

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/104068 A1

(43) 国際公開日

2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

(51) 国際特許分類:

C08L 53/02 (2006.01) C08L 23/10 (2006.01)
A61L 29/00 (2006.01) F16L 11/04 (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053874

(22) 国際出願日: 2010 年 3 月 9 日(09.03.2010)

(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 2009-055350 2009 年 3 月 9 日(09.03.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上原 陽介 (UEHARA, Yosuke) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 森口 信弘 (MORIGUCHI, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 桑原 重直 (KUWAHARA, Shigenao) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

大沼 英崇 (OONUMA, Hidetaka) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 プリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

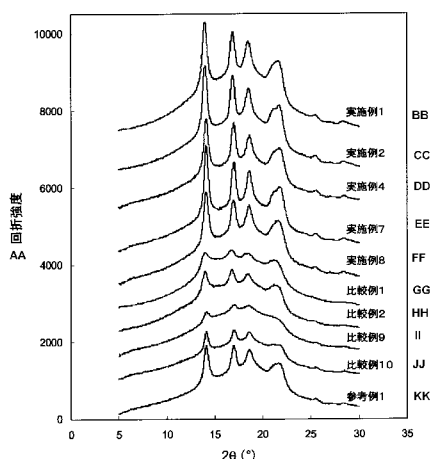
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: TUBE AND MEDICAL DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: チューブ及びそれを用いた医療用具

[図1]



AA DIFFRACTION INTENSITY
BB EXAMPLE 1
CC EXAMPLE 2
DD EXAMPLE 4
EE EXAMPLE 7
FF EXAMPLE 8
GG COMPARATIVE EXAMPLE 1
HH COMPARATIVE EXAMPLE 2
II COMPARATIVE EXAMPLE 9
JJ COMPARATIVE EXAMPLE 10
KK REFERENCE EXAMPLE 1

(57) Abstract: Disclosed is a tube which has good transparency, flexibility and solvent adhesion, while exhibiting excellent clamp resistance, anti-conglutination properties and kink resistance at the same time. Also disclosed is a medical device using the tube. Specifically disclosed is a tube which is obtained by forming a resin composition that contains a styrene thermoplastic elastomer (a) and a polypropylene resin (b), but does not contain a softening agent. The elastomer (a) is a hydrogenated block copolymer which is configured of a polymer block (A) that is composed of an aromatic vinyl compound and a polymer block (B) that is composed of isoprene and/or 1,3-butadiene. The polymer block (A) content before hydrogenation is 5-40% by mass, and the hydrogenation ratio of the polymer block (B) is not less than 70%. The content of 1,2-bonds and 3,4-bonds in the polymer block (B) is 30-85% by mole, and the mass ratio of the styrene thermoplastic elastomer (a) to the polypropylene resin (b), namely (a)/(b) is within the range from 90/10 to 40/60. The ratio of the diffraction peak intensity at a scattering angle of 14° [I(14)] to the diffraction peak intensity at a scattering angle of 15° [I(15)], namely I(14)/I(15) in the X-ray diffraction pattern is not less than 1.4. Also specifically disclosed is a medical device using the tube.

(57) 要約: 良好な透明性、柔軟性、溶剤接着性を有し、かつ優れた耐鉗子性、膠着防止性、耐キンク性を兼ね備えたチューブ、及びそのチューブを用いた医療用具を提供する。

[続葉有]

WO 2010/104068 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、スチレン系熱可塑性エラストマー (a) 及びポリプロピレン系樹脂 (b) を含み、かつ軟化剤を含まない樹脂組成物を成形してなるチューブであって、エラストマー (a) が、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック (A) とイソプレン及び／又は 1, 3-ブタジエンからなる重合体ブロック (B) とから構成されるブロック共重合体が水添されたものであって、重合体ブロック (A) の含有量が、水素添加前における 5～40 質量%、重合体ブロック (B) の水素添加率が 70% 以上であり、かつ重合体ブロック (B) の 1, 2-結合と 3, 4-結合の含有量が 30～85 モル% であり、ポリプロピレン系樹脂 (b) に対するスチレン系熱可塑性エラストマー (a) の質量比 $[(a)/(b)]$ が $90/10 \sim 40/60$ であり、X 線回折における散乱角 15° の回折ピーク強度 $[I(15)]$ に対する、散乱角 14° の回折ピーク強度 $[I(14)]$ の比 $[I(14)/I(15)]$ が 1.4 以上であるチューブ、及びそのチューブを用いてなる医療用具である。

明 細 書

発明の名称：チューブ及びそれを用いた医療用具

技術分野

[0001] 本発明は、良好な透明性、柔軟性、溶剤接着性を有し、かつ優れた耐鉗子性、膠着防止性、耐キンク性を兼ね備えたチューブ、及びそのチューブを用いた医療用具に関する。

背景技術

[0002] 従来、カテーテル、輸液バッグ、血液バッグ等に用いられる医療用チューブは、柔軟性、透明性、耐キンク性、耐鉗子性等のチューブ特性に優れる軟質塩化ビニルを用いて製造されることが多い。しかしながら、軟質塩化ビニルについては、低分子量の可塑剤を溶出するという安全面の問題、廃棄・焼却の際に有毒ガスが発生するという環境面の問題が指摘されている。

そこで、出願人は、上記問題を回避するため、柔軟性を有し、医療用に適した樹脂組成物として、ポリプロピレン系樹脂に、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックと共役ジエン系重合体ブロックを有するブロック共重合体の水素添加物エラストマーを配合した樹脂組成物（特許文献 1 参照）を提案した。

この熱可塑性エラストマーから作られたチューブは、透明性、柔軟性を有するが、耐キンク性や耐鉗子性、膠着防止性に改善すべき点があった。

[0003] 耐キンク性を改良するため、ポリオレフィン系樹脂に対して、特定の水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーや軟化剤等を配合したチューブ（特許文献 2 及び 3 参照）が知られている。膠着防止性に関しては、ポリスチレンとエチレン-プロピレンコポリマーとのブロックコポリマー、ポリスチレンとエチレン-ブチレンコポリマーとのブロックコポリマー、及びポリオレフィンからなる軟質重合体組成物（特許文献 4 参照）が知られている。

また、チューブとして要求される複数の特性を兼ね備えるため、表面と内部の樹脂組成が異なる多層チューブ（特許文献 5 及び 6 参照）が知られてい

る。

更に、（a）ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロックと共役ジエンからなる重合体ブロックを水素添加してなる水添ブロック共重合体、（b）オレフィン系共重合体、及び（c）炭化水素系ゴム用軟化剤が配合された樹脂組成物から構成される医療用チューブ（特許文献7参照）が知られている。

[0004] 特許文献1：特開平10-67894号

特許文献2：特開2002-248671号

特許文献3：特開2003-287163号

特許文献4：特開平4-159344号

特許文献5：特開2001-1432号

特許文献6：特開2004-194803号

特許文献7：国際公開2006/134974号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1～7に記載の組成物やチューブでは、軟質塩化ビニルに近い柔軟性を有するチューブが得られるものの、チューブ特性として重要な耐鉗子性、膠着防止性と耐キンク性を兼ね備えたチューブを得ることが困難であった。例えば、特許文献2の気管内チューブでは、変形・潰れ等の十分な改良が得られず、耐鉗子性と耐キンク性を兼ね備えたチューブは得られない。また、耐キンク性改良のために、特許文献3及び7のように軟化剤を配合すると、耐鉗子性やチューブ同士の膠着に問題が生じた。

特許文献4の組成物では膠着防止性は改善されるものの、耐キンク性が十分でなく、透明性も不十分であった。特許文献5及び6の多層チューブは共押出法によって成形されるため、製造工程が複雑であり、製造コストも高くなり、しかも各層の厚みを均一に制御することも容易ではない。また、多層チューブとすることで耐鉗子性、膠着防止性を改良した場合、チューブの表面層と接続部材との溶剤接着性が低下し、十分な接着強度が得られないという問題が発生することがあった。

かかる事情から、特に医療用途においては、優れた耐鉗子性、膠着防止性と耐キック性を兼ね備えたチューブが要望されていた。

[0006] 本発明の目的は、チューブとしての良好な透明性、柔軟性、溶剤接着性を有し、かつ優れた耐鉗子性、膠着防止性、耐キック性を兼ね備えたチューブ、及びそのチューブを用いた医療用具を提供することである。

