましくは 95% 以上が飽和されている。水添が 80% 未満では、得られる成形品の透明性が不十分なものとなり好ましくない。⁴⁰

さらに、本発明に用いられる水添ジエン系重合体は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が好ましくは5万~70万、より好ましくは5万~60万であり、5万未満では得られる成形品の耐衝撃性が劣り、一方70万を越えると加工性が不十分なものとなる。なお、本発明に用いられる水添ジエン系共重合体は、例えば特開平3-72512号公報に開示されている方法によって得ることができる。

【0016】

なお、上記水添ジエン系重合体は、アミノ基、アルコキシリル基、ヒドロキシル基、酸無水物基、エポキシ基等の官能基を該水添ジエン系重合体に導入して、変性水添ジエン系⁵⁰

重合体として用いることも可能である。かかる変性水添ジエン系重合体として、例えば下記の共重合体が挙げられる。

(a) 共役ジエン単量体又はビニル芳香族単量体と共にジエン単量体を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた重合体の活性点に、エポキシ化合物又はケトン化合物を反応させた重合体とし、その後、該重合体を水素添加した重合体。

(b) 共役ジエン単量体又はビニル芳香族単量体と共にジエン単量体を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、該重合体を水素添加した重合体に(メタ)アクリロイル基含有化合物、エポキシ基含有化合物または無水マレイン酸から選ばれる少なくとも1種を溶液中又は押し出し機等の混練り機中で反応して得られる重合体。さらには、

(c) 共役ジエン単量体又はビニル芳香族単量体と共にジエン単量体を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、カップリング剤として、エポキシ化1,2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン-1,2,4-トリイソシアート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、ピロメリット酸ジアンヒドリドなどを用いることにより、分子鎖の中央に-OH基、-NH-CO基、-NH基などの官能基を導入した重合体。 10

【0017】

(ハ) エチレン-1-ブテン共重合体

本発明に用いられるエチレン-1-ブテン共重合体(以下「(ハ)成分」ともいう)は、その構成質量比(エチレン/1-ブテン)が90/10~70/30である直鎖状あるいは分岐状の共重合体である。エチレン/1-ブテンの質量比が90/10を超えると柔軟性、透明性に劣り、一方、70/30未満では柔軟性は改善されるものの透明性に劣る。好みしくは85/15~75/25、最も好みしくは82/18~78/22である。 20

【0018】

また、(ハ)成分には、必要に応じて非共役ジエンが10モル%以下共重合されても良い。(ハ)成分に用いられることがある非共役ジエンとしては、ジシクロペントジエン、トリシクロペントジエン、5-メチル-2,5-ノルボナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1,5,9-シクロドデカトリエン、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、3,6-ジメチル-1,7-オクタジエンなどが挙げられ、好みしくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペントジエンである。これらは、1種単独あるいは2種以上併用して使用することができる。上記エチレン-1-ブテン共重合体は、単独でも(ハ)成分として好適に用いられるが、2種またはそれ以上の重合体のブレンド物であってもよい。このブレンド物としては、例えば2種のブレンド物の場合、直鎖状重合体同士のブレンド物、分岐状重合体同士のブレンド物、さらに直鎖状重合体と分岐状重合体とのブレンド物のいずれの組み合わせも、(ハ)成分として好適である。

これらの共重合体はバナジウム等の遷移金属触媒、メタロセン系触媒で得られる物が好適に使用される。 40

【0019】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、JIS-A硬度が95以下、好みしくは90以下であり、(イ)成分は1~50質量%、好みしくは5~45質量%、より好みしくは10~45質量%、最も好みしくは20~45質量%、(ロ)成分は99~50質量%、好みしくは95~55質量%、より好みしくは90~55質量%、最も好みしくは80~55質量% (但し(イ)+(ロ)=100質量%) からなる成分100質量部に対し、(ハ)成分は1~50質量部、好みしくは5~45質量部、より好みしくは10~40質量部である。(イ)成分が1質量%未満および/または(ロ)成分が99質量%を越える場合、機械的強度が低下し、また成形性も劣る。また(ロ)成分が50質量%未満および/ま 50

たは(イ)成分が50質量%を越える場合、透明性が劣る。(ハ)成分が、(イ)成分と(ロ)成分の合計量100質量部に対し1質量部未満では透明性が低下し、50質量部を越える場合、柔軟性および成形性が劣る。