なお、本明細書において、「耐キック性」とは、チューブを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をいい、「耐鉗子性」とは、医療用鉗子で挟みつけた場合にチューブの内面同士が膠着せず鉗子を外すとすぐに復元するという性質をいい、「溶剤接着性」とは、コネクター類と溶剤で接続した際に十分な接着強度が得られる性質をいう。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の(1)及び(2)を提供するものである。

(1) スチレン系熱可塑性エラストマー(a)及びポリプロピレン系樹脂(b)を含み、軟化剤を含まない樹脂組成物を成形してなるチューブであって、

スチレン系熱可塑性エラストマー(a)が、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(A)とイソプレン及び／又は1,3-ブタジエンからなる重合体ブロック(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、水素添加前におけるスチレン系熱可塑性エラストマー(a)の総量に対して5～40質量%、重合体ブロック(B)の水素添加率が70%以上であり、かつ重合体ブロック(B)の1,2-結合と3,4-結合の含有量が30～85モル%であり、

ポリプロピレン系樹脂(b)に対するスチレン系熱可塑性エラストマー(a)の質量比[(a)/(b)]が90/10～40/60であり、

広角X線回折における、散乱角(2θ)15°の回折ピーク強度[I(15)]に対する、散乱角(2θ)14°の回折ピーク強度[I(14)]の比[I(14)/I(15)]が1.4以上であるチューブ。

(2) 前記(1)のチューブを用いてなる医療用具。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、良好な透明性、柔軟性、溶剤接着性を有し、かつ優れた耐鉗子性、膠着防止性、耐キंक性を兼ね備えたチューブ、及びそのチューブを用いた医療用具を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図1は、実施例、比較例及び参考例で得られたチューブの広角×線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明のチューブは、スチレン系熱可塑性エラストマー(a)及びポリプロピレン系樹脂(b)を含む樹脂組成物を成形してなるものである。

<スチレン系熱可塑性エラストマー(a)>

スチレン系熱可塑性エラストマー(a)は、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック(A)とイソプレン及び／又は1,3-ブタジエンからなる重合体ブロック(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、水素添加前におけるスチレン系熱可塑性エラストマー(a)の総量に対して5～40質量%、重合体ブロック(B)の水素添加率が70%以上であり、かつ重合体ブロック(B)の1,2-結合と3,4-結合の含有量が30～85モル%であることを特徴とする。

耐鉗子性、膠着防止性、耐キंक性を兼ね備えるチューブとなる樹脂組成物を得るためには、スチレン系熱可塑性エラストマー(a)の構造を上記のように制御することが重要である。以下、スチレン系熱可塑性エラストマー(a)を構成する重合体ブロック(A)、重合体ブロック(B)、及びスチレン系熱可塑性エラストマー(a)の具体例等について説明する。

[0011] [重合体ブロック(A)]

スチレン系熱可塑性エラストマー(a)の重合体ブロック(A)は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位から主として構成されている。ここで、

「主として」とは、重合体ブロック（A）の質量に基づいて、芳香族ビニル化合物単位が、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは100質量%であることを意味する。

該重合体ブロック（A）を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -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、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-（フェニルブチル）スチレン、 t -ブチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレン等が挙げられる。

該重合体ブロック（A）は、前記した芳香族ビニル化合物の1種に由来する構造単位のみを含んでいてもよいし、2種以上に由来する構造単位を含んでいてもよい。その中でも、重合体ブロック（A）は、スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレンに由来する構造単位から主としてなっていることが好ましく、スチレンに由来する構造単位から主としてなっていることがより好ましい。

[0012] 該重合体ブロック（A）は、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位と共に他の共重合性単量体に由来する構造単位を少量含有していてもよい。このとき、他の共重合性単量体に由来する構造単位の割合は、芳香族ビニル重合体ブロックの質量に基づいて20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

他の共重合性単量体としては、例えば、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、メチルビニルエーテル等のイオン重合の可能な単量体等が挙げられる。

[0013] [重合体ブロック（B）]

スチレン系熱可塑性エラストマー（a）の重合体ブロック（B）は、イソプレン及び／又は1，3-ブタジエンに由来する構造単位から主として構成されている。ここで、「主として」とは、重合体ブロック（B）の質量に基づいて、イソプレン及び／又は1，3-ブタジエン単位が、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、更に好ましくは100質量%であることを意味する。

該重合体ブロック（B）が、1，3-ブタジエン単位とイソプレン単位との混合単位から主として構成されている場合には、1，3-ブタジエン単位とイソプレン単位の混合割合は、特に制限されない。また、1，3-ブタジエンとイソプレンの重合形態は特に制限されず、ランダム共重合体、テーパー共重合体、ブロック共重合体、一部ブロック状の共重合体、又はそれらの2種以上の組み合わせからなることができる。

[0014] 該重合体ブロック（B）は、イソプレン及び／又は1，3-ブタジエンに由来する構造単位と共に他の共重合性単量体に由来する構造単位を少量有していてもよい。このとき、他の共重合性単量体に由来する構造単位の割合は、重合体ブロック（B）の質量に基づいて20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

他の共重合性単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-（フェニルブチル）スチレン、 t -ブチルスチレン、2，4，6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレン等の芳香族ビニル化合物や、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、2，3-ジメチル-1，3-ブタジエン、1，3-ペンタジエン、1，3-ヘキサジエン、メチルビニルエーテル等のイオン重合可能な単量体等が挙げられる。

[0015] 該重合体ブロック（B）の水素添加率、すなわち重合体ブロック（B）に含有されるイソプレン及び／又は1，3-ブタジエンに由来する構造単位の炭素-炭素二重結合の水素添加率は70%以上であるが、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上である。スチレン系熱可塑性エラストマー（a）におけるブロック（B）の水素添加率が70%未満の場合は、調製した樹脂組成物から得られるチューブの透明性が低下する傾向がある。

なお、水素添加率は、水素添加反応前後のブロック共重合体のヨウ素価を測定することにより算出される。

[0016] 該重合体ブロック（B）のイソプレン及び／又は1，3-ブタジエンの結合形態は、1，4-結合以外に、イソプレンの場合には3，4-結合及び1，2-結合を、ブタジエンの場合には1，2-結合を、それぞれとることができる。

このうち、重合体ブロック（B）の1，2-結合及び3，4-結合の含有量（ビニル化度）は、重合体ブロック（B）のイソプレン及び／又は1，3-ブタジエンに由来する構造単位に基づいて、30～85モル%の範囲であり、好ましくは45～80モル%の範囲、より好ましくは55～70モル%の範囲である。重合体ブロック（B）の1，2-結合及び3，4-結合の含有量が30モル%未満だと、調製した樹脂組成物から得られるチューブの透明性が低下する場合があります、一方85モル%を越えると、調製した樹脂組成物から得られるチューブの柔軟性が低下する場合がありますため好ましくない。

該重合体ブロック（B）のガラス転移温度は、好ましくは-50～30℃であり、より好ましくは-50～10℃、より好ましくは-45～10℃、更に好ましくは-40～0℃である。重合体ブロック（B）のガラス転移温度が-50℃未満だと、調製した樹脂組成物から得られるチューブの透明性が低下する場合があります、30℃を超えると、調製した樹脂組成物から得られるチューブの柔軟性が低下する場合がありますため好ましくない。

なお、ガラス転移温度は、示差走査型熱量計にて昇温速度10℃/分で測定したガラス転移温度を意味する。

[0017] 本発明に用いるスチレン系熱可塑性エラストマー（a）は、重合体ブロック（A）及び重合体ブロック（B）をそれぞれ少なくとも1種を含む水添ブロック共重合体である。重合体ブロック（A）及び重合体ブロック（B）の結合形態は特に制限されず、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれらの2つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであってもよい。

重合体ブロック（A）の含有量は、水素添加前におけるスチレン系熱可塑性エラストマー（a）の総量に対して5～40質量%であり、好ましくは5～30質量%、より好ましくは5～20質量%、更に好ましくは5～10質量%である。重合体ブロック（A）の含有量が5質量%未満だと、調製した樹脂組成物から得られるチューブの力学的強度が低下する場合があります、一方40質量%を超えると、調製した樹脂組成物から得られるチューブの透明性が低下する傾向にある。

[0018] 更に重合体ブロック（A）の含有量が5～10質量%であると、調製した樹脂組成物から得られるチューブは耐キンク性と柔軟性に優れるため特に好ましい。

耐キンク性にはチューブの押出方向（MD）とそれに垂直な円周方向（TD）の異方性が影響し、それぞれの弾性率（M）の比 $[M(MD)/M(TD)]$ が小さいほど耐キンク性に優れたチューブとなる。本発明において重合体ブロック（A）の含有量を10質量%以下とすると、得られたチューブの $[M(MD)/M(TD)]$ は小さくなり、耐キンク性の良いチューブが得られる。

また、生産性を高めるためにチューブ成形の速度を高めると成形時にかかるせん断力が強くなり、チューブの異方性が高くなる。そのため、得られるチューブの $[M(MD)/M(TD)]$ が大きくなり、結果として耐キンク性は低下する傾向にある。しかし、重合体ブロック（A）の含有量が10質量%以下であるスチレン系熱可塑性エラストマー（a）を用いると、成形速度に関わらず得られたチューブの $[M(MD)/M(TD)]$ は小さくなり、優れた耐キンク性を示す。

[0019] [スチレン系熱可塑性エラストマー (a) の具体例]

スチレン系熱可塑性エラストマー (a) の具体例としては、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロックをAで表し、イソプレン及び／又は1, 3-ブタジエンからなる重合体ブロックをBで表したときに、[A-B]で表されるジブロック共重合体、[A-B-A]又は[B-A-B]で表されるトリブロック共重合体、[A-B-A-B]又は[B-A-B-A]で表されるテトラブロック共重合体、又はAとBとが5個以上直鎖状に結合しているポリブロック共重合体、(A-B)_nX型共重合体(Xはカップリング残基を表し、nは3以上の整数を表す)、及びそれらの混合物等が挙げられる。これらの中では、調製した樹脂組成物から得られるチューブの特性、取り扱い性の観点から、[A-B-A]で表されるトリブロック共重合体が好ましい。

ここで、本明細書においては、同種の重合体ブロックが2価のカップリング剤等を介して直鎖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[A-X-A]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Aと区別する必要がある場合を除き、全体としてA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]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。

[0020] スチレン系熱可塑性エラストマー (a) において、前記重合体ブロック (A)、及び前記重合体ブロック (B) の分子量は特に制限されないが、調製した樹脂組成物から得られるチューブの力学特性、成形加工性等の観点から、重合体ブロック (A) の重量平均分子量は好ましくは1, 500~100, 000であり、重合体ブロック (B) の重量平均分子量は好ましくは2, 500~400, 000である。

また、前記スチレン系熱可塑性エラストマー（a）の全体の重量平均分子量は、調製した樹脂組成物から得られるチューブの力学特性、成形加工性等の観点から、好ましくは4,000～500,000、より好ましくは30,000～300,000、更に好ましくは50,000～250,000である。

なお、本明細書でいう重量平均分子量は、水素添加後のスチレン系熱可塑性エラストマーについて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値である。

[0021] スチレン系熱可塑性エラストマー（a）としては、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック（A1）及び重合体ブロック（A2）と、イソプレン及び／又は1,3-ブタジエンからなる重合体ブロック（B）とからなる〔A1-B-A2〕型の構造を有するブロック共重合体等が挙げられる。このとき、重合体ブロック（A1）の重量平均分子量を〔 $M_w(A1)$ 〕で表し、重合体ブロック（A2）の重量平均分子量を〔 $M_w(A2)$ 〕で表した場合、その比〔 $M_w(A1)/M_w(A2)$ 〕は、調製した樹脂組成物の流動性と得られるチューブの透明性及び柔軟性の観点から、0.10～1.00であることが好ましく、0.20～1.00であることがより好ましく、0.25～1.00であることがより好ましく、0.25～0.60であることがより好ましく、0.25～0.50であることが更に好ましい。

[0022] [ブロック共重合体の製造]

前記ブロック共重合体の製造法は特に制限されず、公知の方法で製造することができる。例えば、アニオン重合やカチオン重合等のイオン重合法、シングルサイト重合法、ラジカル重合法等のいずれで製造してもよい。アニオン重合法による場合は、例えば、下記（i）～（iii）の方法等が挙げられる。

（i）アルキルリチウム化合物を重合開始剤として芳香族ビニル化合物、イソプレン及び／又は1,3-ブタジエン、芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法。

(ii) アルキルリチウム化合物を重合開始剤として芳香族ビニル化合物、イソプレン及び／又は1, 3-ブタジエンを逐次重合させ、次いでカップリング剤を加えてカップリングする方法。

(iii) ジリチウム化合物を重合開始剤としてイソプレン及び／又は1, 3-ブタジエン、次いで芳香族ビニル化合物を逐次重合させる方法。

[0023] 上記のアルキルリチウム化合物としては、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、カップリング剤としてはジクロロメタン、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、ジリチウム化合物としては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。

上記のアルキルリチウム化合物、ジリチウム化合物等の重合開始剤及びカップリング剤の使用量は、目的とするスチレン系熱可塑性エラストマー (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、1, 3-ブタジエン、イソプレン等の重合性単量体の合計100質量部あたり0.01~2質量部の割合で用いられる。カップリング剤を使用する場合は、前記重合性単量体の合計100質量部あたり0.001~10質量部の割合で用いられる。

上記のアニオン重合は、溶媒の存在下で行なうのが好ましい。溶媒としては、重合開始剤に対して不活性で、重合反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限はない。例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン、ベンゼン、キシレン等の飽和脂肪族炭化水素又は芳香族炭化水素が挙げられる。

また、重合反応は、上記した(i)~(iii)のいずれの方法による場合も、通常0~80℃、好ましくは10~70℃の温度で、0.5~50時間、好ましくは1~30時間行なうことができる。

[0024] また、スチレン系熱可塑性エラストマー (a) の前記重合体ブロック (B

）の 1， 2－結合及び 3， 4－結合の含有量（ビニル化度）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℃に制御するためには、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、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 1， 3－ブタジエン単位との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。

上記方法により重合を行なった後、重合反応液に含まれるブロック共重合体を、該ブロック共重合体の貧溶媒（メタノール等）に注いで凝固させるか、又は重合反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥させることにより、水素添加されていないブロック共重合体を得ることができる。

[0025] [ブロック共重合体の水添]

続いて、上記で得られたブロック共重合体を水素添加反応に付すことによって、水素添加された水添ブロック共重合体、すなわちスチレン系熱可塑性エラストマー（a）を製造することができる。

水素添加反応は、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、珪藻土等の担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の水素添加用触媒の存在下、上記で得られたブロック共重合体を反応系において不活性な溶媒に溶解させ、水素と反応させることにより行なうことができる。

水素添加反応は、水素圧力を通常0.1～20MPa、好ましくは0.5～15MPa、反応温度を通常20～250℃、好ましくは50～150℃、反応時間を通常0.1～100時間、好ましくは1～50時間の範囲で行なうことができる。

なお、上記で得られたブロック共重合体を含む重合反応液からブロック共重合体を単離せず、該重合反応液をそのまま水素添加反応に付すこともできる。この方法による場合、水素添加反応液をメタノール等の貧溶媒に注いで凝固させるか、又は水素添加反応液をスチームと共に熱水中に注いで溶媒を共沸によって除去（スチームストリッピング）した後、乾燥することにより、水素添加されたスチレン系熱可塑性エラストマー（a）を得ることができる。

[0026] このようにして得られた粒状、粉状のスチレン系熱可塑性エラストマー（a）を、そのまま用いることもできるし、必要に応じて、従来公知の方法を用いてペレット化することにより、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）のペレットを製造することもできる。

ペレット化の方法としては、例えば、一軸又は二軸押出機からスチレン系熱可塑性エラストマー（a）をストランド状に押出して、ダイ部前面に設置された回転刃により、水中で切断する方法；一軸又は二軸押出機からスチレン系熱可塑性エラストマー（a）をストランド状に押出して、水冷又は空冷した後、ストランドカッターにより切断する方法等が挙げられる。

[0027] <ポリプロピレン系樹脂（b）>

本発明に用いられるポリプロピレン系樹脂（b）は、ホモポリプロピレン、エチレンや α -オレフィンが共重合されたランダムポリプロピレン、エチレンや α -オレフィンがブロック的に共重合されたブロックポリプロピレン等のいずれであってもよい。

該共重合体における α -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチルー1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数20以下の α -オレフィン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

上記共重合体におけるエチレンの共重合割合は、該共重合体中、通常1～30質量%、好ましくは5～28質量%であり、 α -オレフィンの共重合割合は、該共重合体中、通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下である。