【0020】

尚、(イ)成分、(ロ)成分及び(ハ)成分からなる熱可塑性重合体組成物は、(イ)成分と(ロ)成分からなる熱可塑性重合体組成物及び(イ)成分と(ハ)成分からなる熱可塑性重合体組成物と組成物中の(イ)成分の含有量が同量の場合、いずれよりも透明性に優れる場合が好ましい。

即ち、(イ)成分がa質量%、(ロ)成分がb質量%、及び(ハ)成分がc質量%（ただし、 $a + b + c = 100$ ）からなる熱可塑性重合体組成物の透明性が、(イ)成分がa質量%および(ロ)成分が(b+c)質量%からなる熱可塑性重合体組成物の透明性より優れ、かつ、(イ)成分がa質量%および(ハ)成分が(b+c)質量%からなる熱可塑性重合体組成物の透明性より優れている場合が好ましい。

【0021】

本発明の(イ)成分、(ロ)成分及び(ハ)成分の組成物は、一般的に行われている方法で混合することにより得ることができる。例えば、(ロ)成分と(ハ)成分を所定量の組成比になるように、ニーダーブレンダー、バンパリーミキサー、熱ロール、あるいは押し出し機を用いて溶融・混合するか、または(ロ)成分および(ハ)成分をそれぞれ有機溶剤で溶解させた状態の溶液を混合し、しかる後、溶剤を除去して混合物を取り出す法、あるいは(ロ)成分または(ハ)成分を製造する際に、相手方の共重合体溶液を存在させて共重合体を製造する方法などが挙げられる。このようにして、(ロ)成分と(ハ)成分をあらかじめ混合したのち、これを(イ)成分に配合するほか、最終的に本発明の組成物の組成となるように、(イ)成分に(ロ)成分及び(ハ)成分を配合して、前記各種の混合手段により混合する方法が挙げられる。このように、本発明の組成物の混合方法は特に限定されるものではなく、最終的に本発明の組成になるように各成分を配合することが重要である。

【0022】

尚、(イ)成分、(ロ)成分及び(ハ)成分からなる熱可塑性エラストマー組成物のハロゲン含有量は100ppm以下、更には50ppm以下であることが望ましい。ハロゲン含有量が100ppmを超えると環境面や、耐候(光)変色性の点で問題となることがある。

【0023】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、通常の熱可塑性材料に用いられる添加剤を必要に応じて添加することができる。例えば、フタル酸エステルなどの可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、抗菌剤、難燃剤等を添加することができる。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて滑剤を含有していてもよい。滑剤として公知の滑剤が広く用いられるが、好ましくは、ステアリン酸、エルカ酸、12-ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ベヘン酸などの高級脂肪酸のアミド、イミド、ブチルアルコールなどとのエステル、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、リチウムなどの金属塩、ホスフェートエステル、ポリエチレングリコール、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、シリコンオイル、シリコングム、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノオレート等の高級脂肪酸グリセリン塩などが例示される。これらのうちも、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘン酸アミド等の高級脂肪酸アミドやシリコンオイル、グリセリンモノステアレートが好ましく用いられる。

これらの添加量は(イ)、(ロ)、(ハ)成分の合計100質量部に対して2質量部以下、好ましくは0.1~0.8質量部である。2質量部を超えると得られる成形品はべたつくことがある。尚、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、好ましくは顔料、染料等の着色剤は含有しない。

【0024】

10

20

30

40

50

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の特性を損ねない範囲であれば前記（イ）～（ハ）成分以外の熱可塑性材料およびゴム状重合体、例えばポリブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのポリメチルペンテン類、水添テルペン樹脂、石油樹脂、ポリイソブチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチルなどのポリアクリル酸アルキルエステル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチルなどのポリメタクリル酸アルキルエステル、ポリブタジエン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重合体および/またはその水添物、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アクリルゴム、エチレン系アイオノマーなどを配合することもでき、また本発明の特性を損ねない範囲であれば、熱硬化性重合体、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂などを配合することも可能である。10

【0025】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、従来公知の方法、例えば、押出成形、多層押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形等によって、実用上有用な成形品に加工することができる。