上記ポリプロピレン系樹脂（b）の中では、ポリプロピレン単独重合体、ポリプロピレン-エチレンランダム共重合体、ポリプロピレン-1-ブテンランダム共重合体、ポリプロピレン-エチレン-1-ブテンランダム共重合体、ポリプロピレン-1-ヘキセンランダム共重合体好ましく用いられる。これらのポリプロピレン系樹脂（b）は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0028] ポリプロピレン系樹脂（b）のメルトフローレートは、ポリプロピレン系樹脂（b）の結晶化を促進して結晶度を高め、優れた耐鉗子性、膠着防止性、耐キック性を兼ね備えるチューブとする観点から決定することが好ましい。その観点から、温度230℃、荷重21.2Nにおけるメルトフローレート（MFR）は、好ましくは10～50g/10分、より好ましくは15～50g/10分、更に好ましくは20～50g/10分である。このような流動性の高いポリプロピレン系樹脂は、成形の困難さ等の理由により、スチレン系熱可塑性エラストマーとの組み合わせにおいて、従来は用いられていなかった。

上記範囲のMFRを有するポリプロピレン系樹脂（b）は、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）との溶融粘度差が大きくなると、両者の相溶性が

適度に低下し、相分離が促進されるため、ポリプロピレン系樹脂（b）の微細な結晶化が促進されると考えられる。その結果、チューブ内で生成する微細な結晶の割合が高くなり、回折ピーク強度比〔I（14）／I（15）〕が大きくなり、優れた耐鉗子性、膠着防止性と耐キック性を兼ね備えるチューブとなると考えられる。

なお、メルトフローレート（MFR）は、JIS K7210に準拠して求めることができる。

また、本発明に用いられる樹脂組成物においては、ポリプロピレン系樹脂（b）の結晶化度が高いものほど、また結晶化温度が高いものほど、すなわち結晶化度速度が速いものほど、本発明のチューブ内で生成する微細な結晶の割合が高いチューブが得られる。得られるチューブの結晶度を適宜制御するために、核剤、滑剤等の添加剤を添加したり、ポリプロピレン系樹脂（b）の共重合成分や共重合量を変えることができる。

[0029] 本発明に用いる樹脂組成物には軟化剤を含まないことが重要である。軟化剤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、流動パラフィン、低分子量エチレン等が知られ、柔軟性や耐キック性を付与するために用いられることがある。しかし、これらの軟化剤を添加すると、調製した樹脂組成物から得られるチューブの表面は高い粘着性を示すため、耐鉗子性が低下する。また、滅菌時や保管時にチューブ同士が膠着してしまい、取り扱いが困難になるため好ましくない。また軟化剤がチューブ表面からチューブ内を通管する内容液へと溶出し、血液中へと注入される等の深刻な問題が生じる可能性がある。

[0030] <（a）及び（b）成分を含む樹脂組成物>

本発明で用いられる樹脂組成物中、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）及びポリプロピレン系樹脂（b）の配合割合は、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）を成分（a）、ポリプロピレン系樹脂（b）を成分（b）と表したとき、（b）成分に対する（a）成分の質量比〔（a）／（b）〕が90／10～40／60であり、80／20～45／55であることが好ま

しく、70/30～50/50であることがより好ましい。

樹脂組成物中のスチレン系熱可塑性エラストマー（a）の割合が90質量%を越えると、又はポリプロピレン系樹脂（b）の割合が10質量%未満だと、本発明のチューブ内で微細な結晶が生成しにくくなり、該樹脂組成物から得られるチューブの耐鉗子性、膠着防止性が不十分となる場合がある。一方、樹脂組成物中のスチレン系熱可塑性エラストマー（a）の割合が40質量%未満だと、又はポリプロピレン系樹脂（b）の割合が60質量%を越えると、該樹脂組成物の結晶化度が高くなり過ぎ、該樹脂組成物から得られるチューブの柔軟性が著しく低下し、耐キンク性が低下する場合があるため好ましくない。

[0031] 本発明に用いる樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他のポリマーを含有させることができる。他のポリマーとしては、ポリイソプレン、ポリブタジエン、スチレンーブタジエンゴム、スチレンーイソプレンゴム、ポリエチレン、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、芳香族ビニル化合物とイソプレン及び／又は1，3-ブタジエンからなるブロック、ランダム、又はテーパー共重合体、一部ブロック状の共重合体、及びそれらの水添物等が挙げられる。

上記他のポリマーを添加する場合の配合量は、得られる樹脂組成物からなるチューブの耐キンク性、膠着防止性の観点から、上記樹脂組成物100質量部あたり100質量部以下が好ましく、60質量部以下がより好ましい。

[0032] 本発明で用いられる樹脂組成物には更に加えて芳香族ビニル化合物を主体

とする重合体ブロック（C）とイソプレン及び／又は1，3－ブタジエンを主体とする重合体ブロック（D）とから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を含有させることができる。このとき、添加される該共重合体の重合体ブロック（D）のガラス転移温度は－45℃以上であることが好ましい。ガラス転移温度が－45℃未満である場合には、調製した樹脂組成物から得られるチューブの透明性及び柔軟性が十分でないため好ましくない。

[0033] 本発明に用いられる樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、粘着付与樹脂、無機フィラー、滑剤を添加することもできる。

粘着付与樹脂としては、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、キシレン樹脂等が挙げられる。

粘着付与樹脂を添加する場合の配合量は、得られる樹脂組成物からなるチューブの耐キंक性、膠着防止性の観点から、上記樹脂組成物100質量部あたり50質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。

無機フィラーとしては、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。本発明に用いる樹脂組成物は、透明性の観点から無機フィラーを含まないのが好ましいが、所望の性能を向上させる観点から無機フィラーを添加する場合には、その配合量は、得られる樹脂組成物からなるチューブの透明性の観点から、上記樹脂組成物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。

滑剤としては、ステアリン酸等の脂肪酸、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ブチル等の脂肪酸エステル、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム等

の金属せっけん等が挙げられる。滑剤を添加する場合の配合量は得られる樹脂組成物からなるチューブの透明性、耐キック性、耐鉗子性、膠着防止性の観点から、上記樹脂組成物 100 質量部あたり 0.01～1 質量部の範囲であることが好ましく、0.05～0.5 質量部の範囲であることがより好ましく、0.05～0.2 質量部の範囲であることが更に好ましい。

[0034] また、本発明に用いる樹脂組成物には、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、例えば加工熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、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、防菌剤等を更に添加してもよい。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からなるチューブの透明性の観点から、上記樹脂組成物 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。

[0035] 本発明に用いる樹脂組成物は、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）、ポリプロピレン系樹脂（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り、又はその混合後、一軸又は二軸押出機、ニーダー等により溶融混練することにより製造することができる。

得られた樹脂組成物は、チューブに成形し易くするために、ペレット化するのが好ましい。混練時の溶融温度は、適宜設定することができるが、通常 150～300℃であり、好ましくは 160～250℃である。

[0036] <チューブ>

本発明のチューブは、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）及びポリプロピレン系樹脂（b）を含む樹脂組成物を所望の形状に成形することにより

得ることができる。この場合、得られたチューブの側面方向からの広角X線回折における、散乱角（ 2θ ） 15° の回折ピーク強度〔 $I(15)$ 〕に対する、散乱角（ 2θ ） 14° の回折ピーク強度〔 $I(14)$ 〕の比〔 $I(14)/I(15)$ 〕が1.4以上であることが必要であり、好ましくは1.5以上、より好ましくは1.7以上である。上記回折ピーク強度比が1.4未満になると、耐鉗子性・膠着防止性が低下するため好ましくない。一方、回折ピーク強度比が4を越えると柔軟性、透明性が低下、耐キック性が低下する場合があるため好ましくない。

[0037] チューブの広角X線回折プロファイルは、チューブを縦に切り開き、短冊状にしたシートにX線を入射することで得ることができる。この場合、図1に示すように、ブロードな非晶ピークに重なって、主に散乱角（ 2θ ）が 14.0° 、 16.8° 、 18.5° 、 21.0° 、及び 21.8° に比較的強くシャープな回折ピークが検出される。これは、ポリプロピレンの α 型結晶に由来する回折ピークであり、それぞれ（110）、（040）、（130）、（111）、（13-1）+（041）面による回折に帰属されている。これらのピークは方位角方向には異方性がなく、このことから、チューブ内では、配向がなく、等方的なポリプロピレンの結晶が生成していることが分かる。