【0026】

本発明の熱可塑性エラストマー組成物を直接あるいは多層構成の一部として成形して得られる成形品としては、例えばシャツやストッキングなどの各種衣類の包装、布団や枕などの寝具等の包装、各種食品の包装、日用雑貨包装、工業資材包装、各種ゴム製品・樹脂製品・皮革製品などのラミネート、紙おむつなどに用いられる伸縮テープ、ダイシングフィルムなどの工業用品、建材や鋼板の保護に用いられるプロテクトフィルム、粘着フィルム基材、食肉鮮魚用トレー、青果物パック、食品ラップフィルム、冷菓食品容器などのシート用途、テレビ、ステレオ、掃除機などの家電用品用途、バンパー部品、ボディーパネル、サイドシールなどの自動車内外装部品用途、道路舗装材、防水・遮水シート、土木パッキン、その他日用品、レジャー用品、玩具、工業用品、ファーニチャー用品、筆記用具、透明ポケット、ホルダー、ファイル背表紙入などの文具用フィルム・シートが挙げられる。さらに適当な組成、成形法、形状により各種医療用成形品として、例えば、バレル、プランジャー、ガスケットなどのシリンジ部品、チューブ、カテーテル類、連結管、点滴筒などの輸血、輸液セットの部品、血液バッグ、輸液バッグ、血小板保存バッグ、採尿バッグなどのバッグ類、ダイアライザーキャップやC A P D用器具などの人口臓器用器具、真空採血管のふん栓などの各種医療用具に好適である。2030

【0027】

【実施例】

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、実施例中において部および%は、特に断らない限り質量基準である。

【0028】

実施例および比較例に用いる水添ジエン系重合体は以下の方法により製造した。40

水添ジエン系共重合体の製造例

内容積50リットルのオートクレーブに、脱気・脱水したシクロヘキサン25kg、テトラヒドロフラン750g及びスチレン200gを仕込んだ後、n-ブチルリチウム2.5gを加え、50℃からの断熱重合を20分行った。反応液を5℃とした後、1,3-ブタジエン4450g及びスチレン250gを加え断熱重合を行った。転化率がほぼ100%になった後、さらにスチレン100gを加え重合を行った。

重合が完結したのち、水素ガスを0.4MPa-Gの圧力で供給し、20分間攪拌し、リビングアニオンとして生きているポリマー末端リチウムと反応させ、水素化リチウムとした。反応溶液を90℃にした後、水添触媒としてチタノセンダイクロライドを加え、水添

10

20

30

40

50

反応を行った。

得られた水添ブロック共重合体 (S-1) の水添率は 98.5 %、重量平均分子量は 30 万、結合スチレン含量は 10 質量%、ビニル結合含量は 82 %、MFR は 3.5 g / 10 分、であった。

【0029】

以下、同様の方法により、表 1 の各水添ジエン系重合体となるように、モノマー量、テトラヒドロフラン添加量、触媒量、重合温度、重合時間などを变量することにより作製した。これらの結果を表 1 に示す。

尚、重合体の特性は以下の方法で測定した。

【0030】

ビニル結合含量：赤外分析法を用い、ハンプトン法により算出した。

水添率：四塩化エチレンを溶媒に用い、100 MHz、¹H-NMR スペクトルから算出した。

重量平均分子量：トリクロルベンゼンを溶媒に用い、135 °C におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いてポリスチレン換算で求めた。

結合スチレン含有量：四塩化炭素溶液を用い、270 MHz、¹H-NMR スペクトルから算出した。

Melt Flow Rate (MFR)：JIS K 7210 に準拠して、230 °C、21.2 N 荷重で測定した。

【0031】

実施例および比較例に用いる各種の成分は、以下の通りである。

(イ) ポリブロピレン

PP-1；密度 0.90 g / cm³、MFR 1.8 g / 10 分、(チッソ社製、商品名：XF1800)

PP-2；密度 0.90 g / cm³、MFR 2.5 g / 10 分、(日本ポリケム社製、商品名：MG03B)

(ロ) 水添ジエン系重合体

表 1 に示す水添ジエン系共重合体 (S-1 ~ S-3)

【0032】

【表 1】

重合体名称	S-1	S-2	S-3
水添前重合体の構造	A-B-A	A-B-A	A-B-A
重合体中のスチレン含有量(質量%)	11	14	14
重合体中のブタジエン含有量(質量%)	89	86	85
A 部中のスチレン含有量(質量%)	6	14	14
ビニル結合含量(%)	82	79	65
水添率(%)	98.5	99	99
MFR(g/10分)	3.5	30	3.5
重量平均分子量(万)	30	11	13

【0033】

(ハ) エチレン-1-ブテン共重合体

EB-1；1-ブテン含量 20 質量%、MFR 4.8 g / 10 分、(JSR 社製、商品名：EBM2041)

EB-2；1-ブテン含量 20 質量%、MFR 2.0 g / 10 分、(JSR 社製、商品名：EBM2021)