従って、上記回折ピーク強度比は、チューブ全体に対するポリプロピレン系樹脂（b）の結晶の割合に対応する。実際に、カーブフィッティング法に基づいて算出された結晶度と、上記回折ピーク強度比には、高い相関が認められた。しかし、カーブフィッティング法は、解析方法により、数値にずれが生じる可能性があるため、本発明においては再現性の高い回折ピーク強度比で評価した。

[0038] 本発明のチューブが、優れた耐鉗子性、膠着防止性と耐キック性を兼ね備える理由は明らかではないが、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）とポリプロピレン系樹脂（b）との間で適切な相溶性があり、極めて微細で異方性のないポリプロピレン系樹脂の結晶を、適切な結晶化速度で形成しながら

、チューブ全体に対する微細な結晶の生成量を上げていることによると考えられる。

スチレン系熱可塑性エラストマー（a）とポリプロピレン系樹脂（b）との適切な相溶性を得るためには、スチレン系熱可塑性エラストマー（a）の重合体ブロック（B）の水素添加率を70%以上にし、1，2-結合と3，4-結合の含有量を30～85モル%にすることが必要である。その上で、チューブのX線回折強度比〔I（14）／I（15）〕が1.4以上になるように、チューブ内でポリプロピレン系樹脂の結晶を生成することが必要である。

上記樹脂組成物からなるチューブは、示差走査型熱量計（DSC）による、冷却速度10℃／分の条件下で測定される結晶化温度が、95℃以上であることが好ましく、97℃以上であることがより好ましく、100℃以上であることが更に好ましい。DSC測定において、冷却時に観測される結晶化温度は、ポリプロピレン系樹脂の結晶化速度に対応し、結晶化温度が高いほど結晶化が速く、結晶化が速くなり過ぎない範囲に調整することにより、優れた耐鉗子性、膠着防止性と耐キंक性を兼ね備えるチューブとなる。

[0039] [チューブの製造]

本発明のチューブの製造方法は特に制限されない。例えば、上記のようにして得られた樹脂組成物を押出機に投入して熔融し、ダイを通して管状に成形、水冷又は空冷してチューブとする方法がある。用いる押出機は単軸又は多軸の押出機を使用することができる。また、樹脂組成物製造時の押出機から直接チューブとして成形することもできる。

かかる方法により得られる本発明のチューブの断面形状は、特に制限されないが、通常、円形、楕円形等が好ましい。チューブの大きさは特に制限されない。例えば、チューブの外径は、好ましくは1～50mm、より好ましくは2～30mm、更に好ましくは3～20mmであり、チューブの厚みは、好ましくは0.3～3.0mm、より好ましくは0.4～2.0mm、更に好ましくは0.5～1.0mmである。

また、チューブ成形の際の冷却速度を遅くすると、結晶度の高いチューブが得られるので、得られるチューブの結晶度を適宜制御するために、チューブ成形の際の冷却速度を適宜調整することができる。

[0040] 本発明のチューブは、本発明の目的を阻害しない範囲で、多層押出法により他のポリマーを積層して多層チューブとすることができる。

積層するポリマーとしては、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・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；ポリエステル系エラストマー；軟質塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

[0041] これらのポリマーは、多層チューブに付与させたい所望の性能に応じて、最内層、中間層、最外層のいずれに使用することもできる。また、多層構造はチューブの一部であってもよく断続的に多層あってもよいし、また部位により種類のことなる材質からなる多層構造であってもよい。

本発明においては、更に、肉厚の増加を抑えて柔軟性を維持した上で耐圧

性等を向上するために、編組補強糸や螺旋補強体を巻き付けて耐圧チューブ（ホース）とすることができる。編組補強糸は、厚み方向での内部又は層間に設けられ、ビニロン、ポリアミド、ポリエステル、アラミド繊維、炭素繊維、金属ワイヤー等を用いることができ、螺旋補強体は外周に設けられ、金属、プラスチック等を用いることができる。

[0042] <医療用具>

本発明の医療用具は、本発明のチューブを用いてなることを特徴とする。

医療用具としては、輸液、輸血、腹膜透析、カテーテル治療等の際に用いられるカテーテル（体内留置型カテーテルやバルーンカテーテル等）、輸液バッグ用チューブ、血液バッグ用チューブ、人工血管、血液回路、シリンジ、血液透析器、血液成分分離器、人工肺等、の医療用具が挙げられる。

なお、これらの医療用具は、すべての部分が前記樹脂組成物から形成されている必要はなく、少なくとも体液と接触する部分が前記樹脂組成物から形成されていればよい。例えば、上記のカテーテルや血液バッグ等では、液と接触する部分を前記樹脂組成物で形成し、液と接触しない部分を軟質塩化ビニル、ポリウレタン等の医療用に用いられる他の樹脂で形成されていてもよい。

実施例

[0043] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の試験片の作製及び各物性の測定又は評価は、以下のようにして行なった。

[0044] （１）スチレン含有量、１，２－結合及び３，４－結合量

スチレン系熱可塑性エラストマーを重クロロホルム溶媒に溶解し、日本電子社製「L a m b d a－5 0 0」を用いて、5 0℃で、¹H－NMRスペクトルを測定した。得られたスペクトルから、スチレン含有量、１，２－結合及び３，４－結合量を算出した。

（２）水素添加率

水素添加反応前後のスチレン系熱可塑性エラストマーのヨウ素価を測定し

、その比よりスチレン系熱可塑性エラストマーの水素添加率を算出した。

(3) ガラス転移温度

セイコー電子工業社製、示差走査型熱量計「DSC200」を用い、10℃/分の昇温速度にて、測定曲線の変曲点の温度を読みとり、スチレン系熱可塑性エラストマーのガラス転移温度とした。

(4) 結晶化温度

セイコー電子工業社製示差走査型熱量計「DSC200」を用い、室温から10℃/分の速度にて180℃まで昇温、200℃にて10分間保持した後、10℃/分の速度にて室温まで降温したときに測定される発熱ピークトップの温度を読みとることで、ポリプロピレン系樹脂及びチューブの結晶化温度とした。

(5) メルトフローレート (MFR)

JIS K7210に準拠して、温度230℃、荷重21.2Nの条件下でMFRを測定した。

[0045] (6) 広角X線回折

実施例及び比較例で得られたチューブ（外径4.0mm、内径3.0mm、肉厚0.5mm）を縦に切り開き、短冊状にしたシート（厚さ0.5mm）を測定試料とした。得られた試料を用い、ブルカー・エイエックスエス社製「D8 DISCOVER with GADDS」（X線源：CuK α 線 $\lambda=0.15418$ nm、検出機：HISTER 2次元PSPC）を使用して、X線回折像を測定した。試料はゴニオメータの回転面に対してチューブの長さ方向が垂直になり、入射X線に対して、試料面が11°傾くように設置した。入射X線には、管電圧45kV、110mAを設定し、直径0.5mmのコリメータを用いた。検出器は、散乱角（2 θ ）22°、カメラ長15.0cmの位置に設置した。それぞれの試料について300秒の積算測定を行い、散乱像を得た。

得られた散乱像から、ブルカー・エイエックスエス社製「Bruker Analytical X-ray Systems GADDS for WNT 4.1.23」ソフトウェアを使用し、2 θ 範囲

$5 \sim 40^\circ$ 、 χ 範囲 $-150^\circ \sim -30^\circ$ 、 0.01° 刻み、強度規格化法として「5-Bin normalized」を用いて、散乱角 2θ に対する X 線回折強度曲線を導出した。回折強度曲線における、 $2\theta = 5^\circ$ の回折強度 $[I'(5)]$ と $2\theta = 30^\circ$ の回折強度 $[I'(30)]$ を結ぶ直線をベースラインとし、ベースラインからの $2\theta = 14^\circ$ にある回折ピークトップ（ポリプロピレン樹脂の α 結晶の (110) 面による回折）の強度を $I(14)$ 、ベースラインからの $2\theta = 15^\circ$ の回折強度を $I(15)$ とし、その比 $I(14)/I(15)$ を算出した。併せて、前記ベースラインを差し引いたチューブの X 線回折曲線について、下記 (i) ~ (iii) のカーブフィッティング法により、チューブ全体に基づくポリプロピレン樹脂の結晶度を算出した。

(i) 非晶ピークとして、 $2\theta = 17.5^\circ$ を中心に対称なピークを設定、 $2\theta = 17.5^\circ$ の高さを実測カーブに併せて決め、形定数（ガウシアン型／ローレンツ型）、半価幅、非対称度を可変パラメータとしてフィッティングする。

(ii) 次に結晶ピークとして、散乱角 (2θ) が 14° 、 16.5° 、 18.5° 、 21° の位置に、左右対称なピークを設定、高さ、形定数、半価幅を可変パラメータとして結晶ピークのみをフィッティングする。

(iii) 得られた非晶ピークの面積 (A_a) と結晶ピークの面積 (A_c) から、結晶度 $= A_c / (A_a + A_c)$ を算出。

[0046] (7) 透明性

実施例及び比較例で得られたチューブ（外径 4.0 mm 、内径 3.0 mm 、肉厚 0.5 mm ）の 5 本を 1 列に並べ、ASTM D-1003 に準拠して、ヘイズメーター（株式会社村上色彩技術研究所製「HR-100」）を用いて、側面より光を入射することで、チューブの透過度 (%) を測定した。

(8) チューブの柔軟性

実施例及び比較例で得られたチューブ（外径 4.0 mm 、内径 3.0 mm 、肉厚 0.5 mm ）を用い、引張試験機（インストロン社製「5566」）

を用い、引張速度 5 mm/分で引っ張る際のヤング率を測定し、柔軟性の指標とした。

[0047] (9) 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 4.0 mm、内径 3.0 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の円周長さ（mm）を測定して、耐キンク性の指標とした。耐キンク性の値は、キンク直前の円周長さ（mm）を直径に換算している。

(10) 耐鉗子性

実施例及び比較例で得られた全長 200 mm のチューブ（外径 4.0 mm、内径 3.0 mm、肉厚 0.5 mm）の内部を生理食塩水で満たし垂直に立て、下端から 10 mm のところを医療用チューブ鉗子で生理食塩水が漏れないように 22 時間閉止後、鉗子を外し、チューブ内の生理食塩水の全量がチューブの底部から流出し終わるまでの時間（秒）を測定し、チューブの耐鉗子性の指標とした。

(11) 膠着防止性

実施例及び比較例で得られた全長 20 cm のチューブ（外径 4.0 mm、内径 3.0 mm、肉厚 0.5 mm）を 2 本重ねてテープで止め、100℃の熱風乾燥機に入れ、30 分後に取り出して室温にて放冷した後、チューブ同士の膠着性を調べた。

膠着が全くない場合を○、僅かでもある場合を×とした。

(12) 溶剤接着性

実施例及び比較例で得られた全長 70 mm のチューブ（外径 4.0 mm、内径 3.0 mm、肉厚 0.5 mm）の片端をシクロヘキサンに 10 mm 程度浸し、このチューブ片端の内側にポリプロピレン製のコネクタの筒状部位（直径 4.0 mm）を 5 mm はめ込み接着した後、24 時間後のチューブとコネクタを、300 mm/min で引き剥がす際の引張り強度を測定し、溶剤接着性の指標とした。

[0048] 製造例 1 [スチレン系熱可塑性エラストマー (a-1) の製造]

窒素置換し、乾燥させた耐圧容器に、溶媒としてシクロヘキサン 80 L、開始剤として s e c-ブチルリチウム 0.12 L、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン 0.3 L を仕込み、50℃に昇温した後、スチレン 0.39 L を加えて 3 時間重合させ、引き続いてイソプレン 6.8 L 及び 1,3-ブタジエン 7.5 L の混合液を加えて 4 時間重合を行い、更にスチレン 1.18 L を加えて 3 時間重合を行った。得られた重合反応液をメタノール 80 L 中に注ぎ、析出した固体を濾別して 50℃で 20 時間乾燥することにより、1,2-結合及び 3,4-結合の含有量が 65 モル%の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得た。

続いて、得られた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 10 kg をシクロヘキサン 200 L に溶解し、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%) を該共重合体に対して 5 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、更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を得た。

得られた重合体の $[M_w (A1) / M_w (A2)]$ は 0.30、ガラス転移温度は -30℃、スチレン含有量は 12 質量%、水素添加率は 85%、重量平均分子量は 130,000 であった。

[0049] 製造例 2 [スチレン系熱可塑性エラストマー (a-2) の製造]

開始剤として s e c-ブチルリチウム 0.07 L、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン 0.3 L を仕込み、重合させるモノマーとしてスチレン 0.39 L、イソプレン 6.8 L 及び 1,3-ブタジエン 7.5 L の混合液、スチレン 0.39 L を逐次添加して重合させた以外はスチレン系熱可塑性エラストマー a-1 と同様の方法で重合反応及び水添反応を行い、1,2-結合及び 3,4-結合の含有量が 65 モル%のポリスチレンーポリ (イソプレン

／ブタジエン)－ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 10 kg を得た。

得られた重合体の $[M_w(A1)/M_w(A2)]$ は 1.00、ガラス転移温度は -30°C 、スチレン含有量は 7 質量%、水素添加率は 90%、重量平均分子量は 210,000 であった。

[0050] 製造例 3 [スチレン系熱可塑性エラストマー (a-3) の製造]

開始剤として *sec*-ブチルリチウム 0.09 L、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン 0.3 L を仕込み、重合させるモノマーとしてスチレン 0.44 L、イソプレン 6.7 L 及び 1,3-ブタジエン 7.4 L の混合液、スチレン 0.44 L を逐次添加して重合させた以外はスチレン系熱可塑性エラストマー a-1 と同様の方法で重合反応及び水添反応を行い、1,2-結合及び 3,4-結合の含有量が 65 モル% のポリスチレンーポリ(イソプレン／ブタジエン)－ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 10 kg を得た。

得られた重合体の $[M_w(A1)/M_w(A2)]$ は 1.00、ガラス転移温度は -32°C 、スチレン含有量は 8 質量%、水素添加率は 88%、重量平均分子量は 160,000 であった。

[0051] 製造例 4 [スチレン系熱可塑性エラストマー (a-4) の製造]

開始剤として *sec*-ブチルリチウム 0.13 L、ルイス塩基としてテトラヒドロフラン 0.2 L を仕込み、重合させるモノマーとしてスチレン 1.60 L、イソプレン 16.0 L、スチレン 1.60 L を逐次添加して重合させた以外はスチレン系熱可塑性エラストマー a-1 と同様の方法で重合反応及び水添反応を行い、1,2-結合及び 3,4-結合の含有量が 75 モル% のポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 13 kg を得た。

得られた重合体の $[M_w(A1)/M_w(A2)]$ は 1.00、ガラス転移温度は -15°C 、スチレン含有量は 20 質量%、水素添加率は 84%、重量平均分子量は 120,000 であった。

[0052] 製造例 5 [スチレン系熱可塑性エラストマー (a-5) の製造]

開始剤として *sec*-ブチルリチウム 0.18 L、ルイス塩基として N, N', N'-テトラメチレンジアミン 0.10 L を仕込み、重合させるモノマーとして スチレン 0.90 L、1,3-ブタジエン 16.6 L、スチレン 0.90 L を逐次添加して重合させた以外はスチレン系熱可塑性エラストマー a-1 と同様の方法で重合反応及び水添反応を行い、1,2-結合の含有量が 77 モル% のポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 11 kg を得た。

得られた重合体の $[M_w(A1)/M_w(A2)]$ は 1.00、ガラス転移温度は -45°C 、スチレン含有量は 13 質量%、水素添加率は 99%、重量平均分子量は 190,000 であった。

[0053] 製造例 6 [水添ブロック共重合体の製造]

開始剤として *sec*-ブチルリチウム 0.18 L、重合させるモノマーとして スチレン 2.20 L、イソプレン 6.6 L 及び 1,3-ブタジエン 7.5 L の混合液、スチレン 2.20 L を逐次添加して重合させた以外はスチレン系熱可塑性エラストマー (a-1) と同様の方法で重合反応及び水添反応を行い、1,2-結合及び 3,4-結合の含有量が 5 モル% のポリスチレン-ポリ (イソプレン/ブタジエン)-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 13 kg を得た。

得られた重合体の $[M_w(A1)/M_w(A2)]$ は 1.00、ガラス転移温度は -55°C 、スチレン含有量は 30 質量%、水素添加率は 98%、重量平均分子量は 100,000 であった。

[0054] [ポリプロピレン系樹脂の詳細]

- ・ b-1 : ライオンデルバゼルインダストリー社製、ランダムポリプロピレン「PURELL RP373R」(MFR=25.0 g/10分(230°C、21.2 N))
- ・ b-2 : ライオンデルバゼルインダストリー社製、ランダムポリプロピレン「PURELL RP378T」(MFR=48.0 g/10分(230°C、21.2 N))