(ニ) その他のエチレン- - オレフィン系重合体

10

20

30

40

50

E B - 3 ; 1 - ブテン含量 3 2 質量%、M F R 5 . 5 g / 1 0 分、(J S R 社製、商品名 : E B M 3 0 4 1)

E P - 1 ; プロピレン含量 2 6 質量%、M F R 3 . 0 g / 1 0 分、(J S R 社製、商品名 : E P 0 2 P)

E P - 2 ; プロピレン含量 5 0 質量%、M F R 2 . 8 g / 1 0 分、(J S R 社製、商品名 : E P 9 2 1)

E V A ; ビニルアセテート含量 2 8 質量%のエチレン - 酢酸ビニル共重合体(東ソー社製、商品名 : ウルトラセン 7 1 0)

【 0 0 3 4 】

実施例 1

10

(イ) プロピレン系樹脂として(P P - 1)を 3 5 部、(ロ)水添ジエン系重合体として(S - 1)を 6 5 部、および、(ハ)エチレン - 1 - ブテン共重合体として(E B - 1)を 1 6 部とを 2 0 0 に設定したシリンダー径 4 0 m m 、L / D = 2 8 の単軸押出機(田辺プラスチック社製)を用いて、7 0 r p m で溶融混練りした後、ペレット化し混合物を得た。

次に成形温度 2 1 0 、金型温度 4 0 で射出成形し、物性評価用の厚み 2 m m の成形品を作製した。物性評価の結果を表 2 に示す。尚、物性評価は以下の方法で評価した。

【 0 0 3 5 】

透明性 : J I S - K 6 7 8 2 に準拠して全ヘイズを測定し、透明性の指標とした。

柔軟性 : J I S - K 6 3 0 1 に準拠して硬度(H s)を測定し、柔軟性の指標とした。

20

強度 : J I S - K 6 3 0 1 記載の 1 号ダンベルを使用してシートから T D 方向に打ち抜き 5 0 0 m m / m i n で測定した。

耐熱性 : 厚さ 6 m m になるようにシートを重ね、先端直径 5 m m の針を使用して 1 0 0 g の荷重をかけた際に 1 m m の変形を生じる温度を測定した。

：変形温度 1 3 5 以上

：変形温度 1 2 5 ~ 1 3 5 未満

：変形温度 1 1 5 ~ 1 2 5 未満

× : 变形温度 1 1 5 未満

【 0 0 3 6 】

実施例 2 ~ 6

30

表 2 に示す配合を用い実施例 1 と同様にして成形品を作製し、物性評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 2 】

	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
[組成物配合(部)]										
(イ)成分 P P-1	35	35	42			78	35	35	35	42
P P-2			13	8	35					42
(ロ)成分 S-1	65	65	58	87	46	22	81	65	65	58
S-2					65					58
S-3					46					
(ハ)成分 E B-1	16	39	25	14	20	11	81			
E B-2		16						16	16	39
(二)成分 E B-3										
E P-1										
E P-2										
E V A										
[物性評価]										
透明性(%)	6.8	7	7	9.3	9	10	30	10.1	19.5	16
耐熱性	◎	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
柔軟性HS	84	84	86	65	58	60	99	80	95	83
強度(MPa)	19.5	19.7	17.6	9.1	9	17	23	23.3	18	18.3

【 0 0 3 8 】

比較例 1 ~ 10

表2に示す配合を用い実施例1と同様にして成形品を作製し、物性評価を行った。結果を表2に示す。

【 0 0 3 9 】

実施例 1 ~ 6 の結果から明らかなように、本発明の成形品は、柔軟性、透明性、耐熱性及び機械的強度に優れることが分かる。これに対して比較例 1 は(イ)成分が本発明の範囲を超えるため柔軟性が劣り、比較例 2 の(イ)、(ロ)成分、比較例 3 の(イ)、(ハ)成分だけの組成物では透明性が劣り、比較例 4 ~ 比較例 6 は実施例 1 および実施例 2 と対比した場合、(ハ)成分を含有しないため透明性が劣り、同様なことが実施例 3 と比較例 7 ~ 比較例 9 が劣ることが分かる。

【 0 0 4 0 】**【発明の効果】**

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、透明性、耐熱性及び機械的強度に優れたエラストマー組成物であるため、チューブ、バッグ、容器等の医療用成形品に好適に用いられる。 10

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 L 23:10)

F I

C 0 8 L 23:10

テーマコード(参考)