))

- ・ b-3 : 株式会社プライムポリマー製、ランダムポリプロピレン「F327」
(MFR=7 g/10分(230℃、21.2 N)、融点145℃)
- ・ b-4 : 株式会社プライムポリマー製、ランダムポリプロピレン「J226E」
(MFR=30 g/10分(230℃、21.2 N)、融点150℃)
- ・ b-5 : ザ・ポリオレフィン・カンパニー社製、ランダムポリプロピレン
「COSMPLENE S331」(MFR=3 g/10分(230℃、21.2 N)、融
点150℃)

[0055] [その他の添加剤]

- ・ 軟化剤 : パラフィン系プロセスオイル「ダイアナプロセスオイルPW-90」 (出光興産株式会社製、動粘度(40℃) 95.54 mm²/s)
- ・ 滑剤 : エルカ酸アミド「脂肪酸アמידE」 (花王株式会社製)

[0056] 実施例1～11、及び比較例1～12、参考例1～3

上記で得られたスチレン系熱可塑性エラストマー(a-1、a-2、a-3、a-4、a-5)、水添ブロック共重合体、ポリプロピレン系樹脂(b-1、b-2、b-3、b-4、b-5)、軟化剤、及び滑剤を表1、2に示した配合割合で、2軸押出機を用いて230℃で溶融混練して、樹脂組成物よりなるペレットを得た。得られたペレットを、チューブダイを取り付けた単軸押出機で、成形条件A(押出温度185℃、引き取り速度10m/分)、成形条件B(押出温度175℃、引き取り速度10m/分)、又は成形条件C(押出温度175℃、引き取り速度20m/分)で成形した後、冷却槽にて水冷して、外径4.0mm、内径3.0mm、肉厚0.5mmのチューブを得た。

得られたチューブの結晶度、結晶化温度、透明性、柔軟性、耐キック性、耐鉗子性、膠着性、溶剤接着性を評価した結果を表1、2に示す。また、成形条件Cにて押出したチューブの透明性、柔軟性、耐キック性、耐鉗子性、膠着防止性、溶剤接着性を評価した結果を表3に示す。図1に、実施例1、2、4、7及び8、比較例1、2、9及び10、並びに参考例1で得られた

チューブの広角X線回折図を示す。

[0057] [表1]

表 1

		実 施 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂組成物／質量部	熱可塑性エラストマー(a)									
	a-1	60	60	60	60		50			
	a-2							60		60
	a-3								60	
	a-5					60				
	水添ブロック共重合体 *1									
	ポリプロピレン系樹脂(b)									
	b-1 (MFR=25g/10分)	40		40		40		40	40	
	b-2 (MFR=48g/10分)		40							
	b-3 (MFR=7g/10分)						50			40
	b-4 (MFR=30g/10分)				40					
	滑剤 エルカ酸アミド									0.1
成形条件		A	A	B	A	A	A	B	B	B
物性	I(14)/I(15)	2.18	2.42	2.38	2.25	2.58	1.65	2.59	1.99	1.60
	結晶度	16.9	17.7	18.1	22.4	19.1	14.1	27.0	18.9	14.0
	結晶化温度 (°C)	101.5	102.6	101.1	98.3	97.6	93.8	105.5	110.9	90.1
	透明性 (%)	88	91	87	89	86	81	86	90	88
	柔軟性(モジュラス;MPa)	20.8	17.5	21.5	22.8	22.5	36.4	14.8	17.3	16.0
	耐キンク性 (mm)	22	19	24	20	23	25	18	16	17
	耐鉋子性(秒)	3	4	3	1	1	40	1	1	1
	膠着防止性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	溶剤接着性 (N)	32	25	33	40	36	21	37	45	38

*1: ビニル化度の低い水添スチレン系熱可塑性エラストマー

[0058]

[表2]

表 2

		比較例										参考例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1
樹脂組成物／質量部	熱可塑性エラストマー(a)											
	a-1	60		60		60	85	30		60	60	40
	a-4		60									
	a-5				60							
	水添ブロッコ共重合体 *1								60			20
	ポリプロピレン系樹脂(b)											
	b-1 (MFR=25g/10分)						15	70	40			40
	b-3 (MFR=7g/10分)	40	40	40	40							
	b-4 (MFR=30g/10分)									13	13	
	b-5 (MFR=3g/10分)					40						
	軟化剤											
	パラフィン系プロセスオイル									27	25	
	滑剤											
	エルカ酸アト										1	
成形条件		A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
物性	I (14)/I (15)	1.14	1.37	1.19	1.31	1.05	1.02	4.82	4.05	0.97	1.38	1.78
	結晶度	12.2	8.7	9.3	10.4	9.0	3.8	31.2	26.8	5.1	10.7	21.4
	結晶化温度 (℃)	88.4	89.4	89.0	84.6	90.0	94.2	110.9	118.1	89.2	89.5	102.1
	透明性 (%)	84	87	89	86	88	92	75	57	91	90	83
	柔軟性(モジュラス;MPa)	16.9	21.9	19.0	19.8	17.0	6.8	110.4	48.1	8.3	5.0	26.1
	耐キック性 (mm)	21	29	23	22	23	27	58	測定不可	20	19	23
	耐鉗子性(秒)	980	410	520	84	1150	>1200	1	測定不可	>1200	810	54
	膠着防止性	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	○
	溶剤接着性 (N)	31	23	35	22	30	30	4	35	30	33	48

*1: ビニル化度の低い水添スチレン系熱可塑性エラストマー

[0059] 表 1 から、実施例 1～9 で得られた樹脂組成物よりなるチューブは、透明性、柔軟性、耐キック性、耐鉗子性、膠着防止性及び溶剤接着性のいずれにも優れることが分かる。

スチレン含有量が 10 質量%以下のスチレン系熱可塑性エラストマー（a-2、a-3）を用いた実施例 7～9 で得られた樹脂組成物よりなるチューブは、特に耐キック性に優れることが分かる。

これに対して、表 2 から、比較例 1～6 で得られた樹脂組成物よりなるチューブは、回折ピーク強度比〔I (14) / I (15)〕が 1.4 未満であるため、耐鉗子性、膠着防止性に劣ることが分かる。

比較例 7 で得られた樹脂組成物よりなるチューブは、耐キック性に劣ることが分かる。また、透明性、柔軟性、溶剤接着性にも劣る。

また、比較例 8 で得られた樹脂組成物よりなるチューブは、チューブを円形にするまでに潰れてしまい、耐キンク性を測定することができなかった。また、鉗子で挟むとチューブが変形したままになったり、一部に破れなどが生じ、耐鉗子性を測定することができなかった。このことから比較例 8 で得られたチューブは耐キンク性、耐鉗子性ともに劣り、また透明性も著しく劣っていることが分かる。

比較例 9, 10 で得られた樹脂組成物からなるチューブは、軟化剤としてパラフィン系オイルを含んでいるため、チューブ表面の膠着性が高く、また耐鉗子性も著しく劣る。

参考例 1 で得られた樹脂組成物からなるチューブは、耐キンク性、耐鉗子性、膠着防止性に優れるが、透明性、柔軟性がわずかに劣る。

[0060] [表3]

表 3

		実施例		参考例		比較例	
		10	11	2	3	11	12
樹脂組成物／質量部	熱可塑性エラストマー(a)						
	a-1			60		60	
	a-2	60					
	a-3		60				
	a-4						60
	a-5				60		
	ポリプロピレン系樹脂(b)						
	b-1 (MFR=25g/10分)	40	40	40	40		
	b-3 (MFR=7g/10分)					40	40
成形条件		C	C	C	C	C	C
物性	透明性 (%)	86	90	92	87	85	89
	耐キンク性 (mm)	18	18	27	27	26	31
	耐鉗子性(秒)	1	4	2	1	723	270
	膠着防止性	○	○	○	○	×	×
	溶剤接着性 (N)	46	38	40	39	40	54

成形条件C 175℃、20m/min

[0061] 表 3 から、実施例 10、11 で得られた樹脂組成物を、成形条件 C にて成形したチューブは、透明性、柔軟性、耐鉗子性、膠着防止性及び溶剤接着性に優れる。また特に耐キンク性に優れ、表 1 の実施例 7, 8 と比較しても同

等の耐キンク性を有していた。

これに対して、参考例 2 を表 1 の実施例 1, 3 と、参考例 3 を実施例 5 と、比較例 1 1 を比較例 1, 3 と、比較例 1 2 を比較例 2 とそれぞれ比較すると、耐キンク性が著しく低下していることが分かる。

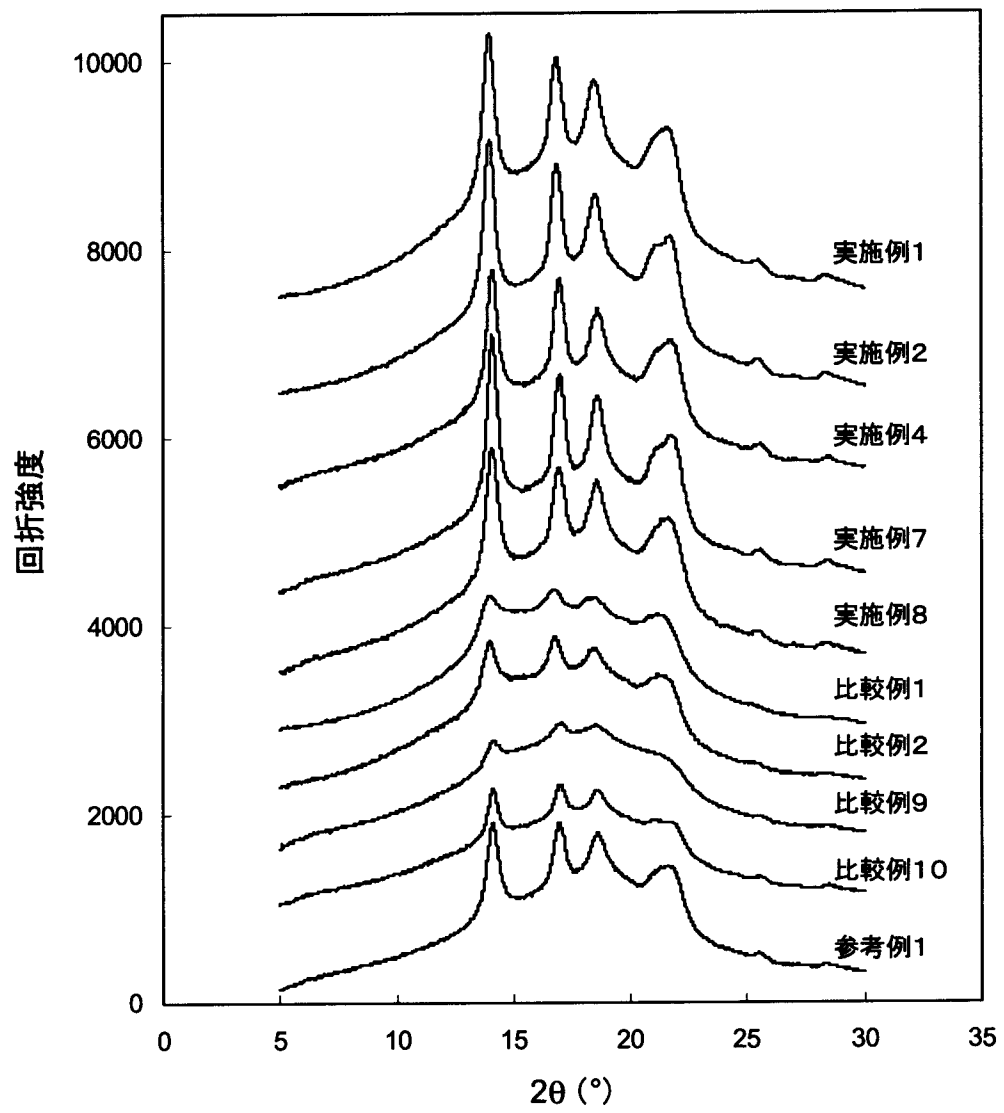
産業上の利用可能性

[0062] 本発明のチューブは、良好な透明性、柔軟性、溶剤接着性を有し、かつ優れた耐鉗子性、膠着防止性、耐キンク性を兼ね備えている。このため、本発明のチューブは、輸液、輸血、腹膜透析、カテーテル治療等の際に用いられる医療用具に好適に使用することができる。また、医療用途の他に、食品及び飲料製造の際や、自動販売機内の飲料搬送等の際に用いられる食品搬送用チューブ、家電の給排水等の際に用いられる家電部品用チューブ、自動車洗車等の際に用いられる産業用チューブ等、優れた柔軟性及び透明性が要求される分野においても広く使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] スチレン系熱可塑性エラストマー（a）及びポリプロピレン系樹脂（b）を含み、かつ軟化剤を含まない樹脂組成物を成形してなるチューブであって、
- スチレン系熱可塑性エラストマー（a）が、芳香族ビニル化合物からなる重合体ブロック（A）とイソプレン及び／又は1，3－ブタジエンからなる重合体ブロック（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、水素添加前におけるスチレン系熱可塑性エラストマー（a）の総量に対して5～40質量%、重合体ブロック（B）の水素添加率が70%以上であり、かつ重合体ブロック（B）の1，2－結合と3，4－結合の含有量が30～85モル%であり、
- ポリプロピレン系樹脂（b）に対するスチレン系熱可塑性エラストマー（a）の質量比〔（a）／（b）〕が90／10～40／60であり、
- 広角X線回折における、散乱角（ 2θ ） 15° の回折ピーク強度〔I（15）〕に対する、散乱角（ 2θ ） 14° の回折ピーク強度〔I（14）〕の比〔I（14）／I（15）〕が1.4以上であるチューブ。
- [請求項2] ポリプロピレン系樹脂（b）の温度230℃、荷重21.2Nにおけるメルトフローレートが10～50g／10分である請求項1に記載のチューブ。
- [請求項3] 重合体ブロック（A）の含有量が、水素添加前におけるスチレン系熱可塑性エラストマー（a）の総量に対して5～10質量%である請求項1又は2に記載のチューブ。
- [請求項4] 示差走査型熱量計による、冷却速度10℃／分における結晶化温度が95℃以上である請求項1～3のいずれかに記載のチューブ。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のチューブを用いてなる医療用具。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/02(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, F16L11/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L53/02, A61L29/00, C08J5/00, C08L23/10, F16L11/04

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 10-67894 A (Kuraray Co., Ltd.), 10 March 1998 (10.03.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2002-248671 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 September 2002 (03.09.2002), entire text; all drawings & US 2002/0104544 A1 & EP 1210953 A1 & EP 1336416 A2 & DE 60104075 D & DE 60109319 D & DE 60104075 T & DE 60109319 T	1-5
A	JP 4-159344 A (Terumo Corp.), 02 June 1992 (02.06.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

☒ 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
29 March, 2010 (29.03.10)

Date of mailing of the international search report
06 April, 2010 (06.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/134974 A1 (Nipro Corp.), 21 December 2006 (21.12.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 10-306181 A (Japan Polychem Corp.), 17 November 1998 (17.11.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	WO 2006/057370 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 01 June 2006 (01.06.2006), entire text; all drawings & US 2008/0215016 A1 & EP 1820521 A1 & CA 2589230 A & KR 10-2007-0086409 A & CN 101076361 A & SG 156632 A	1-5
A	JP 2002-327872 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 November 2002 (15.11.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L53/02(2006.01)i, A61L29/00(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08L23/10(2006.01)i, F16L11/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L53/02, A61L29/00, C08J5/00, C08L23/10, F16L11/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 10-67894 A（株式会社クラレ）1998.03.10, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 5
A	JP 2002-248671 A（株式会社クラレ）2002.09.03, 全文、全図 & US 2002/0104544 A1 & EP 1210953 A1 & EP 1336416 A2 & DE 60104075 D & DE 60109319 D & DE 60104075 T & DE 60109319 T	1 - 5
A	JP 4-159344 A（テルモ株式会社）1992.06.02, 全文、全図（ファミリーなし）	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

吉澤 伸幸

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 7

3 L

3 5 3 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/134974 A1 (ニプロ株式会社) 2006. 12. 21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 10-306181 A (日本ポリケム株式会社) 1998. 11. 17, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2006/057370 A1 (三井化学株式会社) 2006. 06. 01, 全文、全図 & US 2008/0215016 A1 & EP 1820521 A1 & CA 2589230 A & KR 10-2007-0086409 A & CN 101076361 A & SG 156632 A	1 - 5
A	JP 2002-327872 A (住友電気工業株式会社) 2002. 11. 15, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 5